

12

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 15 février 1985.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 34 du 22 août 1986.

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

Division demandée le 7 juin 1985 bénéficiant de la date de dépôt du 15 février 1985 de la demande initiale n° 85 02218 (art. 14 de la loi du 2 janvier 1968 modifiée).

71 Demandeur(s) : L'AIR LIQUIDE S.A. — FR.

72 Inventeur(s) : Francis Jeanne, Emmanuel Schmidt et Serge Lombard.

73 Titulaire(s) :

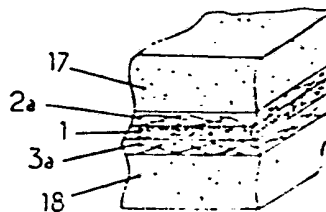
74 Mandataire(s) : Yves Plasseraud.

54 Compositions solides à base de superoxydes à conduction ionique élevée, leur procédé de préparation de matériaux à base de ces compositions.

57 Les compositions solides à base de superoxyde de l'invention comportent un matériau inerte vis-à-vis des anions  $O_2^-$  jouant le rôle de matrice à l'égard de ces anions et formant avec eux une phase unique, stable jusqu'à environ 100 °C.

Cette matrice permet la mobilité des ions  $O_2^-$  dans cette phase dans une domaine de température considéré.

Ces compositions sont utilisables comme électrolytes 1 dans une cellule électrochimique.



"Compositions solides à base de superoxydes à conduction ionique élevée, leur procédé de préparation et matériaux à base de ces compositions".

L'invention a pour objet des compositions solides à base  
5 de superoxydes présentant une conduction ionique élevée, leur procédé de fabrication, et leurs applications électrochimiques.

Elle vise, en particulier, leurs applications comme électrolytes dans des dispositifs de séparation ou d'analyse d'oxygène.

10 L'oxygène moléculaire  $O_2$  est aisément réductible à l'état d'anion en raison de son caractère très électroactif ce qui le distingue des autres constituants de l'air (azote, gaz rares) et de nombreux autres gaz.

Les stades anioniques successifs de la réduction de  $O_2$   
15 conduisent à  $O_2^-$  (ion superoxyde),  $O_2^{--}$  (ion peroxyde) ou  $O_2 H^-$  (ion hydroperoxyde) et, avec rupture de la liaison O-O, à  $2 O^{\cdot-}$  ou  $2 OH^-$  (ions oxyde et hydroxyle respectivement).

L'électrodifffusion de l'oxygène sous forme anionique a déjà été envisagée pour séparer l'oxygène d'un milieu donné.

20 D'une manière générale, une première électrode ou cathode permet de réduire l'oxygène moléculaire en un anion oxygéné qui migre à travers un électrolyte jusqu'à une seconde électrode ou anode qui l'oxyde en reformant de l'oxygène moléculaire.

Plusieurs types d'électrolytes ont été proposés pour sé-  
25 parer l'oxygène par électrodifffusion.

Les électrolytes les plus largement utilisés en phase liquide sont constitués par des solutions aqueuses de potasse et  
en phase solide par des zircons dopés par des oxydes tels que ceux d'yttrium  $Y_2O_3$ , ou de calcium CaO. Les anions oxygénés mis en  
30 jeu correspondent respectivement à l'ion hydroxyde  $OH^-$  et à l'ion oxyde  $O^{\cdot-}$ .

Dans ces deux cas, l'oxygène moléculaire subit une réduction à quatre électrons par molécule et la molécule d'oxygène est coupée.

35 Les surtensions très fortes liées à la nécessité d'activer l'ensemble des réactions chimiques et électrochimiques aux élec-

rodes entraînent une consommation énergétique très supérieure à l'énergie théorique de séparation de l'oxygène.

Par exemple, dans le cas d'un extracteur d'oxygène par électrodiffusion dans une solution de potasse, la tension à  
5 appliquer pour produire de l'oxygène sous 1 bar à partir de l'air atmosphérique et la consommation d'énergie correspondante sont d'environ 100 fois les valeurs minimales données par la thermodynamique.

Dans le cas de la zircone très peu conductrice à température  
10 ambiante, il est nécessaire de chauffer au-dessus de 600°C pour obtenir une conductivité ionique suffisante et pour activer les réactions d'électrodes. L'emploi de hautes températures entraîne par ailleurs, des problèmes de réactivité chimique en d'électrode.

15 D'autres milieux ont été envisagés mais n'ont pu être développés tels que les sels fondus à base de nitrates alcalins fonctionnant à des températures d'environ 250°C. Dans ce cas, la corrosion des électrodes et la précipitation de peroxydes ont empêché l'application de ces milieux à la production d'oxygène.  
20 De plus, dans une application en jauge de pression partielle d'oxygène, ces milieux présentent des temps de réponse de l'ordre de plusieurs heures, ce qui les rend inutilisables dans la pratique.

La séparation des gaz, et en particulier, l'extraction  
25 de l'oxygène de l'air sont des procédés généralement coûteux en énergie. Les procédés d'électrodiffusion déjà mentionnés le sont particulièrement par suite des fortes surtensions d'électrodes et aussi des quantités de courant importantes requises, soit 4 faradays pour une mole d'oxygène transportée.

30 Bien que des efforts importants pour réduire les surtensions aient été entrepris dans le domaine des électrodes à oxygène pour piles à combustible et dans celui des anodes à oxygène pour l'électrolyse de l'eau, les solutions le plus souvent proposées font appel à une électrocatalyse utilisant des composés coûteux à  
35 base de métaux précieux et/ou de molécules organiques de synthèse délicate.

Par ailleurs, les fortes intensités de courant nécessaires lorsque le transport d'une mole d'oxygène implique 4 faradays entraînent des pertes d'énergie par effet Joule à la fois dans le milieu électrolytique et dans les conducteurs.

5 L'invention apporte une solution originale aux problèmes mentionnés ci-dessus en se démarquant nettement des approches, généralement rencontrées dans la littérature, qui sont basées sur l'électrocatalyse de réactions d'oxydo-réduction impliquant 4 e<sup>-</sup> par molécule d'oxygène.

10 Les travaux effectués par la Demanderesse ont, en effet, montré qu'en utilisant des compositions de superoxydes appropriées, il est possible de ne mettre en oeuvre qu'un seul électron par molécule d'oxygène transportée, aussi bien dans les réactions d'oxydo-réduction aux électrodes que dans le transport  
15 ionique dans l'électrolyte.

L'invention a donc pour but de fournir de nouvelles compositions de superoxydes à conduction par O<sub>2</sub><sup>-</sup> élevée.

Elle vise également à fournir un procédé de préparation de ces compositions de mise en oeuvre aisée.

20 L'invention a également pour but de fournir des électrolytes à base de compositions de superoxydes assurant la stabilité et la mobilité des ions O<sub>2</sub><sup>-</sup>, ainsi que des dispositifs électrochimiques renfermant de tels électrolytes, utilisables notamment pour la séparation de l'oxygène de l'air et la production d'oxygène.  
25

Les compositions solides à base de superoxydes de l'invention sont caractérisées en ce qu'elles comprennent un matériau inerte vis-à-vis des anions superoxydes O<sub>2</sub><sup>-</sup> jouant le rôle de matrice à l'égard de ces anions, et formant avec eux, une phase unique, stable, jusqu'à une température de dépassant pas 100°C  
30 environ, la matrice permettant la mobilité des ions O<sub>2</sub><sup>-</sup> dans cette phase, dans ce domaine de température.

Par matériau inerte vis-à-vis des anions O<sub>2</sub><sup>-</sup> on entend un matériau essentiellement aprotique et ne comportant pas de groupes  
35 susceptibles de réagir de façon irréversible avec O<sub>2</sub><sup>-</sup> même dans des conditions aprotiques, à savoir essentiellement : des

groupes oxydants, des acides de Lewis, des centres électrophiles ou électrodéficients et des systèmes pouvant conduire à une élimination en milieu basique.

L'étude de ces compositions montre qu'elles possèdent des propriétés de conductivités ioniques élevée, ce qui les rend particulièrement avantageuses comme matériaux pour l'élaboration d'électrolytes.

Elles présentent, en outre, l'avantage d'assurer une stabilité et une mobilité satisfaisantes des ions  $O_2^-$  à des températures modérées, en particulier, à des températures de l'ordre de l'ambiante à 100°C environ.

La matrice, selon un mode préféré de réalisation des compositions de l'invention est à base d'un matériau macromoléculaire.

De préférence, le matériau macromoléculaire est à base d'un matériau polymère homo ou copolymère le cas échéant réticulé

Ce matériau polymère, capable d'assurer aux ions  $O_2^-$  une mobilité satisfaisante pour une utilisation en électrochimie, est plus spécialement constitué par un matériau au moins partiellement amorphe aux températures de mise en oeuvre.

Il est en outre préférable de choisir un matériau polymère ayant la constante diélectrique la plus élevée possible.

Avantageusement, la température de transition vitreuse  $T_g$  de la phase formée par la matrice polymère contenant les anions  $O_2^-$  est relativement basse, inférieure à 50°C environ.

Plus particulièrement, cette  $T_g$  est inférieure de 50°C environ à la température de fonctionnement.

Ce matériau polymère peut être formé d'un seul type de polymère ou de copolymère. Le polymère ou le copolymère peut être neutre, un sel de superoxyde étant dissous dans la matrice polymérique. En variante, il comprend des sites chargés, plus spécialement, une majorité de sites cationiques,  $O_2^-$  constituant l'un des contre-ions.

Selon une variante, plus particulièrement lorsqu'on souhaite rendre un polymère de base plus amorphe et/ou lorsqu'on souhaite abaisser la température  $T_g$  de la composition, le matériau

polymère est formé d'un mélange de polymères et/ou de copolymères.

Les copolymères sont des copolymères blocs ou séquencés (dans lesquels l'enchaînement des motifs est régulier) ou encore des copolymères statistiques (dans lesquels l'enchaînement des motifs est effectué au hasard, ce qui s'oppose à la cristallisation des chaînes).

On notera que chaque composant du mélange ou copolymère peut être choisi avantageusement en vue d'améliorer une propriété donnée, par exemple, le caractère amorphe, la conductivité, la constante diélectrique, le caractère hydrophobe, la tenue de température, les propriétés filmogènes, le contact avec un matériau voisin.

Des copolymères de ce type comprennent des produits de type POP-POE-POP, en particulier, ceux commercialisés sous la marque PLURACOL, dont chaque segment possède une masse molaire d'environ 3000.

Le terme général de matériau polymère recouvre aussi bien les polymères mis en oeuvre seuls que les mélanges.

Un premier groupe de polymères préférés comprend des polyoxydes d'alcoylène.

Parmi les polyoxydes d'alcoylène, le polyoxyde de propylène (POP), formé de motifs répétitifs de formule 
$$-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{O}-$$

convient particulièrement.

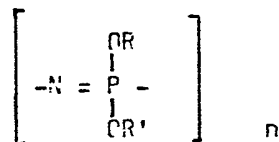
D'une manière générale, la masse molaire du POP mis en oeuvre est avantageusement de l'ordre de 50 000 à 100 000.

Le polyoxyde d'éthylène (POE) dont les motifs constitutifs répondent à la formule  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$  constitue également un polymère approprié compte-tenu de ses bonnes propriétés de solvation et de la valeur élevée de sa constante diélectrique ( $\epsilon = 4,5$ ). Sa température de transition vitreuse varie d'environ  $-80$  à  $-16^\circ\text{C}$  en fonction de la masse moléculaire.

Etant donné que la solubilité du POE dans les solvants organiques diminue fortement lorsqu'on dépasse une masse moléculaire de  $10^6$ , on opère avantageusement avec des POE de masse moléculaire inférieure, avantageusement de l'ordre de 600 000.

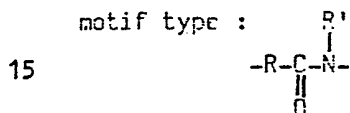
Un deuxième groupe comprend des polyphosphazènes, plus spécialement des polyphosphazènes substitués par des groupements éther.

Il s'agit plus spécialement de produits comprenant des motifs du type :



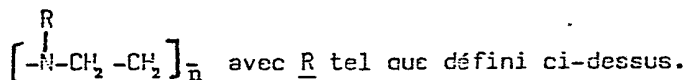
dans lequel R et R' représentent des chaînes hydrocarbonées saturées, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes de préférence O et N, éventuellement associées à des groupes aromatiques, et n est le nombre de motifs dans le polymère.

Un troisième groupe comprend les polyamides à base de motif type :



dans lesquels P et R' sont tels que définis ci-dessus.

Dans un quatrième groupe, le polymère utilisé pour l'élaboration de la matrice est un polyalcoylèneimine, plus spécialement un polyéthylèneimine substitué comprenant des motifs du type



Les polymères de ces différents types sont substitués, le cas échéant, étant entendu que les substitutions conservent le caractère aprotique et inerte, vis-à-vis de  $\text{O}_2^-$ , de la matrice.

Des polymères substitués avantageux comprennent des chaînes perfluoroalcoyle.

Selon une autre disposition de l'invention, ces polymères comportent des sites greffés chargés ou non, permettant la solvatisation transitoire de  $\text{O}_2^-$ . Les sites greffés jouant le rôle de sites-relais sont mobiles et situés en bout de chaînes latérales, à plusieurs maillons de distance du squelette carboné du polymère de base. Le site greffé peut être constitué par un motif des polymères considérés ci-dessus.

De préférence, il s'agit de greffons constitués par des

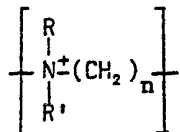
groupe pyridyle.

D'autres greffons sont du type sulfonamide  $- \text{S} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N}-\text{R}' \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ , avec R et

5 R' tels que définis ci-dessus.

Un autre groupe encore de polymères comprend une résine contenant des anions échangeables par  $\text{O}_2^-$ .

Des résines préférées comprennent des anions durs (petits, de fortes densité de charge) telles que des résines ammonium quaternaire préalablement déshydratées, formées de motifs



15 sous forme chlorure (ou encore hydroxyde) capables d'échanger les anions  $\text{Cl}^-$  (ou  $\text{OH}^-$ ) par  $\text{O}_2^-$ .

Selon une disposition avantageuse de l'invention, le matériau polymère comprend, en outre, au moins un additif capable, notamment d'augmenter sa constante diélectrique  $\epsilon$  et/ou son caractère amorphe ou, le cas échéant, de le rendre au moins partiellement amorphe lorsqu'il s'agit d'un polymère de base cristallin ou partiellement cristallin, et/ou encore de favoriser la compatibilité des constituants de la composition.

Des composés convenant à cet effet comprennent des polymères, plus spécialement du type de ceux définis ci-dessus, des agents plastifiants ou encore des sels, de préférence de faible énergie réticulaire.

Comme plastifiants, on citera les plastifiants polaires tels que les composés cyanés. Les travaux effectués montrent qu'un composé qui porte des groupes cyanés du type 2,4,6-triméthoxybenzonnitrile convient particulièrement.

En variante, la constante diélectrique est augmentée par mise en oeuvre de matériaux polymères comportant des groupements polaires portés par des chaînes latérales orientables. Des groupes de ce type comprennent les groupes perfluorométhylés.

35 Lorsque le matériau polymère comprend plusieurs polymères ou copolymères, on observe que certains superoxydes permettent

d'augmenter la compatibilité des polymères. Cet effet favorable est observé par exemple avec le superoxyde de tétrabutylammonium quaternaire.

Des additifs ioniques appropriés, notamment pour augmenter  
 5  $\epsilon$  et/ou la compatibilité du ou des polymères et/ou copolymères entre eux et/ou, le cas échéant, avec le sel de superoxyde, comprennent des sels de type  $A^-NR_n^+$  dans lequel :

$-A^-$  est un anion tel que  $ClO_4^-$ ,  $B(C_6H_5)_4^-$ ,  $C_nF_{2n+1}SO_3^-$

et

10  $-R$  représente une chaîne hydrocarbonée saturée, pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, de préférence O et N et  $n'$  est un entier de 1 à 10 environ.

Comme additifs neutres, on citera des composés comportant en particulier un noyau pyridine tel que la 2,2'-bipyridine.

15 Dans le cas où la tenue mécanique du polymère doit être renforcée, le matériau polymère défini ci-dessus se présente sous forme réticulée ou encore sous forme tramée comportant, notamment, un trame formée à partir d'un autre polymère ou copolymère inerte vis-à-vis des ions  $O_2^-$ .

20 Selon un autre mode préféré de réalisation, la phase contenant les ions  $O_2^-$  est un liquide, éventuellement gélifié, supporté par un matériau solide autorisant la percolation des ions  $O_2^-$ , c'est-à-dire la migration continue des ions  $O_2^-$  d'une région à l'autre du matériau.

25 Des matériaux solides préférés présentent une bonne tenue mécanique et comprennent des supports, de préférence minces, par exemple à base de verre ou de céramique, tels que fibres de verre agglomérées, verre fritté ou verre poreux, ou à base de polymère mouillable, poreux ou gonflable par une solution  
 30 d'imprégnation, ce polymère étant inerte vis-à-vis des constituants de la solution.

Le liquide d'imprégnation peut être un sel de superoxyde seul ou en solution concentrée dans un solvant compatible.

35 Ces matériaux imprégnés présentent, notamment, l'avantage d'une bonne tenue mécanique, d'une forte concentration de porteurs (ions  $O_2^-$ ) dans le support et d'une grande mobilité de ces por-

teurs. On évite le problème d'évaporation du solvant lorsque le solvant est à faible tension de vapeur ou gélifié.

Comme indiqué ci-dessus, la matrice forme avec le superoxyde une phase unique stable aux températures considérées.

5 On notera que le terme "superoxyde" employé seul dans la description et les revendications désigne le sel  $C^+ O_2^-$  formé avec des cations  $C^+$  minéraux ou organiques.

Selon un mode préféré de réalisation de l'invention, les cations  $C^+$  représentent des cations minéraux.

10 Des superoxydes minéraux appropriés comprennent les superoxydes des métaux monovalents, plus spécialement des métaux alcalins tels que  $NaO_2$ ,  $KO_2$ ,  $RbO_2$  et  $CsO_2$ . D'autres superoxydes comprennent des superoxydes de métaux de transition sous forme de complexes.

15 Selon un autre mode de réalisation, particulièrement préféré en raison des propriétés de compatibilité élevée des superoxydes avec les matériaux polymères de la matrice, les cations  $C^+$  représentent un ou plusieurs cations organiques. Des superoxydes de cations organiques spécialement préférés pour la  
20 mise en oeuvre de l'invention comprennent des superoxydes d'ammonium quaternaire utilisés seuls ou en mélange.

Parmi les produits de ce type, on citera les superoxydes de tétraalcoylammonium quaternaire  $NR_4^+ O_2^-$  dans lesquels  $R$  représente un radical alcoyle de préférence de 1 à 10 atomes de  
25 carbone environ.

Des superoxydes de ce type comprennent le superoxyde de tétraméthylammonium quaternaire  $TMAO_2$ , le superoxyde de tétrabutylammonium quaternaire  $TBAO_2$  et le superoxyde de tétrahexylammonium quaternaire  $THAO_2$ .

30 Le superoxyde  $TMAO_2$  s'avère particulièrement avantageux en raison de sa grande stabilité (il fond vers  $97^\circ C$  et se décompose à une température légèrement supérieure) et de sa solubilité élevée dans plusieurs solvants organiques (environ 0.05M dans l'acétonitrile).

35 Dans une variante, les groupes alcoyle des cations tétraalcoylammonium des superoxydes mis en oeuvre sont remplacés

par des groupes éther compatibles avec le ou les polymères de base. Il s'agit, par exemple, de groupes de structures

-  $\left[ \left( \text{CH}_2 \right)_2 - \text{O} \right]_n \text{Cl}_2$  dans laquelle  $n$  est un entier, de préférence de 1 à 5 environ.

5            Selon une autre variante, les superoxydes utilisés pour l'ensemencement sont solvatés par le ou les solvants mis en oeuvre pour leur préparation, le plus généralement la pyridine.

            Cette solvatation conduit avantageusement à un effet favorable sur la stabilité du système.

10           Les compositions de l'invention sont préparées par incorporation d'anions  $\text{O}_2^-$  dans une matrice telle que définie ci-dessus. Cette opération d'incorporation correspond à un ensemencement de la matrice en ions  $\text{O}_2^-$ .

            Selon une variante de réalisation, on effectue l'incorporation par voie chimique en présence d'un solvant dans lequel la matrice et le superoxyde sont solubles ou peuvent être rendus solubles à l'aide d'additifs.

            Le solvant mis en oeuvre est un solvant aprotique tel que la pyridine, le benzène ou le toluène.

20           Lorsque le sel de superoxyde est un sel minéral, pour faciliter la solubilisation du sel et/ou augmenter la taille des cations afin de diminuer le puits de potentiel qu'ils constituent pour les anions, on utilise selon les techniques classiques un agent complexant des cations alcalins tel qu'un éther couronne ou un cryptand.

            Selon une autre variante de réalisation, l'ensemencement en  $\text{O}_2^-$  est effectué par voie électrochimique par réduction cathodique d'oxygène moléculaire selon la méthode décrite dans le brevet US 3 102 140 au nom de Callery Chemical Cy.

30           Pour préparer les dérivés de superoxydes sous forme de membrane, on procède à l'évaporation du ou des solvants d'un mélange constitué d'une part d'une solution du matériau constituant la matrice et d'autre part d'une solution de sel de superoxyde, ces solutions étant dégazées.

35           L'évaporation est réalisée, de préférence, sous courant de gaz sec tel que l'azote et à température contrôlée. On utilise

un support plan en un matériau inerte vis-à-vis des réactifs mis en oeuvre, par exemple, du polytétrafluoroéthylène (PTFE). Après évaporation du ou des solvants les membranes formées sont séchées.

Selon une disposition avantageuse de l'invention, qui  
5 permet d'augmenter la conductivité, la membrane est soumise à au moins une opération de recuit, de préférence à une température légèrement inférieure à la température de fusion du matériau de la matrice ensemencée, dans la mesure où le superoxyde n'est pas dégradé à cette température.

10 Pour améliorer la tenue mécanique du matériau polymère, on effectue un tramage du polymère de base à l'aide d'un autre polymère ou d'un copolymère selon les techniques classiques.

On peut également réticuler le matériau avant, ou, le cas échéant, après incorporation du superoxyde, notamment par  
15 irradiation ou par photoréticulation UV.

Les superoxydes de tétraalcoylammonium quaternaire  $NR_4^+ O_2^-$  peuvent être préparés de manière classique par électrolyse d'un halogénure de tétraalcoylammonium  $NR_4^+ X^-$  dans lequel R est tel que défini ci-dessus et X<sup>-</sup> représente un ion halogénure et réduction de l'oxygène ou, selon une autre variante, par une réaction solide-solide suivie d'une extraction, comme décrit dans Inorg.  
20 Chem. 1964, 3, 12, 1798-9, et 1983, 22, 18, 2577-83.

Les superoxydes  $NR_4^+ O_2^-$  peuvent être préparés par une réaction de métathèse entre un halogénure de tétraalcoylammonium et  $C^+ O_2^-$ ,  $C^+$  étant un cation minéral tel que défini ci-dessus.  
25 Cette métathèse peut, en effet, être effectuée comme réaction solide-solide, selon le brevet US ci-dessus, suivie d'une extraction de  $NR_4^+ O_2^-$  dans  $NH_3$  liquide.

Conformément à une disposition originale de l'invention,  
30 la réaction de métathèse est réalisée dans un solvant organique tel que le benzène, le toluène, le cas échéant, le diméthylsulfoxyde DMSO, et de préférence, dans la pyridine.

L'étude électrochimique des compositions à base de superoxyde ci-dessus a permis de mettre en évidence leurs propriétés  
35 de conduction anionique élevée et ce, de manière avantageuse,

dans une gamme de température allant de l'ambiante à 100°C environ.

Ces compositions permettent plus spécialement la diffusion de l'oxygène sous forme  $O_2^-$  tout en constituant une barrière  
5 imperméable aux autres gaz non ionisables dans les mêmes conditions que  $O_2^-$ .

L'invention vise donc de nouveaux matériaux électrolytiques à base de compositions de superoxydes telles que définies ci-dessus.

10 On notera que les constituants du matériau électrolytique présentent une bonne stabilité chimique vis-à-vis de  $O_2^-$  mais également vis-à-vis des espèces chimiques éventuellement produites par les réactions de  $O_2^-$  avec les impuretés du matériau, en particulier vis-à-vis des espèces peroxydées (peroxydes, hydroperoxydes, peroxydates) issues de la dismutation des superoxydes.  
15 La présence de tout élément favorisant ou catalysant la dismutation des superoxydes doit donc être évitée.

Le matériau électrolytique peut être, en outre, conducteur cationique dans la mesure où les cations ne sont pas trop  
20 encombrants et où leur diffusion ne limite pas la conductivité anionique.

Selon une autre disposition de l'invention, ce matériau électrolytique est rendu conducteur électronique par exemple par incorporation de particules conductrices électroniques telles  
25 que les particules de carbone ou de magnétite  $Fe_3O_4$ . Ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir être utilisés dans des dispositifs mettant en jeu une différence de pression partielle d'oxygène au lieu d'une différence de potentiel électrique.

Cette conductivité électronique n'est cependant pas souhaitable lorsqu'on utilise un générateur électrique dans le circuit,  
30 ou lorsqu'on cherche à générer une tension électrique car elle conduirait à une perte d'énergie ou à une auto-décharge.

En mettant à profit les propriétés filmogènes des matériaux de matrice, les électrolytes de l'invention sont avantageusement préparés sous forme de membranes, ce qui permet de disposer  
35 de grandes surfaces.

Des membranes préférées présentent des épaisseurs inférieures à 500  $\mu$ , en particulier de l'ordre de 10 à 500  $\mu$ , avantageusement d'environ 30 à 100  $\mu$ .

Des matériaux de matrice particulièrement avantageux pour l'élaboration de membranes transparentes homogènes comprennent un matériau polymère, en particulier, un polyoxyde d'alcoylène tel que défini ci-dessus.

Des membranes électrolytiques de conductivité élevée comprennent un copolymère, plus spécialement un copolymère statistique avec ces unités OE et OP.

Le pourcentage des motifs OP est avantageusement d'au moins environ 5 %, de préférence, d'environ 40 % dans le copolymère dont le poids moléculaire est plus spécialement de l'ordre de 5000 à 500 000.

D'autres membranes comprennent un mélange de polymères et d'un ou plusieurs additifs.

Des proportions pondérales préférées des constituants de la membrane, mélange de polymères/additifs/superoxydes, sont d'environ 6/1/2.

Des membranes avantageuses de ce type sont à base de POE et comprennent un autre polymère tel que POP, de préférence selon un rapport de 4/2 environ.

Comme composition, on citera {POE/POP/additif tel que THAP/sel de superoxyde tel que TBAO<sub>2</sub>} selon les proportions pondérales d'environ {3à5/2/1/2} ou encore, {POE/POP/additif tel que THAP/superoxyde tel que KO<sub>2</sub>/agent complexant tel que l'éther couronne 18-crown-6} selon les proportions d'environ {3à5/2/1/0.4/C.4}

L'invention vise également des dispositifs ou cellules électrochimiques de transport sélectif d'oxygène mettant en jeu, comme transporteurs d'oxygène et de courant, des ions O<sub>2</sub><sup>-</sup> se déplaçant au sein d'un matériau électrolytique tel que défini ci-dessus.

Des cellules préférées sont caractérisées en ce qu'elles comportent le matériau électrolytique, avantageusement sous forme de membrane, confiné entre deux électrodes coextensives face

contre face avec ledit film, ces électrodes étant constituées d'un matériau conducteur perméable aux gaz, poreux, inerte vis-à-vis du matériau électrolytique à température inférieure à 100°C et inoxydable au moins pour ce qui concerne l'anode.

5 Les matériaux des deux électrodes sont identiques ou différents.

La chaîne électrolytique élaborée à partir des électrolytes de l'invention répond à la séquence suivante : (milieu 1) cathode/électrolyte/anode (milieu 2).

10 L'oxygène moléculaire du milieu 1 est réduit à la cathode à l'état d'anion  $O_2^-$  par une réaction monoélectronique  $O_2 + e^- \rightleftharpoons O_2^-$  quasi-réversible en l'absence de protons dans le milieu.

L'ion  $O_2^-$  diffuse dans l'électrolyte et va se décharger à l'anode selon une réaction également monoélectronique, quasi-réversible, correspondant à l'équation :  $O_2^- \rightleftharpoons e^- + O_2$ .

L'oxygène peut se combiner au métal ou matériau de l'anode si ce dernier est oxydable, ou se dégager sous forme gazeuse dans le cas contraire.

20 On remarquera avec intérêt que la réaction globale correspond au transfert d'une molécule d'oxygène pour chaque électron mis en circuit alors que quatre électrons étaient nécessaires dans la technique antérieure.

25 En outre, on notera qu'il ne se produit à aucun moment de coupure de la liaison oxygène-oxygène, l'ion superoxyde étant un ion moléculaire.

30 La mise en oeuvre de processus réversibles, tant à la cathode qu'à l'anode, permet de réduire l'énergie d'activation à apporter au système soit sous forme électrique ou sous forme thermique (gain en coût énergétique de fonctionnement), soit par des moyens catalytiques (gain en investissement).

35 D'une manière générale, il est ainsi possible de diminuer de manière notable les surtensions aux électrodes, d'abaisser les températures de fonctionnement et de simplifier, dans les dispositifs électrochimiques utilisés, la technologie des élec-

trodes qui n'auront pas à assurer une électrocatalyse particulièrement délicate dans le cas des ions  $\text{OH}^-$ .

Les matériaux d'électrode sont spécialement choisis parmi les matériaux capables d'accélérer la réaction redox  $\text{O}_2^-$  (adsorbé)  
5  $+ e^- \rightleftharpoons \text{O}_2^-$  et n'entraînant pas de chimisorption dissociative de la molécule d'oxygène.

Des matériaux appropriés comprennent des matériaux perméables aux gaz à base de carbone, par exemple de carbone vitreux ou de graphite, éventuellement soutenus mécaniquement par une  
10 trame conductrice ou non, par exemple un tissu de polypropylène.

Le carbone peut être incorporé sous forme de particules et/ou de fibres dispersées dans un matériau polymère.

La matériau conducteur à base de carbone peut être également formé d'une nappe éventuellement tissée, un feutre ou un  
15 papier de carbone.

D'autres matériaux appropriés comprennent un métal peu oxydable sous une forme dispersée dans un matériau polymère ou sous forme de nappe éventuellement tissée.

Pour la cathode, le métal peut être formé d'acier recouvert d'un dépôt par exemple de platine ou de nickel.  
20

Selon une variante de réalisation, les électrodes sont formées d'une combinaison de matériaux.

Un type de combinaison comprend une trame d'un polymère, dotée de propriétés de résistance élevée, supportant un film  
25 très mince de polymère conducteur électronique lui-même chargé de poudre de carbone vitreux ou d'un autre produit assurant un bon transfert électronique.

Selon un autre type de combinaison, les électrodes sont formées d'un ou de plusieurs matériaux leur conférant des propriétés de conduction à la fois électronique et ionique vis-à-vis  
30 de  $\text{O}_2^-$ .

Selon une autre variante, le dispositif électrochimique comprend interposé entre l'électrode et l'électrolyte un film  
d'un conducteur mixte, électronique et ionique, dans lequel  $\text{O}_2$   
35 est soluble, ce qui permet d'effectuer la réduction de  $\text{O}_2$  dans

un grand volume et non pas seulement à la surface électrode-électrolyte.

Selon encore une autre variante, les électrodes sont formées d'un système asymétrique, le côté cathodique favorisant l'écoulement de gaz pour limiter la polarisation de la phase gazeuse et restreindre les réactions d'électrode à la réduction de  $O_2$  à un seul électron, et le côté anodique favorisant l'oxydation de  $O_2^-$  et le départ de l'oxygène gazeux.

Des performances satisfaisantes à l'échelle industrielle sont obtenues à l'aide de dispositifs à grande surface de membranes et de compacité élevée.

Selon un procédé avantageux de mise en oeuvre, ces dispositifs se présentent sous forme de petits modules de quelques dizaines à quelques centaines de  $m^2$  chacun.

Il s'agit notamment de modules cylindriques où la membrane est enroulée en spirale, du type de ceux utilisés en perméation gazeuse classique. Dans ces cylindres, les couches enroulées se succèdent avantageusement comme suit : cathode/membrane/anode/membrane /cathode... Les cathodes d'une part, les anodes d'autre part sont perméables aux gaz et dépassent chacune d'un côté du cylindre dans la direction axiale de façon à être reliées aux amenées de courant. La circulation des gaz s'effectue selon le mode dit à courants croisés à l'intérieur des électrodes poreuses, l'oxygène étant collecté dans l'axe du cylindre.

Un autre type de module approprié comprend la mise en forme des membranes dans les boîtiers avec constitution de "sandwiches" cathode/membrane/anode, pliés en accordéon dans le boîtier constitué par exemple par des faces de matériau isolant étanches aux gaz et des faces conductrices distribuant courant et gaz.

Les modules sont groupés en série, en parallèle ou en séries parallèles.

Selon encore un autre aspect, l'invention vise un procédé de transfert sélectif d'oxygène d'un premier milieu à un second milieu selon lequel on met en oeuvre la réduction électrochimique d'oxygène conduisant à la formation transitoire d'ions  $O_2^-$ , la diffusion sous forme  $O_2^-$  dans un matériau électrolytique tel que

défini ci-dessus, qui constitue par ailleurs une barrière pratiquement complètement imperméable aux autres gaz, et l'oxydation en oxygène des ions  $O_2^-$ .

Dans un mode préféré de réalisation de ce procédé, on impose une différence de potentiel, à l'aide d'un générateur électrique extérieur aux bornes des électrodes d'une cellule telle que définie ci-dessus, séparant les milieux évoqués plus haut.

L'électrode E1 utilisée comme cathode est adjacente au premier milieu et celle utilisée comme anode E2 est adjacente au second milieu.

Dans ces conditions, l'oxygène du milieu 1 est consommé au niveau de l'électrode E1 : une réaction électrochimique de réduction le transforme en ions  $O_2^-$  qui migrent jusqu'à l'électrode E2 où se produit une réaction électrochimique inverse de la précédente (oxydation de l'anion en oxygène qui se dégage dans le milieu 2).

Le bilan de cette chaîne de processus est un transfert d'oxygène du milieu 1 au milieu 2, obtenu au prix d'une consommation d'énergie électrique.

On notera qu'il est aussi possible par ce processus de comprimer de l'oxygène dans le compartiment anodique.

Selon un autre mode de réalisation, on assure le transfert sélectif d'oxygène d'un premier milieu gazeux à une pression partielle d'oxygène dite élevée dans un second milieu à pression partielle d'oxygène plus faible, en maintenant une différence de pression partielle entre les milieux considérés séparés par une cellule électrochimique, telle que définie ci-dessus. Cette différence de pression partielle fournit une tension électrique E aux bornes des électrodes.

Cette tension peut être utilisée comme générateur électrique : pile de concentration fonctionnant entre deux pressions partielles d'oxygène imposées P1 et P2, ou pile à combustible dans le cas où l'oxygène produit à l'électrode E2 est consommé par une réaction chimique irréversible.

La tension qui apparaît entre cathode et anode lorsqu'il existe une différence de pression partielle d'oxygène entre les

deux milieux gazeux peut être utilisée pour faire une jauge à oxygène fonctionnant à température ambiante. Dans ce cas, la pression partielle d'oxygène de l'un des milieux sert de référence. La loi de Nernst donne la valeur de la tension mesurée (sans débit de courant)

$$E = \frac{RT}{F} \log_e \frac{P_1}{P_2}$$

le nombre d'électrons impliqués dans la chaîne électrochimique étant ici de 1, R étant la constante des gaz parfaits, F la valeur du faraday et T la température absolue. Il faut remarquer que la tension E délivrée par ce type de jauge est 4 fois plus élevée que celle fournie par les jauges utilisant un électrolyte conducteur par ions OH<sup>-</sup> ou O<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Dans un mode particulier d'utilisation, lorsqu'il existe une différence de pression partielle d'oxygène entre deux milieux gazeux séparés par la cellule électrochimique décrite ci-dessus, on relie les deux électrodes par un circuit extérieur passif comportant un conducteur de faible résistance électrique et un interrupteur. Un tel dispositif permet de contrôler (à savoir de réguler ou d'interrompre) le flux d'oxygène qui passe du milieu 1 comportant la plus forte pression partielle d'oxygène vers le milieu 2. Lorsque l'interrupteur est en position fermée, la cellule est court-circuitée et l'oxygène est transféré du milieu 1 au milieu 2 en migrant sous forme de superoxyde, les électrons mis en jeu aux électrodes circulant dans le conducteur extérieur. Lorsque l'interrupteur est en position ouverte, une tension apparaît aux électrodes, mais les électrons ne pouvant circuler dans le circuit extérieur, le flux d'oxygène entre le milieu 1 et 2 est interrompu (il est en fait limité au flux de perméation de l'oxygène moléculaire neutre à travers la membrane d'électrolyte).

Le contrôle "tout ou rien" ainsi réalisé peut être affiné par l'introduction d'une résistance variable en série dans le circuit extérieur : la mesure du courant permet de contrôler de façon très précise le flux d'oxygène que l'on transfère du milieu 1 au milieu 2.

Il est clair que ce schéma très simple peut conduire à un véritable système asservi permettant par exemple de stabiliser ou de programmer la pression partielle d'oxygène d'un des deux milieux.

5 Selon encore un autre variante, si le milieu électrolytique autorise non seulement la diffusion de l'oxygène sous forme anionique mais aussi le transport d'électrons, le système peut alors fonctionner en membrane "semi-perméable" sélective pour l'oxygène. Le terme semi-perméable n'est pas pris ici dans  
10 l'acception classique de la perméation : la sélectivité de la membrane pour l'oxygène n'est pas due à une diffusion préférentielle de l'oxygène moléculaire neutre dissous mais à la présence et à la mobilité des anions oxygénés et des électrons.

Le principe général de fonctionnement est le suivant :  
15 la conductivité électronique conduit à un court-circuit partiel de la membrane. Ce court-circuit donne lieu, sous l'action d'une différence de pression partielle d'oxygène entre les deux faces de la membrane à des courants électroniques et ioniques qui s'annulent mutuellement mais dont le bilan est un transfert  
20 d'oxygène d'un côté à l'autre de la membrane. Le flux de semi-perméabilité augmente avec la température. La conduction électronique au sein même du matériau présente l'avantage, par rapport au cas où les électrons reviennent par un circuit extérieur, de répartir uniformément le courant dans la membrane.

25 Plus précisément, s'il existe une différence de pression partielle d'oxygène entre les deux faces de la membrane, l'oxygène peut être réduit en anion oxygéné au contact de la membrane du côté haute pression, puis migrer à travers la membrane par diffusion avant d'être oxydé en oxygène du côté basse pression. Les  
30 électrons libérés du côté basse pression peuvent alors migrer vers le côté haute pression par diffusion à travers le milieu électrolytique à conduction mixte (ionique et électronique).

La sélectivité du transfert d'oxygène assurée par les dispositifs de l'invention les rend particulièrement appropriés  
35 pour des applications concernant la séparation d'oxygène.

De telles applications comprennent la production d'oxygène

par concentration à partir de l'air, notamment d'air sec, de préférence de faible teneur en gaz acides tels que  $CO_2$ ,  $SO_2$  ou  $SH_2$ , pour l'industrie ou dans le domaine médical, la purification de gaz contenant de l'oxygène, l'introduction de quantités contrôlées d'oxygène dans un gaz, l'analyse de milieux gazeux.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention sont rapportés dans les exemples qui suivent et en se référant aux figures.

La figure 1b représente le grossissement d'une partie de la cellule d'un dispositif selon l'invention représenté sur la figure 1a.

La figure 2b représente un pli de l'élément modulaire de la figure 2a du type sandwich.

La figure 3 représente ce même module en coupe.

EXEMPLE 1 : Préparation d'une composition de superoxyde à base de POE-PPO/TBAC<sub>2</sub> sous forme d'une membrane

On procède à l'élaboration d'une solution 1 de polymère et d'une solution 2 de superoxyde de tétra-n-butylammonium, en opérant comme suit :

Solution 1

On dissout 4g de POE de masse moléculaire 600 000 (Aldrich), 2g de PPO (Hercules Co, sous le nom de Parel 58) et 1g de perchlorate de tétra-n-hexylammonium (Alfa Ventron) dans une quantité suffisante de pyridine (Prolabo) pour faire 100 ml de solution. On agite fortement cette solution pendant environ 15 heures.

Solution 2

On mélange 1g de fluorure de tétra-n-butylammonium (TBAF) trihydraté (Fluka) avec 2,5g de superoxyde de potassium (pureté 96,5 %) (Alfa Ventron) dans une quantité suffisante de pyridine (Prolabo) pour faire 15 ml de solution. On laisse la réaction de métathèse se faire sous agitation pendant 10 à 30 minutes. On centrifuge, on récupère la partie liquide. On reprend ensuite le solide par 15 ml de pyridine. On centrifuge et on récupère la partie liquide. La solution obtenue en réunissant les deux fractions liquides, soit 30 ml en tout, contient environ 0,6g de superoxyde de tétra-n-butylammonium.

On mélange la solution 2 avec 30 ml de la solution 1 en agitant pendant 10 à 30 minutes. On fait le vide au-dessus de la solution (environ 20 mm Hg) pour évaporer environ 50 % du solvant. On peut chauffer jusqu'à 35°C maximum pour accélérer l'évaporation.

On obtient environ 30 ml de solution jaune, visqueuse, que l'on verse dans un godet de polytétrafluoroéthylène à fond plat. On évapore le solvant dans un courant d'azote sec pendant une durée de 12 à 15 heures.

On retourne la membrane et on continue l'évaporation pendant au moins 3 heures.

On obtient ainsi un film sous forme d'une membrane homogène jaune très pâle qui contient POE/POP/THAP/TBAO<sub>2</sub> selon les

parties en poids suivantes : 4/2/1/2. La conductivité de cette membrane à 20°C est de  $4 \times 10^{-7} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  et à 50°C de  $5 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Cette membrane se prête très bien au laminage entre deux rouleaux de polytétrafluoréthylène jusqu'à des épaisseurs de l'ordre de 20 microns.

EXEMPLE 2 : Variante de préparation de la solution 2 :

On ajoute 4g de TBAF trihydraté dans 300 ml de toluène et on distille azéotropiquement à la pression ordinaire environ trois- quarts du toluène. On refroidit la solution et on ajoute  $\text{KO}_2$ . On agite le mélange pendant environ 8 h puis on filtre sous azote pour retirer les produits solides. On ajoute au filtrat un volume identique de cyclohexane sec. Un trouble apparaît. On refroidit à -20°C pour faire cristalliser le produit qui se forme.

EXEMPLE 3 : Film à base de POP/TBAO<sub>2</sub>

On procède comme dans l'exemple 1, en soumettant une solution de POP (3 parties en poids) et une solution de TBAO<sub>2</sub> (1 partie en poids) à une opération de coévaporation.

La membrane obtenue se présente sous forme d'une pâte collante dont on améliore la tenue mécanique à l'aide d'une trame non tissée de polypropylène introduite avant évaporation.

EXEMPLE 4 : Transfert d'oxygène à travers une membraneensemencée en anions  $\text{O}_2^-$ , par application d'une tension électrique aux bornes d'une cellule électrochimique montée avec cette membrane

Les essais ont été effectués avec le montage représenté sur la figure 1a. La figure 1b représente un grossissement en coupe d'une partie de la cellule électrochimique.

La membrane (1) dont la préparation et la composition sont décrites dans l'exemple 1, a un diamètre de 60 mm et une épaisseur voisine de 150 microns. Elle est pressée entre deux nappes non tissées de carbone (2a) et (3a) (International Paper) qui jouent le rôle d'électrodes poreuses. Le sandwich nappe de carbone-membrane-nappe de carbone est lui-même pressé entre les disques en acier inoxydable fritté (17) et (18).

La chambre (19) qui comporte des conduits d'arrivée et de sortie des gaz (20) et (21) a un volume d'environ 50 cm<sup>3</sup> et joue le rôle de compartiment cathodique.

La chambre (22) est reliée par le conduit de sortie de gaz (23) à un capteur de pression et son volume total, c'est-à-dire incluant les tubulures, connections et le volume mort du capteur est de 3 cm<sup>3</sup>. Elle joue le rôle de compartiment anodique.

L'ensemble de la cellule est thermostaté à  $42.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$  par circulation d'eau dans les blocs de laiton (24) et (25).

Avant la mise en route du dispositif, la chambre (19) est remplie d'oxygène sous 1 bar et la chambre (24) est remplie d'oxygène sous 1005 mbar. Les deux compartiments sont rigoureusement étanches.

Après stabilisation de la température et de la pression on applique une différence de potentiel électrique de -0.8 V entre cathode et anode. L'intensité de courant est de 300  $\mu\text{A}$  au début de l'expérience et se stabilise rapidement vers 60  $\mu\text{A}$ .

Après passage d'une quantité d'électricité de  $1.67 \times 10^{-1}$  C mesurée en 30 minutes, par un coulomètre, on constate que la pression dans la chambre (22) est passée de 1005 à 1017 mbar, ce qui correspond à la production de  $1.37 \times 10^{-6}$  mole d'oxygène pour  $1.73 \times 10^{-6}$  Faraday ayant traversé la cellule. Le rapport faradique, voisin de 1, indique que le transfert d'oxygène a donc été réalisé par l'intermédiaire d'anions superoxyde  $\text{O}_2^-$ .

EXEMPLE 5 : Module de type accordéon utilisé comme dispositif électrochimique pour séparer l'oxygène de l'air.

Les figures 2a et 2b concernent une variante d'un dispositif modulaire de type accordéon et représentent respectivement une vue en arraché d'un module et le détail d'un repli en coupe.

Le module est composé d'un ensemble membrane électrolytique électrodes (1,2,3) repié en accordéon à l'intérieur d'un boîtier parallélépipédique étanche comportant quatre faces isolantes (4,5,6,7) et deux faces conductrices (8,9) servant à la fois d'amenées de courant et de gaz.

La membrane (1) du type de celle décrite dans l'exemple

l est pressée en sandwich entre deux nappes de matériau d'électrode poreux (2) et (3), par exemple du tissu de graphite. Le film composite ainsi formé est plié en accordéon. Il est utile d'intercaler, entre les plis, des couches (14) d'un matériau  
5 conducteur électrique très facilement perméable aux gaz, par exemple, une grille métallique ondulée, dont le rôle est, d'une part, de maintenir entre les replis du film un espace permettant une circulation aisée des gaz et d'en optimiser le trajet, d'autre part, de fournir des contacts électriques bien répartis à la sur-  
10 face des électrodes.

Les deux extrémités de l'empilement ainsi réalisé perpendiculairement aux plis (10 et 11) sont rendues étanches aux gaz, par exemple, en les noyant dans une résine isolante électrique du type époxy ou silicone. Elles sont appliquées de façon étanche  
15 contre les deux faces (4) et (5) du boîtier.

Par ailleurs, chacune des extrémités du composite membrane électrodes parallèles aux plis (12 et 13) est raccordée de façon étanche et sur toute sa longueur à l'une des plaques isolantes (6 et 7) du boîtier.

20 La figure 2b permet d'observer comment chacune des nappes d'électrodes (2) et (3) entourant le film électrolytique (1) est en contact électrique au niveau des plis avec l'une des deux faces conductrices (8) et (9).

La figure 3 représente une coupe du module dans le plan  
25 perpendiculaire aux plis situé au niveau des conduits de gaz (15) et (16).

Elle montre aussi comment le système boîtier/film composite en accordéon délimite deux régions A et B isolées l'une de l'autre vis-à-vis des gaz et électriquement.

30 Des canaux sont aménagés dans les faces (8) et (9), de façon à faire communiquer chacun des compartiments A et B avec les embouts (15), (15') et (16), (16') respectivement, embouts raccordables à des circuits gazeux extérieurs.

Le module ainsi construit est utilisé pour produire de  
35 l'oxygène pris à partir de l'air. Le mode de fonctionnement est le suivant :

De l'air faiblement comprimé pour vaincre les pertes de charge ( $\sim 1,1$  Bar absolu) circule dans le compartiment A, l'entrée se faisant par l'embout (15), la sortie par l'embout (15').

Les plaques (8) et (9) sont connectées respectivement aux bornes - et + d'un générateur de courant continu pouvant délivrer une tension d'environ 1 V entre ces plaques. La plaque (8) distribue le courant sur l'électrode (2) le long des plis qui lui sont adjacents et grâce aux couches intercalaires conductrices (14) internes au compartiment A.

De même la plaque (9) distribue le courant sur l'électrode (3) le long des plis qui lui sont adjacents et grâce aux couches intercalaires conductrices (4) internes au compartiment B.

L'oxygène de l'air circulant dans le compartiment A est réduit en anions superoxyde au niveau de la nappe d'électrodes (2) (cathode). L'azote qui ne subit aucune réaction électrochimique est purgé de façon continue par la sortie 15' où l'on obtient un air appauvri en oxygène.

Les anions superoxyde qui ont migré au travers de la membrane (1) sont oxydés au niveau de l'anode (3) en produisant de l'oxygène qui se dégage sous forme gazeuse dans le compartiment B et peut être recueilli à l'une des sorties (16) ou (16').

De tels modules peuvent être aisément assemblés en série ou en parallèle selon les caractéristiques du générateur de courant dont on dispose.

EXEMPLE 6 : Application du dispositif de l'exemple 3 comme jauge à oxygène.

On utilise un dispositif du type de celui selon l'exemple 3 renfermant comme électrolyte POE/POP/THAP/TBAO<sub>2</sub> à raison de 4/2/1/3 parties en poids.

On opère à 20°C sur des disques de membranes de 3 cm<sup>2</sup> de surface et de 150 microns environ d'épaisseur. La membrane ainsi réalisée est légèrement pressée entre deux disques de tissu de carbone conducteur du type de celui commercialisé par la Société le Carbone Lorraine sous la référence TCS 8C (ou encore TCM 128) ou celui commercialisé par la Société International Paper. Les disques de carbone sont eux-mêmes tenus en place par

deux grilles d'acier inoxydable recouvert d'or par pulvérisation cathodique, minces, qui sont reliés au circuit de mesure (voltmètre numérique).

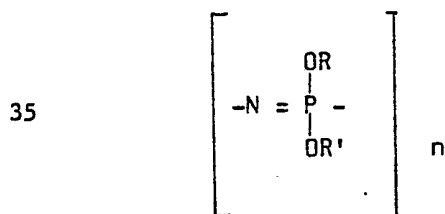
5 Ce dispositif est sensible à toute différence de potentiel chimique, dans le cas présent, de pression partielle d'oxygène entre les milieux amont et aval séparés par la membrane, en fournissant une différence de potentiel aux bornes des électrodes. On a constaté l'apparition d'une différence de potentiel de 39 plus ou moins 1 mV lorsque le milieu amont est constitué par 10 de l'oxygène pur sous une pression de 1 bar, tandis que le milieu aval est constitué d'un mélange d'azote (78,91 %) et d'oxygène (21,09 %) sous 1 bar de pression totale. La valeur de cette différence de potentiel est très proche de la valeur théorique de 39,3 mV calculée d'après le Loi de Nernst pour un transfert monoé-

15 lectronique. Il en résulte que l'on observe bien une réduction d'oxygène en  $O_2^-$  du côté haute pression et une oxydation d' $O_2^-$  en  $O_2$  du côté basse pression de la membrane. On obtient 90 % de la réponse en moins de 10 secondes lorsque l'on passe de l'air à l'oxygène pur.

20 L'expérience est couramment réalisée en maintenant l'un des côtés de la membrane sous balayage d'oxygène pur tandis que l'autre côté est alternativement soumis à un balayage d'oxygène pur et d'un autre gaz dont on veut mesurer la teneur en oxygène.

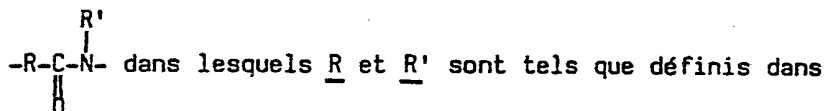
REVENDEICATIONS

- 1 - Compositions solides à base de superoxydes caractérisées en ce qu'elles comprennent un matériau inerte vis-à-vis des anions superoxyde  $O_2^-$ , jouant le rôle de matrice à l'égard de ces anions et formant avec eux une phase unique, stable, jusqu'à une température ne dépassant pas  $100^\circ C$  environ, la matrice permettant la mobilité des ions  $O_2^-$  dans cette phase, dans ce domaine de température.
- 2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que la matrice est à base d'un matériau macromoléculaire.
- 3 - Compositions selon la revendication 2, caractérisées en ce que le matériau macromoléculaire est à base d'un matériau polymère au moins partiellement amorphe aux températures de mise en oeuvre, possédant une constante diélectrique élevée et formant avec le superoxyde une phase dont la température de transition vitreuse  $T_g$  est inférieure de  $50^\circ C$  environ à la température de mise en oeuvre.
- 4 - Compositions selon la revendication 3, caractérisées en ce que le matériau polymère est neutre ou chargé, comprenant plus spécialement une majorité de sites cationiques, et est formé d'un seul type de polymère ou de copolymère, ou renferme un mélange de plusieurs polymères et/ou copolymères.
- 5 - Compositions selon la revendication 4, caractérisées en ce que le matériau polymère comprend des polyoxydes d'alcoylène, des polyamides, des polyphosphazènes ou des polyalcoylèneimines.
- 6 - Compositions selon la revendication 5, caractérisées en ce que les polyoxydes d'alcoylène comprennent le polyoxyde de propylène (POP) et le polyoxyde d'éthylène (POE).
- 7 - Compositions selon la revendication 5, caractérisées en ce que le matériau polymère comprend des polyphosphazènes, plus spécialement des polyphosphazènes substitués par des groupements éther comprenant des motifs du type



dans lesquels R et R' représentent des chaînes hydrocarbonées saturées, comprenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes de préférence O et N, éventuellement associées à des groupes aromatiques, et n est le nombre de motifs dans le polymère.

- 5 8 - Compositions selon la revendication 5, caractérisées en ce que les polyamides comprennent des motifs de type



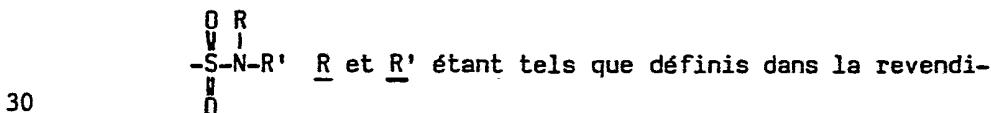
- 10 la revendication 7.

- 9 - Compositions selon la revendication 5, caractérisées en ce que le matériau polymère comprend des polyalcoyléneimines, en particulier des polyéthylèneimines substitués comprenant des motifs du type

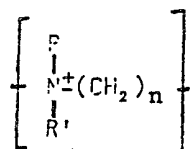
- 15 
$$\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{[-N-CH}_2\text{-CH}_2\text{]}_n \end{array}$$
, R étant tel que défini dans la revendication 7.

- 10 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisées en ce que les polymères comportent des chaînes latérales de substitution, étant entendu que celles-ci conservent le caractère aprotique et inerte vis-à-vis de  $\text{O}_2^-$  de la matrice, en particulier des chaînes perfluoroalcoyle.

- 11 - Compositions selon la revendication 4, caractérisées en ce que le matériau polymère comporte des sites greffés, chargés ou non, permettant la solvatation transitoire de  $\text{O}_2^-$ , tels que des groupes constitués par les motifs des polymères selon l'une quelconque des revendications 5 à 9, des groupes pyridyle, ou encore du type sulfonamide



- 12 - Compositions selon la revendication 4, caractérisées en ce que le matériau polymère comprend une résine contenant des anions échangeables par  $\text{O}_2^-$ , en particulier des anions durs par exemple une ou plusieurs résines ammonium quaternaire, préalablement déshydratées, formées de motifs



5 sous forme chlorure (ou encore hydroxyde) capables d'échanger des anions  $\text{Cl}^-$  (ou  $\text{OH}^-$ ) par  $\text{C}_2^-$ ,  $\underline{\text{R}}$  et  $\underline{\text{R}'}$  étant tels que définis dans la revendication 7.

13 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisées en ce qu'elles comprennent, en outre, au moins un additif capable, notamment, d'augmenter la conductivité ionique du matériau de matrice, choisi en particulier dans le groupe comprenant a) des polymères plus spécialement du type définis dans l'une quelconque des revendications 5 à 11, b) des agents plastifiants, tels que des plastifiants polaires, comme les composés cyanés, en particulier, un composé contenant des groupes du type 2,4,6-triméthoxybenzonnitrile, ou encore c) des sels, notamment, du type  $\text{A}^- \text{NR}_4^+$  dans lequel :

15  $\underline{\text{A}}^-$  est un anion tel que  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ ,  $\text{C}_n\text{F}_{2n}^-$ ,  $\text{SO}_3^-$ ,  $\underline{\text{R}}$  étant tel que défini dans la revendication 7, et  $\underline{n}$  est un entier de 1 à 10 environ, ou d) des additifs neutres en particulier des composés comportant un noyau pyridine tel que la 2,2'-bipyridine.

14 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisées en ce que le matériau polymère se présente sous forme réticulée ou sous forme tramée, comportant notamment une trame formée à partir d'un autre polymère ou copolymère inerte vis-à-vis des ions  $\text{C}_2^-$ .

15 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que la phase contenant les ions  $\text{C}_2^-$  est un liquide, éventuellement gélifié, supporté par un matériau solide autorisant la percolation des ions  $\text{C}_2^-$ .

16 - Compositions selon la revendication 15, caractérisées en ce qu'elles comprennent des supports de préférence minces, par exemple, à base de verre ou de céramique, tels que fibres de verre agglomérées, verre fritté ou verre poreux, ou à base de polymère mouillable, poreux ou gonflable par une solution d'imprégnation, ce polymère étant inerte chimiquement vis-à-vis des constituants de la solution.

- 17 - Compositions selon la revendication 16, caractérisées en ce que le liquide d'imprégnation est un sel de superoxyde seul ou en solution concentrée dans un solvant compatible.
- 18 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisées en ce que le superoxyde répond à la formule  $C^+O_2^-$  dans laquelle  $C^+$  représente un cation minéral, en particulier, de métal monovalent, plus spécialement de métal alcalin tel que  $NaO_2$ ,  $KO_2$ ,  $RbO_2$  et  $CsO_2$ , ou de métal de transition sous forme de complexe.
- 19 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 caractérisées en ce que dans le sel de superoxyde  $C^+O_2^-$ ,  $C^+$  représente un ou plusieurs cations organiques, en particulier, un cation d'ammonium quaternaire, plus spécialement de tétraalcoylammonium quaternaire  $NR_4^+O_2^-$  où  $R$  représente un radical alcoyle de 1 à 10 atomes de carbone environ, de préférence TMAO<sub>2</sub>, TBAO<sub>2</sub> ou THAO<sub>2</sub>.
- 20 - Compositions selon la revendication 19, caractérisées en ce que les groupes alcoyle des cations de tétraalcoylammonium sont substitués par des groupes éther compatibles avec le ou les polymères de base, par exemple, avec des groupes de structure  $[-(CH_2)_2-O]_n-CH_3$  dans laquelle  $n$  est un entier, de préférence de 1 à 5 environ.
- 21 - Procédé de préparation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisé en ce qu'il comprend l'incorporation d'anions  $O_2^-$  dans une matrice telle que définie dans les revendications précédentes, cette incorporation étant effectuée par voie chimique en présence d'un solvant dans lequel la matrice et le superoxyde sont solubles ou peuvent être rendus solubles à l'aide d'additifs, avantageusement un solvant organique tel que la pyridine ou le benzène, ou en variante, par voie électrochimique.

- 22 - Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que pour préparer les compositions de superoxydes sous forme de membrane, on procède à l'évaporation du ou des solvants d'un mélange constitué, d'une part d'une solution du matériau constituant la matrice et, d'autre part, d'une solution du sel de superoxyde, ces solutions étant dégazées, de préférence sous courant de gaz inerte à température contrôlée, puis on sèche la membrane formée et on effectue avantageusement un recuit de préférence à une température proche de la fusion du matériau de matrice dans la mesure où le superoxyde n'est pas dégradé à cette température.
- 23 - Matériaux électrolytiques, caractérisés en ce qu'ils sont à base de compositions de superoxydes selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.
- 24 - Matériaux selon la revendication 23, caractérisés en ce qu'ils comportent en outre des particules conductrices électroniques telles que des particules de carbone ou de magnétite  $Fe_3O_4$ , ces particules étant en concentration suffisante pour conférer auxdits matériaux une conductivité électronique à la température d'utilisation.
- 25 - Matériaux selon la revendication 23 ou 24, caractérisés en ce qu'ils se présentent sous forme de membrane dont l'épaisseur est de préférence inférieure à 500  $\mu$  environ, avantageusement de l'ordre de 10 à 500  $\mu$ , avantageusement d'environ 30 à 100  $\mu$ .
- 26 - Matériaux selon l'une quelconque des revendications 23 à 25, caractérisés en ce qu'ils renferment un matériau polymère, en particulier, un polyoxyde d'alcoylène tel que défini dans la revendication 6.
- 27 - Matériaux selon la revendication 26, caractérisés en ce qu'ils comprennent un copolymère, plus spécialement un copolymère statistique avec des unités CC et CP, avantageusement au moins 5 % de CP, de préférence 40 % environ, le poids moléculaire du copolymère étant de l'ordre de 5000 à 500 000.
- 28 - Matériaux selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, caractérisés en ce que les membranes comprennent un mélange de polymères et un ou plusieurs additifs, en particulier, un mélange de polymères/additifs/superoxyde, selon des proportions pondérales de 6/1/2 environ, le mélange de polymère étant en

particulier à base de POE et d'un autre polymère tel que POP, de préférence selon un rapport de 4/2.

29 - Matériaux selon la revendication 28, caractérisés en ce que les membranes comprennent [POE/POP/additif tel que THAP/superoxyde tel que TBAO<sub>2</sub>] selon les proportions pondérales d'environ [3à5/2/1/2] ou encore [POE/POP/additif tel que THAP/superoxyde minéral tel que KO /agent complexant tel qu'éther couronne 18-crown-6] selon les proportions pondérales [3à5/2/1/0,4/0,4].

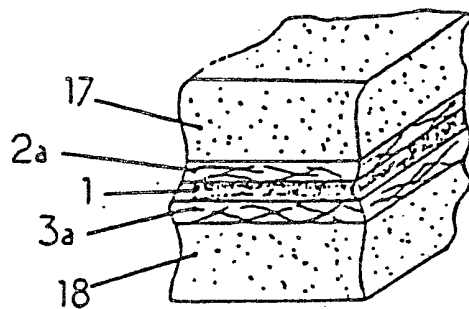


FIG. 1b.

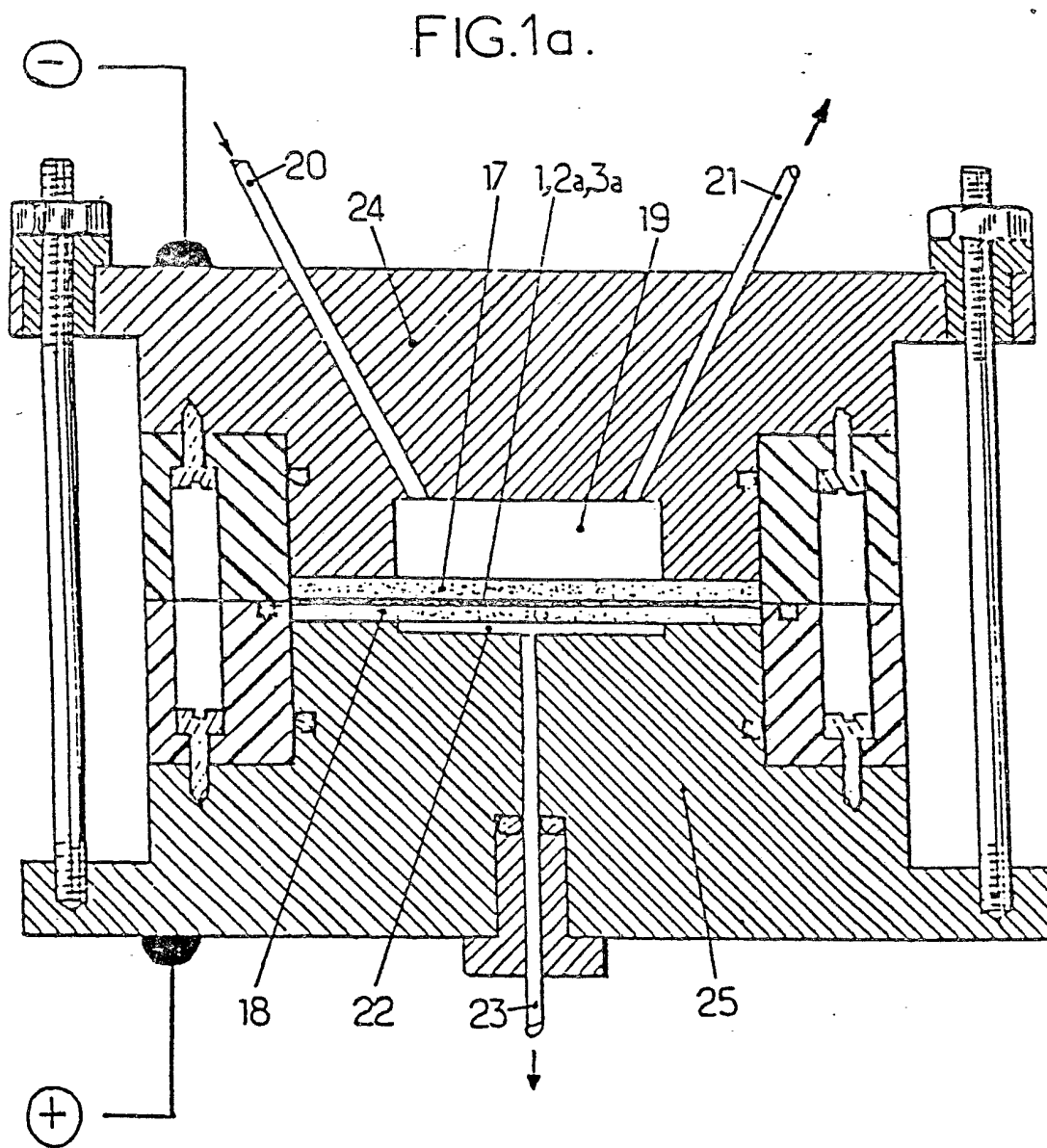


FIG. 1a.

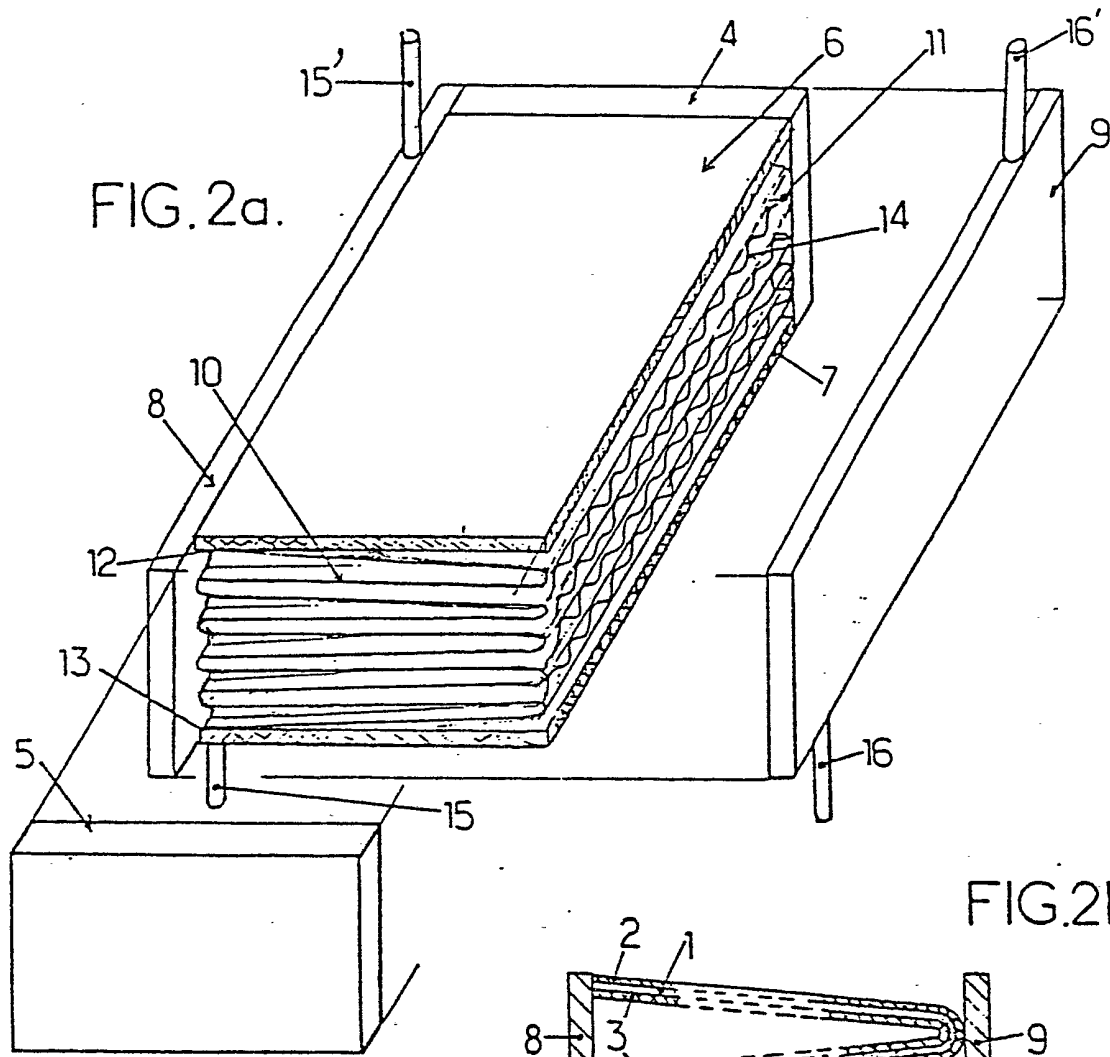


FIG. 2a.

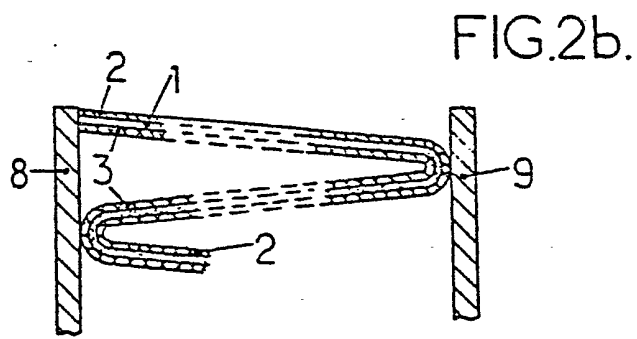


FIG. 2b.

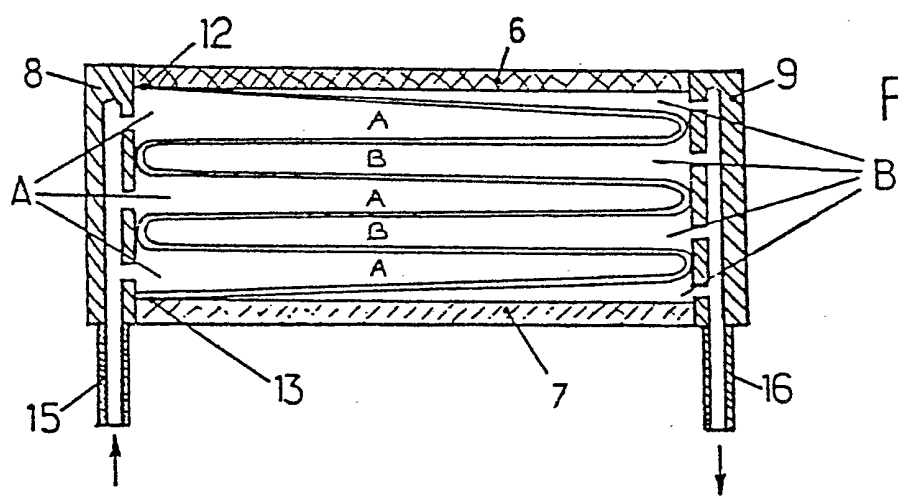


FIG. 3.