



(21) (A1) **2,221,985**
(22) 1997/11/24
(43) 1999/05/24

(72) VALLÉE, Alain, CA
(72) ARMAND, Michel, CA
(72) CHOQUETTE, Yves, CA
(72) BÉLANGER, André, CA
(72) GAUTHIER, Michel, CA
(72) PERRIER, Michel, CA
(71) HYDRO-QUÉBEC, CA

(51) Int.Cl.⁶ H01M 4/24

(54) **COMPOSITION ELECTROLYTIQUE A BASE DE POLYMERES
POUR GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE**
(54) **POLYMER-BASED ELECTROLYTIC COMPOUND FOR
ELECTROCHEMICAL GENERATORS**

(57) Composition électrolytique aprotique d'un générateur localisée dans le séparateur d'au moins une électrode composite caractérisée en ce qu'elle est constituée d'au moins un sel alcalin et d'une matrice polymère constituée d'un polyéther et d'au moins une autre matrice polymère, séparées macroscopiquement, imbibées par au moins un solvant polaire, le dit solvant ou mélange de solvants se répartissant d'une manière inégale entre les matrices.



ABRÉGÉ DESCRIPTIF

Composition électrolytique aprotique d'un générateur localisée dans le séparateur d'au moins une électrode composite caractérisée en ce qu'elle est constituée d'au moins un sel alcalin et d'une matrice polymère constituée d'un polyéther et d'au moins une autre matrice polymère, séparées macroscopiquement, imbibées par au moins un solvant polaire, le dit solvant ou mélange de solvants se répartissant d'une manière inégale entre les matrices.

Composition Électrolytique à Base de Polymères pour Générateur Électrochimique

Auteurs: Dr Alain Vallée, Dr Michel Armand, Dr Yves Choquette, Dr André Bélanger, Dr Michel Gauthier et Dr Michel Perrier

La présente invention concerne des compositions électrolytiques à base de polymères pour générateurs électrochimiques. Plus précisément, l'invention se rapporte à des compositions électrolytiques aprotiques caractérisées en ce qu'elles sont constituées d'au moins un sel alcalin et d'une matrice polymère constituée d'un polyéther et d'au moins une autre matrice polymère, séparées macroscopiquement, imbibées par au moins un solvant polaire, le dit solvant ou mélange de solvants se répartissant d'une manière inégale entre les matrices.

Exemple 1:

Toutes les manipulations sont effectuées dans une enceinte étanche pourvue d'au moins un gant (dite "boîte à gants") sous atmosphère inerte et anhydre. 367 g d'un terpolymère à base d'oxyde d'éthylène, de méthylglycidyléther et d'allylglycidyléther et 82 g de bis(trifluorométhanesulfonimide) de lithium sont ajoutés à 1638 ml d'acétonitrile. On ajuste la concentration de sel et de terpolymère de façon à donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1.

À 20.0 ml de cette solution mère, on ajoute 0.90 ml d'une solution obtenue en dissolvant 4,5 g de bis(trifluorométhanesulfonimide) de lithium dans 20,9 g de glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate dont la masse molaire est de 8000. On agite ensuite le mélange de ces deux solutions à température ambiante pendant environ 12 heures. On ajoute 2% en poids de peroxyde de benzoyle par rapport au poids de polymères et l'on agite encore la solution pendant 90 minutes.

Après l'avoir épandu sous forme de film de 20 μm d'épaisseur, on chauffe le matériau sous atmosphère inerte à 85°C pendant 24 heures. Le produit réticulé obtenu possède de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la pénétration).

On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative de lithium métallique de 30 μm d'épaisseur, laminé sur un collecteur de courant de nickel de 8 μm . Le séparateur consiste en une membrane en polymère telle que décrite au paragraphe précédent (membrane polymère d'une épaisseur de 20 μm contenant du bis(trifluorométhanesulfonimide) de lithium dans un rapport molaire O/Li = 30). L'électrode positive contient un mélange de sulfure de titane, (TiS_2) dans une fraction massique de 90,0 %, du noir de carbone de Shawinigan dans une fraction massique de 3,6 % et un terpolymère le poly(éthylène propylène diène), (EPDM) dans une fraction massique de 6,4 %. La dite électrode positive possède une capacité de 1 Coulomb/ cm^2 . L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (cyclohexane) sur un collecteur de courant en aluminium de 8 μm d'épaisseur de façon à donner un film de 15 μm d'épaisseur. Au moment de l'assemblage du générateur électrochimique on ajoute dans l'électrolyte de la tétraéthyl sulfamide dans un rapport molaire tétraéthyl sulfamide / bis(trifluorométhanesulfonimide) de lithium égale à 1 (tétraéthyl sulfamide /Li = 1). Le générateur électrochimique est par la suite rapidement assemblé par pressage à 25°C sous vide de l'électrode négative du séparateur et de l'électrode positive. Les résultats de cyclage à 25°C, présentés sur la figure 1, montre un cyclage normal du générateur sur le plan de la capacité et de l'efficacité (définie comme le rapport d'une décharge sur la charge subséquente) sur plus de 500 cycles, 100% correspondant à la capacité de 1 Coulomb/ cm^2 de la positive. Les cycles de décharges profondes furent obtenus à un courant de décharge constant I_d de 23 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et un courant de charge de 18 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, entre des limites de voltage de 2,7 V et 1,7 V.

Exemple 2:

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par l'ajout de 4,4 g de bis(trifluorométhanésulfonimide) de lithium à 21,2 g de glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate dont la masse molaire est de 8000 de façon à donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. Une solution B est obtenue par l'ajout de 11,3 g de bis(trifluorométhanésulfonimide) de lithium dans 52,1 g de diméthacrylate de polyoxyéthylèneglycol du commerce dont la masse moléculaire est de 200 (disponible chez Polyscience, USA) de façon à donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. Une solution C est obtenue par le mélange d'une proportion de chacune des solutions A et B. La proportion de solution A et B est ajustée de façon à obtenir dans la solution C une proportion volumique de polymère de la solution A de 70 % et du polymère de la solution B de 30 %. On ajout 1% en poids (poids polymères) de photoinitiateur Irgacure-651® (Ciba Geigy).

La solution C est épandue sous forme de film de 20µm d'épaisseur et réticulée par irradiation UV pendant 2 min. à une puissance de 14,6 mW/cm² (UVA). Le produit réticulé obtenu possède de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la pénétration).

On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative de lithium métallique de 30 µm d'épaisseur, laminé sur un collecteur de courant de nickel de 8 µm. Le séparateur consiste en une membrane en polymère telle que décrite au paragraphe précédent (membrane polymère d'une épaisseur de 20 µm contenant du bis(trifluorométhanésulfonimide) de lithium dans un rapport molaire O/Li = 30). L'électrode positive contient un mélange d'oxyde de cobalt, (LiCoO₂), dans une fraction massique de 91,6 %, du noir de carbone de Shawinigan dans une fraction massique de 2,7 % et un polymère le fluorure de vinylène-co-hexafluoropropène, dans une fraction massique de 5,7 %. La dite électrode positive possède une capacité de 4,07 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en aluminium de 8µm d'épaisseur de façon à donner un film de 49 µm d'épaisseur. Au moment de l'assemblage du générateur électrochimique le séparateur est immergé 30 minutes dans le solvant tétraéthyl sulfamide et la cathode est immergée 10 minutes dans une solution de tétraéthyl sulfamide contenant du bis(trifluorométhanésulfonimide) de lithium à une concentration de 0,31 mol/Kg. Suite à l'immersion, la tétraéthyl sulfamide occupe 40 % du volume du séparateur et 61 % du volume de la cathode. Le générateur électrochimique est par la suite rapidement assemblé par pressage léger à 25°C de l'électrode négative du séparateur et de l'électrode positive et mis dans un sachet étanche. Après onze cycles de décharge profonde obtenus à un courant de décharge constant Id de 13 µA/cm² et un courant de charge de 13 µA/cm², entre des limites de voltage de 4,2 V et 2,5 V on obtient toujours plus de 61 % de la capacité.

Exemple 3:

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par l'ajout de 4,4 g de bis(trifluorométhanésulfonimide) de lithium à 21,2 g de glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate dont la masse molaire

est de 8000 de façon à donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. Une solution B est obtenue par l'ajout de 11,3 g de bis(trifluorométhanesulfonimide) de lithium dans 52,1 g de diméthacrylate de polyoxyéthylène glycol du commerce dont la masse moléculaire est de 200 (disponible chez Polyscience) de façon à donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. Une solution C est obtenue par le mélange d'une proportion de chacune des solutions A et B. La proportion de solution A et B est ajustée de façon à obtenir dans la solution C une proportion volumique de polymère de la solution A de 70 % et du polymère de la solution B de 30 %. On ajoute 1% en poids (poids polymères) de photoinitiateur Irgacure-651® (Ciba Geigy).

La solution C est épandue sous forme de film de 20 µm d'épaisseur et réticulé par irradiation UV pendant 2 min. à une puissance de 14,6 mW/cm² (UVA). Le produit réticulé obtenu possède de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la pénétration).

On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative de lithium métallique de 30 µm d'épaisseur, laminé sur un collecteur de courant de nickel de 8 µm. Le séparateur consiste en une membrane en polymère telle que décrite au paragraphe précédent (membrane polymère d'une épaisseur de 20 µm contenant du bis(trifluorométhanesulfonimide) de lithium dans un rapport molaire O/Li = 30). L'électrode positive contient un mélange d'oxyde de cobalt, (LiCoO₂) dans une fraction massique de 91,6 %, du noir de carbone de Shawinigan dans un rapport massique de 2,7 % et un polymère le fluorure de vinylidène co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 5,7 %. La dite électrode positive possède une capacité de 4,07 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en aluminium de 8 µm d'épaisseur de façon à donner un film de 49 µm d'épaisseur. Au moment de l'assemblage du générateur électrochimique, le séparateur est immergé 30 minutes dans le mélange de solvant carbonate de propylène plus carbonate d'éthylène (dans des proportions volumique de 60% et 40% respectivement) et la cathode est immergée 10 minutes dans une solution du mélange de solvant carbonate de propylène plus carbonate d'éthylène (dans des proportions volumiques de 60% et 40% respectivement) contenant du bis(trifluorométhanesulfonimide) de lithium à une concentration de 0,31 mol/Kg. Suite à l'immersion le solvant occupe 51 % du volume de l'électrolyte et 61 % du volume de la cathode. Le générateur électrochimique est par la suite rapidement assemblé par pressage léger à 25°C de l'électrode négative du séparateur et de l'électrode positive et mis dans un sachet étanche. Après cinquante cycles de décharge profonde obtenus à un courant de décharge constant Id de 0,13 mA/cm² et un courant de charge de 0,13 mA/cm², entre des limite de voltage de 4,2 V et 2,5 V on obtient toujours plus de 50 % de la capacité.

Exemple 4:

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par la dissolution d'hexafluorophosphate de lithium dans du glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate dont la masse molaire est de 8000 de façon à donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. Une solution B est obtenue par la dissolution de l'hexafluorophosphate de lithium dans du diméthacrylate de polyoxyéthylène glycol du commerce dont la masse moléculaire est de 200 (disponible chez

Polyscience, USA) de façon à donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. Une solution C est obtenue par le mélange d'une proportion de chacune des solutions A et B. La proportion de solution A et B est ajustée de façon à obtenir dans la solution C une proportion volumique de polymère de la solution A de 70 % et du polymère de la solution B de 30 %. On ajout 1% en poids (poids polymères) de photoinitiateur Irgacure-651® (Ciba Geigy).

La solution C est épanchée sous forme de film de 15 µm d'épaisseur et réticulée par irradiation UV. Le produit réticulé obtenu possède de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la pénétration).

On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative qui contient du graphite dans une fraction massique de 90 % et un polymère le fluorure de vinylidène co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 10 %. La dite électrode positive possède une capacité de 3,56 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en cuivre de 16 µm d'épaisseur de façon à donner un film de 56 µm d'épaisseur. Le séparateur consiste en une membrane en polymère telle que décrite au paragraphe précédent (membrane polymère d'une épaisseur de 15 µm contenant de l'hexafluorophosphate de lithium dans un rapport molaire O/Li = 30). L'électrode positive contient un mélange d'oxyde de cobalt, (LiCoO₂) dans une fraction massique de 91,6 %, du noir de carbone de Shawinigan dans un rapport massique de 2,7 % et un polymère le fluorure de vinylidène co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 5,7 %. La dite électrode positive possède une capacité de 4,08 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en aluminium de 8 µm d'épaisseur de façon à donner un film de 49 µm d'épaisseur. Au moment de l'assemblage du générateur électrochimique, le séparateur est immergé 30 minutes dans le mélange de solvant éthyl méthyl carbonate plus carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) contenant de l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (disponible chez Tomyama) puis la cathode et l'anode sont immergées 10 minutes dans une solution du mélange de solvant éthyl méthyl carbonate plus carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) contenant de l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (disponible chez Tomyama). Suite à l'immersion le solvant occupe 72 % du volume du séparateur, 51 % du volume de la cathode et 42 % du volume de l'anode. Le générateur électrochimique est par la suite rapidement assemblé par pressage léger à 25°C de l'électrode négative du séparateur et de l'électrode positive et mis dans un sachet étanche. Après deux cent soixante dix cycles de décharge profonde obtenus à un courant de décharge constant Id de 0.14 mA/cm² et un courant de charge de 0,11 mA/cm², entre des limites de voltage de 4,1 V et 2,7 V on obtient toujours plus de 80 % de la capacité.

Exemple 5:

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par la dissolution d'hexafluorophosphate de lithium dans du glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate dont la masse molaire est de 8000 de façon à donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. Une solution B est obtenue par l'ajout dans la solution A de triméthylolpropane triacrylates (disponible chez Polyscience,

USA) de façon à obtenir une proportion volumique de polymère de la solution A de 85 % et de triméthylolpropane triacrylates de 15 %.

La solution B est épanchée sous forme de film de 15 μm d'épaisseur et réticulée par irradiation par faisceau d'électron, EB, avec une dose de 5 Mrad. Le produit réticulé obtenu possède de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la pénétration).

On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative qui contient du graphite dans une fraction massique de 90 %, un polymère le glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate dans un rapport massique de 10 % et un mélange de solvant éthyl méthyl carbonate plus carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) contenant de l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (disponible chez Tomyama) dans une fraction volumique de 20 % de l'électrode. La dite électrode négative possède une capacité de 3,48 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (méthoxyéthane) sur un collecteur de courant en cuivre de 16 μm d'épaisseur de façon à donner un film de 61 μm d'épaisseur. Le séparateur consiste en une membrane en polymère telle que décrite au paragraphe précédent (membrane polymère d'une épaisseur de 15 μm contenant de l'hexafluorophosphate de lithium dans un rapport molaire O/Li = 30). L'électrode positive contient un mélange d'oxyde de cobalt, (LiCoO₂) dans une fraction massique de 91,6 %, du noir de carbone de Shawinigan dans un rapport massique de 2,7 % et un polymère le fluorure de vinyldienne co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 5,7 %. La dite électrode positive possède une capacité de 4,05 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en aluminium de 8 μm d'épaisseur de façon à donner un film de 48 μm d'épaisseur. Au moment de l'assemblage du générateur électrochimique, le séparateur est immergé 30 minutes dans le mélange de solvant éthyl méthyl carbonate plus carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) contenant de l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (disponible chez Tomyama) et la cathode est immergée 10 minutes dans une solution du mélange de solvant éthyl méthyl carbonate plus carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) contenant de l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (disponible chez Tomyama). Suite à l'immersion le solvant occupe 72 % du volume du séparateur et 51 % du volume de la cathode. Le générateur électrochimique est par la suite rapidement assemblé par pressage léger à 25°C de l'électrode négative du séparateur et de l'électrode positive et mis dans un sachet étanche. Après quarante trois cycles de décharge profonde obtenus à un courant de décharge constant Id de 0,15 mA/cm² et un courant de charge de 0,12 mA/cm², entre des limites de voltage de 4,1 V et 2,7 V on obtient toujours plus de 80 % de la capacité.

Exemple 6:

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par la dissolution d'hexafluorophosphate de lithium dans du glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate dont la masse molaire est de 8000 de façon à donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. Une solution B est obtenue par la dissolution d'hexafluorophosphate de lithium dans du diacrylate de polyoxyéthylène glycol du commerce dont la masse moléculaire est de 200 (disponible chez Polyscience, USA) de façon à

donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. Une solution C est obtenue par le mélange d'une proportion de chacune des solutions A et B. La proportion de solution A et B est ajustée de façon à obtenir dans la solution C une proportion volumique de polymère de la solution A de 70 % et du polymère de la solution B de 30 %.

La solution C est épanchée sous forme de film de 15 μm d'épaisseur et réticulée par irradiation par faisceau d'électron, EB, avec une dose de 5 Mrad. Le produit réticulé obtenu possède de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la pénétration).

On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative qui contient du graphite dans une fraction massique de 89 % et un polymère le fluorure de vinyldienne co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 11 %. La dite électrode positive possède une capacité de 1,90 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en cuivre de 16 μm d'épaisseur de façon à donner un film de 30 μm d'épaisseur. Le séparateur consiste en une membrane en polymère telle que décrite au paragraphe précédent (membrane polymère d'une épaisseur de 15 μm contenant de l'hexafluorophosphate de lithium dans un rapport molaire O/Li = 30). L'électrode positive contient un mélange de phosphate de fer, (LiFePO₄) dans une fraction massique de 86,1 %, du noir de carbone de Shawinigan dans un rapport massique de 5,8 % et un polymère le fluorure de vinyldienne co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 8,1 %. La dite électrode positive possède une capacité de 2,18 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en aluminium de 8 μm d'épaisseur de façon à donner un film de 42 μm d'épaisseur. Au moment de l'assemblage du générateur électrochimique, le séparateur est immergé 30 minutes dans le mélange de solvant éthyl méthyl carbonate plus carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) contenant de l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (disponible chez Tomyama). Suite à l'immersion le solvant occupe 72 % du volume du séparateur. Une solution D contenant dans un rapport volumique de 50 % le mélange de solvant éthyl méthyl carbonate plus carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) et de l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (disponible chez Tomyama) et dans un rapport volumique de 50 % le polymère glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate, est surépanché sur l'anode et la cathode de façon à combler la porosité de ces deux électrodes sans laissé d'excès à la surface des électrodes. Après avoir été imbibées par surépanchage l'électrode négative et l'électrode positive sont irradiées par faisceau d'électron, EB, à une dose de 5 Mrad de façon à réticuler le polymère glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate. Le générateur électrochimique est par la suite rapidement assemblé par pressage léger à 25°C de l'électrode négative du séparateur et de l'électrode positive et mis dans un sachet étanche. Après quarante sept cycles de décharge profonde obtenus à un courant de décharge constant Id de 0,09 mA/cm² et un courant de charge de 0,08 mA/cm², entre des limite de voltage de 4,1 V et 2,7 V on obtient toujours plus de 70 % de la capacité.

Exemple 7:

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par la dissolution d'hexafluorophosphate de lithium dans du

glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate dont la masse molaire est de 8000 de façon à donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. Une solution B est obtenue par l'ajout dans la solution A de triméthylolpropane triacrylates (disponible chez Polyscience, USA) de façon à obtenir une proportion volumique de polymère de la solution A de 85 % et de triméthylolpropane triacrylates de 15 %.

La solution B est épandue sous forme de film de 15 μm d'épaisseur et réticulée par irradiation par faisceau d'électron, EB, avec une dose de 5 Mrad. Le produit réticulé obtenu possède de bonnes propriétés mécaniques (résistance à la pénétration).

On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative qui contient du graphite dans une fraction massique de 90 % et un polymère le fluorure de vinylidène co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 10 %. La dite électrode positive possède une capacité de 3,54 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en cuivre de 16 μm d'épaisseur de façon à donner un film de 56 μm d'épaisseur. Le séparateur consiste en une membrane en polymère telle que décrite au paragraphe précédent (membrane polymère d'une épaisseur de 15 μm contenant de l'hexafluorophosphate de lithium dans un rapport molaire O/Li = 30). L'électrode positive contient un mélange d'oxyde de cobalt, (LiCoO₂) dans une fraction massique de 91,6 %, du noir de carbone de Shawinigan dans un rapport massique de 2,7 % et un polymère le fluorure de vinylidène co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 5,7 %. La dite électrode positive possède une capacité de 4,06 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en aluminium de 8 μm d'épaisseur de façon à donner un film de 49 μm d'épaisseur. Au moment de l'assemblage du générateur électrochimique, le séparateur est immergé 30 minutes dans le mélange de solvant éthyl méthyl carbonate plus carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) contenant de l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (disponible chez Tomyama). Suite à l'immersion le solvant occupe 61 % du volume de du séparateur. La cathode et l'anode sont elles imbibées, de façon à combler leur porosités, d'une solution C la dite solution C contenant dans un rapport volumique de 50 % le mélange de solvant éthyl méthyl carbonate plus carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) et de l'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (disponible chez Tomyama) et dans un rapport volumique de 50 % le polymère glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate. Après avoir été imbibées l'électrode négative et l'électrode positive sont irradiées par faisceau d'électron, EB, à une dose de 5 Mrad de façon à réticuler le polymère glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate. Le générateur électrochimique est par la suite rapidement assemblé par pressage léger à 25°C de l'électrode négative du séparateur et de l'électrode positive et mis dans un sachet étanche. Vingt huit cycles de décharge profonde obtenus à un courant de décharge constant Id de 0,15 mA/cm² et un courant de charge de 0,12 mA/cm², entre des limites de voltage de 4,1 V et 2,7 V on obtient toujours plus de 80 % de la capacité.

Exemple 8:

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par le mélange, du solvant éthyl méthyl carbonate plus

carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) plus d'hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (solvant disponible chez Tomyama) dans un rapport volumique de 50 % avec le polymère glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate dans un rapport volumique de 50 %.

On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative qui contient du graphite dans une fraction massique de 89 % et un polymère le fluorure de vinyldienne co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 11 %. La dite électrode négative possède une capacité de $1,90 \text{ Coulomb/cm}^2$. L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en cuivre de $16 \mu\text{m}$ d'épaisseur de façon à donner un film de $30 \mu\text{m}$ d'épaisseur. L'électrode positive contient un mélange de phosphate de fer, (LiFePO_4) dans une fraction massique de 86,1%, du noir de carbone de Shawinigan dans un rapport massique de 5,8 % et un polymère le fluorure de vinyldienne co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 8,1 %. La dite électrode positive possède une capacité de $2,12 \text{ Coulomb/cm}^2$. L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en aluminium de $8 \mu\text{m}$ d'épaisseur de façon à donner un film de $42 \mu\text{m}$ d'épaisseur. La dite solution A est surépandu sur l'anode et sur la cathode de façon à combler la porosité de ces deux électrodes et à laisser en excès entre 5 et $10 \mu\text{m}$ de solution A à la surface des électrodes de façon à former une portion du séparateur. Immédiatement après le surépannage l'électrode négative et l'électrode positive sont irradiées par faisceau d'électron, EB, à une dose de 5 Mrad de façon à réticuler le polymère glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate. Le générateur électrochimique est par la suite rapidement assemblé par pressage léger à 25°C de l'électrode négative et de l'électrode positive et mis dans un sachet étanche. Après trente huit cycles de décharge profonde obtenus à un courant de décharge constant I_d de $0,09 \text{ mA/cm}^2$ et un courant de charge de $0,08 \text{ mA/cm}^2$, entre des limite de voltage de 4,1 V et 2,7 V on obtient toujours plus de 70 % de la capacité.

Exemple 9:

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par la dissolution d'hexafluorophosphate de lithium dans du glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate dont la masse molaire est de 8000 de façon à donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. Une solution B est obtenu par l'ajout à la solution A, d'aluminate de lithium dans une fraction volumique de 10 % versus le polymère glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate plus un diluant le diméthoxyétane dans une fraction volumique de 50%.

La solution B est épanchée sous forme de film de $8 \mu\text{m}$ d'épaisseur et après évaporation du diluant réticulée par irradiation par faisceau d'électron, EB, avec une dose de 5 Mrad de façon à obtenir un séparateur chargé. Le produit réticulé obtenu possède de bonne propriétés mécaniques (résistance à la pénétration).

Une solution C est obtenue par le mélange, du solvant éthyl méthyl carbonate plus carbonate d'éthylène (dans un rapport molaire 1:1) plus du hexafluorophosphate de lithium à une concentration de 1 molaire (solvant disponible chez Tomyama) dans un rapport volumique de 50

% avec le polymère glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate dans un rapport volumique de 50 %.

On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative qui contient du graphite dans une fraction massique de 90 % et un polymère le fluorure de vinyldienne co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 10 %. La dite électrode positive possède une capacité de 3,52 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en cuivre de 16 µm d'épaisseur de façon à donner un film de 56 µm d'épaisseur. L'électrode positive contient un mélange d'oxyde de cobalt, (LiCoO₂) dans une fraction massique de 91,6 %, du noir de carbone de Shawinigan dans un rapport massique de 2,7 % et un polymère le fluorure de vinyldienne co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 5,7 %. La dite électrode positive possède une capacité de 4,11 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en aluminium de 8 µm d'épaisseur de façon à donner un film de 49 µm d'épaisseur. La dite solution C est surépendue sur l'anode et sur la cathode de façon à combler la porosité de ces deux électrodes et à laisser en excès entre 2 et 5 µm de solution C à la surface des électrodes de façon à former une portion du séparateur. Immédiatement après le surépendage l'électrode négative et l'électrode positive sont irradiées par faisceau d'électron, EB, à une dose de 5 Mrad de façon à réticuler le polymère glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate. Le générateur électrochimique est par la suite rapidement assemblé par pressage léger à 25°C de l'électrode négative, du séparateur chargé tel que décrit précédemment et de l'électrode positive et mis dans un sachet étanche. Après cinquante deux cycles de décharge profonde obtenus à un courant de décharge constant Id de 0,15 mA/cm² et un courant de charge de 0,12 mA/cm², entre des limite de voltage de 4,1 V et 2,7 V on obtient toujours plus de 80 % de la capacité.

Exemple 10:

Toutes les manipulations furent effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère inerte et anhydre. Une solution A est obtenue par la dissolution de tétrafluoroborate de lithium dans du glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate dont la masse molaire est de 8000 de façon à donner un rapport molaire oxygène sur lithium (O/Li) de 30/1. Une solution B est obtenu par l'ajout dans la solution A de triméthylolpropane triacrylates (disponible chez Polyscience, USA) de façon à obtenir une proportion volumique de polymère de la solution A de 85 % et de triméthylolpropane triacrylates de 15 %.

La solution B est épendue sous forme de film de 15 µm d'épaisseur et réticulée par irradiation par faisceau d'électron, EB, avec une dose de 5 Mrad. Le produit réticulé obtenu possède de bonne propriétés mécaniques (résistance à la pénétration).

On fabrique un générateur électrochimique en utilisant une électrode négative de lithium métallique de 27 µm d'épaisseur, laminé sur un collecteur de courant de nickel de 8 µm. Le séparateur consiste en une membrane en polymère telle que décrite au paragraphe précédent (membrane polymère d'une épaisseur de 15 µm contenant du tétrafluoroborate de lithium dans un rapport molaire O/Li = 30). L'électrode positive contient un mélange d'oxyde de manganèse,

(MnO₂) dans une fraction massique de 89,1 %, du noir de carbone de Shawinigan dans un rapport massique de 2,6 % et un polymère le fluorure de vinyldienne co-hexafluoro propène, dans un rapport massique de 8,3 %. La dite électrode positive possède une capacité de 4,10 Coulomb/cm². L'électrode est obtenue par enduction en phase solvant (acétone) sur un collecteur de courant en aluminium de 8 µm d'épaisseur de façon à donner un film de 54 µm d'épaisseur. Au moment de l'assemblage du générateur électrochimique, le séparateur est immergé 30 minutes dans le mélange de solvant γ-butirolactone plus carbonate (dans un rapport molaire 1:1) contenant du tétrafluoroborate de lithium à une concentration de 1 molaire. Suite à l'immersion le solvant occupe 51 % du volume du séparateur. La cathode est elle imbibée, de façon à combler sa porosités, d'une solution C la dite solution C contenant dans un rapport volumique de 50 % le mélange de solvant γ-butirolactone plus carbonate (dans un rapport molaire 1:1) contenant du tétrafluoroborate de lithium à une concentration de 1 molaire et dans un rapport volumique de 50 % le polymère glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate. Après avoir été imbibée l'électrode positive est irradiée par faisceau d'électron, EB, à une dose de 5 Mrad de façon à réticuler le polymère glycérol-tri[poly(oxyéthylène)(oxypropylène)] triacrylate. Le générateur électrochimique est par la suite rapidement assemblé par pressage léger à 25°C de l'électrode négative du séparateur et de l'électrode positive et mis dans un sachet étanche. Le générateur subit une seule décharge profonde à un courand de décharge, Id, de 0,19 mA/cm² entre des limites de voltage de 3,2 V à 2,0 V.

Revendications:

1. Composition électrolytique aprotique d'un générateur localisée dans le séparateur ^{d'eau} au moins une électrode composite caractérisée en ce qu'elle est constituée d'au moins un sel alcalin et d'une matrice polymère constituée d'un polyéther et d'au moins une autre matrice polymère, séparées macroscopiquement, imbibées par au moins un solvant polaire, le dit solvant ou mélange de solvants se répartissant d'une manière inégale entre les matrices.
2. (i) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la séparation macroscopique des matrices polymères est localisée à l'interface entre l'électrode composite et le séparateur.

(ii) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la séparation macroscopique des matrices polymères est localisée à l'intérieure de l'électrode composite.
3. Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la matrice polymère constituant le séparateur est un polyéther.
4. (i) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la partition du solvant entre les matrices polymères est obtenue par contrôle du taux de réticulation de chacune des matrices.

(ii) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la partition du solvant entre les matrices polymères est obtenue par l'introduction de charges solides.

(iii) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la partition du solvant entre les matrices polymères est obtenue par le choix du solvant.

(iv) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la partition du solvant entre les matrices polymères est obtenue par le choix des polymères.

5. Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'au moins une des matrices est gonflable chimiquement par le solvant.

6. Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'au moins une des matrices n'est pas gonflée par le solvant mais uniquement mouillée par le solvant de façon à ce que le solvant soit imprégné physiquement dans cette matrice.

7. (i) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la matrice polyéther peut être constituée du mélange d'un polyéther réticulable et d'au moins un autre polyéther ou oligomère à base de polyéther comportant des doubles liaisons de réticulation polyfonctionnelles permettant d'obtenir un réseau interpénétré.

(ii) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la matrice polyéther peut être constituée du mélange d'un polyéther non réticulable et d'au moins un autre polyéther ou oligomère à base de polyéther comportant des doubles liaisons de réticulation polyfonctionnelles permettant d'obtenir un réseau semi-interpénétré.

8. Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la matrice polyéther peut être constituée du mélange d'un polyéther réticulable et d'un additif de réticulation.

9. Composition électrolytique selon la revendication 8 caractérisée en ce que l'additif de réticulation est choisi parmi le triméthylolpropane triacrylate, le triméthylolpropane triméthacrylate, le polyoxyéthylène diacrylate, le polyoxyéthylène diméthacrylate, le glycérol triacrylate et le glycérol triméthacrylate.

10. Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle est obtenue par la réticulation de l'une des deux matrices polymère en présence de l'autre matrice polymère.

11. (i) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la qualité de l'interface et l'adhésion entre les matrices polymères est maintenue ou/et améliorée par l'ajout d'au moins un polymère, oligomère ou monomère comportant des doubles liaisons de réticulation multidimensionnelles permettant d'obtenir un réseau interpénétré en contact physique avec les deux matrices.

(ii) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la qualité de l'interface et l'adhésion entre les matrices polymères est maintenue ou/et améliorée par l'ajout d'au moins un polymère ou oligomère non réticulable en contact physique avec les deux matrices.

12. Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'au moins une fraction des groupements anioniques d'un sel alcalin sont fixés sur au moins une des matrices polymère.

13. (i) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la matrice polyéther est constituée d'un polyéther non réticulable et gonflable.

(ii) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que la matrice polyéther est constituée d'un polyéther réticulable et plus ou moins gonflable.

14. Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que au moins une seconde matrice polymère est choisie parmi le fluorure de vinylène-*co*-hexafluoropropène, le fluorure de vinylène, (PVDF), le polyacrylonitrile, (PAN), le polyméthacrylate de méthyle, (PMMA), le poly(éthylène propylène diène), (EPDM) et un polyéther choisi de façon à absorber un taux de solvant différent de celui de la première matrice polyéther.

15. Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que le ou les solvants aprotiques polaires sont choisis parmi les carbonates de propylène, le carbonate d'éthylène, le tétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le 1,3-dioxolane, le 4,4-diméthyl-1,3-dioxolane, la γ -butyrolactone, le carbonate de butylène, le sulfolane, le 3-méthylsulfolane, le *tert*-butyl-éther, le 1,2-diméthoxyéthane, le 1,2-diéthoxyéthane, le bis(méthoxyéthyl)éther, le 1,2-éthoxyméthoxyéthane, le *tert*-butylméthyléther, les glymes et sulfamides de formule: $R_1R_2N-SO_2-NR_3R_4$, dans laquelle R_1 , R_2 , R_3 et R_4 sont des alkyls comprenant entre 1 et 6 carbones ou/et des oxyalkyls comprenant entre 1 et 6 atomes de carbone.

16. Générateur électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive et dont la composante électrolytique est selon la revendication 1.

17. i) Générateur électrochimique selon la revendication 16 caractérisé en ce que la matrice polymère en contact avec le matériau d'électrode positive, est électrochimiquement stable en présence du dit matériau *d'électrode positive*.

ii) Générateur électrochimique selon la revendication 16 caractérisé en ce que la matrice polymère en contact avec l'électrode négative est électrochimiquement compatible avec le matériau d'électrode négative.

18. (i) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que au moins une des matrices polymères sert à enrober en tout ou en partie le matériau de l'électrode positive.

(ii) Composition électrolytique selon la revendication 1 caractérisée en ce que au moins une des matrices polymères sert à enrober en tout ou en partie le matériau d'électrode négative.

19. Générateur électrochimique selon la revendication 16 dont la composante électrolytique comprend au moins un sel de lithium.

20. Générateur électrochimique selon la revendication 16 dont l'électrode négative est constituée d'un lithium métallique.

21. Générateur électrochimique selon la revendication 16 dont les deux électrodes sont des électrodes composites utilisant des matériaux d'insertion réversible au lithium.

22. Générateur électrochimique selon la revendication 16 dont l'électrode négative est une composite de carbone dont le liant est une matrice polymère à base de polyéther.

23. Procédé de fabrication en deux étapes d'un sous ensemble d'un générateur électrochimique selon la revendication 16, comportant une électrode et le séparateur en tout ou en partie,

1.a première étape consistant en l'enduction sous air d'au moins une électrode poreuse comportant une matrice polymère non gonflable ou peu gonflable par un ou des solvants choisis parmi ceux de la revendication 14 et agissant comme liant,

1.a seconde étape consistant à surépandre en condition anhydre sur l'électrode poreuse préalablement séchée, une solution aprotique liquide comprenant, un polymère, prépolymère, oligomère ou monomère, à base de polyéther et chimiquement gonflable par un ou des solvants choisis parmi ceux de la revendication 14, un ou des dit solvants et au besoin un diluant organique volatil ainsi qu'au moins un sel alcalin, de façon à combler la porosité en tout ou en partie de la dite électrode par la dite solution et à constituer à la surface de la dite électrode un revêtement de façon à former le séparateur en tout ou en partie.

24. Procédé de fabrication en deux étapes d'un sous ensemble selon la revendication 23 caractérisé en ce que le polymère, prépolymère, oligomère ou monomère utilisé et à base de polyéther dans la dite solution est réticulable par voie thermique, par irradiation UV ou faisceau d'électron (EB).

25. Procédé de fabrication en deux étapes d'un sous ensemble, d'un générateur électrochimique selon la revendication 16, comportant une électrode et le séparateur en tout ou en partie,

1.a première étape consistant en l'enduction sous air d'au moins une électrode poreuse comportant une matrice polymère non gonflable ou peu gonflable par un ou des solvants choisis parmi ceux de la revendication 14 et agissant comme liant,

1.a seconde étape consistant à surépandre en condition anhydre sur l'électrode poreuse préalablement séchée, une solution aprotique liquide comprenant, un polyéther chimiquement gonflable par un ou des solvant choisis parmi ceux de la revendication 14, un prépolymère, oligomère ou monomère réticulable par voie thermique, par irradiation UV ou faisceau d'électron (EB), un ou des dit solvants et au besoin un diluant organique volatil ainsi qu'au moins un sel alcalin, de façon à combler la porosité en tout ou en partie de la dite électrode par la dite solution et à constituer à la surface de la dite électrode un revêtement de façon à former le séparateur en tout ou en partie.

26. Procédé de fabrication en deux étapes d'un sous ensemble selon la revendication 25 caractérisé en ce que le polyéther utilisé dans la dite solution est réticulable par voie thermique, par irradiation UV ou faisceau d'électron (EB).
27. Procédé d'assemblage d'un générateur électrochimique selon la revendication 16, par l'accolement effectué par lamination ou par pressage, de deux sous-ensembles, un anodique et un cathodique, fabriqués selon la revendication 23.
28. Procédé d'assemblage d'un générateur électrochimique selon la revendication 16, par l'accolement effectué par lamination ou par pressage, de deux sous-ensembles, un anodique et un cathodique, fabriqués selon la revendication 23 et dont la porosité de l'un des sous-ensembles n'est que partiellement comblée la dite porosité étant comblée ultérieurement au dit accolement par une imprégnation d'un électrolyte liquide.
29. Procédé d'assemblage d'un générateur électrochimique selon la revendication 16, par l'accolement effectué par lamination ou par pressage, d'une électrode cathodique poreuse et d'un sous-ensemble anodique fabriqué selon la revendication 23.
30. Procédé d'assemblage d'un générateur électrochimique selon la revendication 16, par l'accolement effectué par lamination ou par pressage, de deux sous-ensembles, un anodique et un cathodique, fabriqués selon la revendication 23 entre lesquels est inséré au moment du dit accolement un séparateur électrolytique à base de polyéther de moins de 10µm d'épaisseur contenant une charge solide.
31. Procédé d'assemblage d'un générateur électrochimique selon la revendication 16, par l'accolement effectué par lamination ou par pressage, de deux sous-ensembles, un anodique et un cathodique, fabriqués selon la revendication 25.
32. Procédé d'assemblage d'un générateur électrochimique selon la revendication 16, par l'accolement effectué par lamination ou par pressage, de deux sous-ensembles, un anodique et un cathodique, fabriqués selon la revendication 25 et dont la porosité de l'un des sous-ensembles n'est que partiellement comblée la dite porosité étant comblée ultérieurement au dit accolement par une imprégnation d'un électrolyte liquide.
33. Procédé d'assemblage d'un générateur électrochimique selon la revendication 16, par l'accolement effectué par lamination ou par pressage, d'une électrode cathodique poreuse et d'un sous-ensemble anodique fabriqué selon la revendication 25.
34. Procédé d'assemblage d'un générateur électrochimique selon la revendication 16, par l'accolement effectué par lamination ou par pressage, de deux sous-ensembles, un anodique et un cathodique, fabriqués selon la revendication 25 entre lesquels est inséré au moment du dit accolement un séparateur électrolytique à base de polyéther de moins de 10µm d'épaisseur contenant une charge solide.

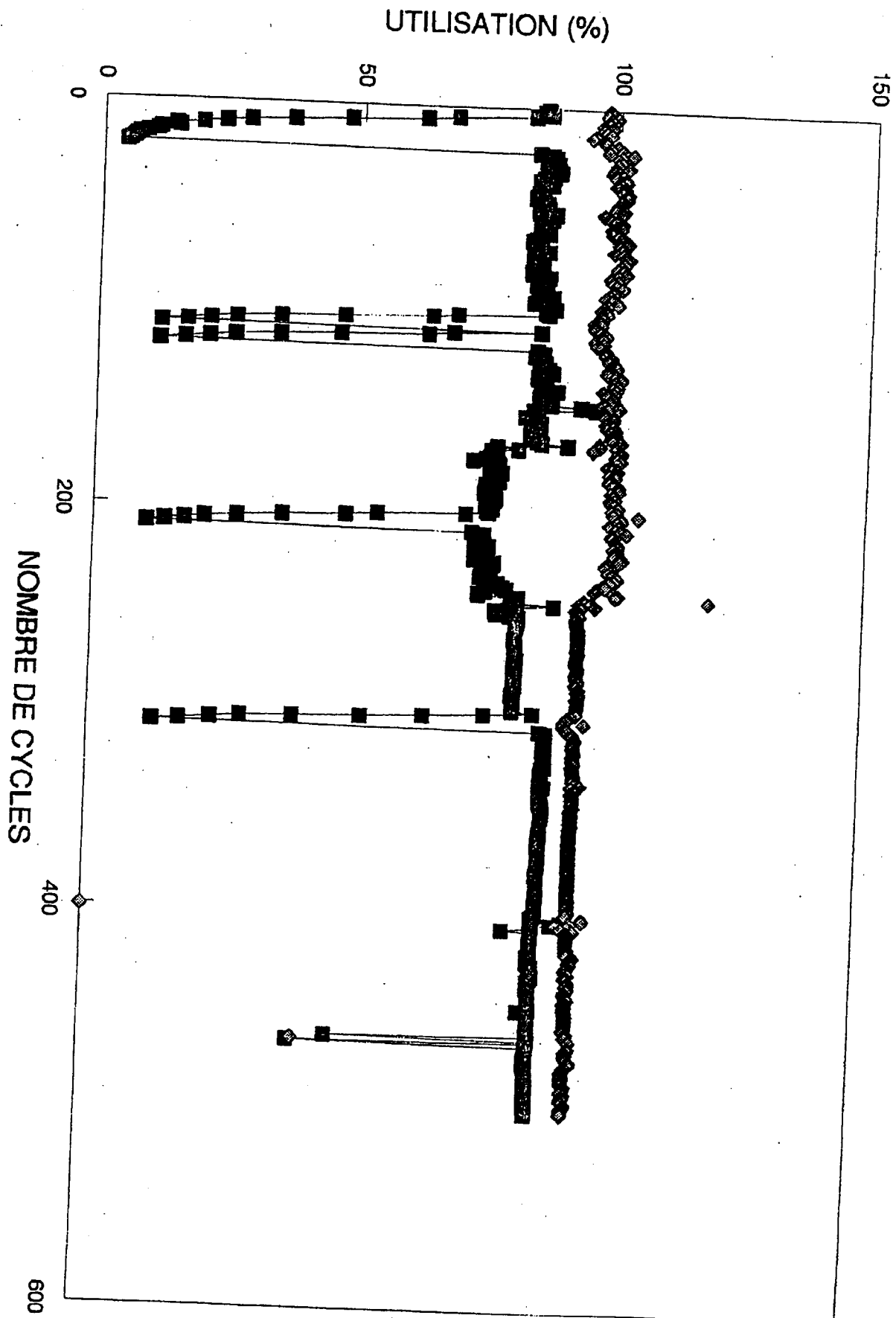


Figure #1