



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1995/07/26

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1996/01/29

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2006/09/19

(30) Priorité/Priority: 1994/07/28 (FR94.09347)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08F 128/00* (2006.01),
G02F 1/15 (2006.01), *H01M 10/26* (2006.01),
H01M 10/40 (2006.01), *H01M 4/62* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
BENRABAH, DJAMILA, FR;
ARMAND, MICHEL, FR;
DELABOUGLISE, DIDIER, FR

(73) Propriétaires/Owners:
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE, FR;
HYDRO-QUEBEC, CA

(74) Agent: OGILVY RENAULT LLP/S.E.N.C.R.L.,S.R.L.

(54) Titre : MATERIAU MACROMOLECULAIRE COMPORTANT DES SUBSTITUANTS IONIQUES ET SON UTILISATION
DANS LES SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES

(54) Title: MACROMOLECULAR MATERIAL CONTAINING IONIC SUBSTITUENTS AND USE THEREOF IN
ELECTROCHEMICAL SYSTEMS

(57) **Abrégé/Abstract:**

L'invention concerne un matériau macromoléculaire à conduction ionique. Le matériau comprend une trame linéaire ou ramifiée ou en peigne, éventuellement réticulée, qui porte des substituants ioniques; les substituants ioniques sont dérivés par réaction du groupe Y, de monomères ioniques répondant à la formule (I) $M[Y-\{O-(CHR)_p-(CH_2)_q\}_n-C(SO_2R_F)_2]_m$ dans laquelle M est un cation de valence m; R_F est un radical perfluoroalkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone; R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone; Y est un groupe allyle, glycidyle, vinylbenzyle, acryloyle ou méthacryloyle ou un atome d'hydrogène; $0 \leq n \leq 40$, $1 \leq p+q \leq 4$; si $n=0$, Y est un groupe allyle ou glycidyle ou vinylbenzyle. Utilisation du matériau comme électrolyte dans une batterie rechargeable ou comme liant dans une électrode composite.

ABRÉGÉ

L'invention concerne un matériau macromoléculaire à conduction ionique.

Le matériau comprend une trame linéaire ou ramifiée ou en peigne, éventuellement réticulée, qui porte des substituants ioniques ; les substituants ioniques sont dérivés par réaction du groupe Y, de monomères ioniques répondant à la formule (I) $M\{Y\{O-(CHR)_p-(CH_2)_q\}_n-C(SO_2R_F)_2\}_m$ dans laquelle M est un cation de valence m ; R_F est un radical perfluoroalkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone ; R est un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ; Y est un groupe allyle, glycidyle, vinylbenzyle, acryloyle ou méthacryloyle ou un atome d'hydrogène ; $0 \leq n \leq 40$, $1 \leq p+q \leq 4$; si $n=0$, Y est un groupe allyle ou glycidyle ou vinylbenzyle.

Utilisation du matériau comme électrolyte dans une batterie rechargeable ou comme liant dans une électrode composite.

La présente invention concerne un matériau macromoléculaire présentant des propriétés de conduction ionique, utilisable notamment dans les systèmes électrochimiques.

5 Les systèmes électrochimiques de stockage, notamment les batteries ou les supercapacités, ainsi que les systèmes de modulation de la lumière de type "électrochrome" fonctionnent avec des tensions élémentaires élevées et exigent par conséquent des électrolytes aprotiques dont le domaine de stabilité
10 est étendu. Parmi ces électrolytes, on connaît entre autres les électrolytes obtenus par dissolution d'un sel aisément dissociable dans un solvant comprenant un liquide polaire aprotique et/ou un polymère solvatant. Des conductivités ioniques élevées sont
15 obtenues avec des sels qui comprennent un anion à charge délocalisée sur un atome d'azote ou de carbone tels que ceux décrits par exemple dans EP-A-0 290 511 correspondant à US-A-5 194 253, ou
20 dans EP-A-0 267 107, ou dans EP-A-0 567 637.

On connaît en outre des électrolytes constitués par un matériau comprenant une trame macromoléculaire qui présente des propriétés solvatantes et qui porte des substituants comprenant
25 des groupements ioniques. A titre d'exemple, on peut citer les copolymères solvatants portant des substituants $-\text{CFX-SO}_2-\text{C}(\text{SO}_2\text{R}_F)_2\text{M}^+$ dans lesquels X représente un atome d'hydrogène ou de fluor, R_F représente un radical perfluoroalkyle et M^+
30 représente un cation métallique ou organique, décrits dans EP-A-0 603 370. On peut également citer les copolymères obtenus par copolymérisation d'un composé $[(\text{R}_F\text{SO}_2)_2\text{CY}]\text{M}^+$ dans lequel R_F représente un radical perfluoroalkyle, M^+ représente un cation
35 métallique ou organique et Y représente un groupe électro-attracteur $-\text{CN}$ ou $\text{RCO}-$ ou $\text{RPO}<$ ou RSO_2- , R

étant un radical organique possédant une fonction polymérisable, décrit dans EP-A-0 567 637. Dans ces matériaux macromoléculaires à conduction ionique, le groupement ionique est fixé sur la trame macromoléculaire par un radical comprenant une fonction électro-attractrice directement liée au carbone anionique qui porte en outre deux substituants électro-attracteurs R_FSO_2 . La préparation de tels matériaux est complexe. En outre, les matériaux dans lesquels la fonction électro-attractrice directement liée au carbone anionique est une fonction carbonyle sont particulièrement sensibles à l'hydrolyse.

Les présents inventeurs ont maintenant trouvé un matériau à conduction ionique dans lequel des groupements ioniques sont liés à la trame macromoléculaire par un radical qui, bien que n'ayant pas de groupement électro-attracteur directement relié à l'atome de carbone anionique, a toutefois d'excellentes propriétés de conduction ionique, présente un domaine de stabilité suffisant pour les applications électrochimiques envisagées et peut être préparé avec un bon rendement à partir de composés du type bis(perfluoroalkylsulfonyle)méthane.

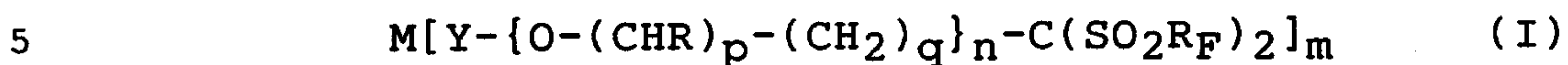
La présente invention a pour objet un matériau macromoléculaire portant des groupements ioniques.

L'invention a également pour objet un matériau à conduction ionique comprenant ledit matériau macromoléculaire portant des groupements ioniques.

En outre, l'invention a pour objet l'utilisation dudit matériau à conduction ionique comme électrolyte dans un dispositif électrochimique ou comme liant d'une électrode composite.

Le matériau macromoléculaire selon l'invention comprend une trame linéaire ou ramifiée ou en peigne, éventuellement réticulée, qui porte des

substituants ioniques. Il est caractérisé en ce que les substituants ioniques sont dérivés par réaction du groupe Y, de monomères ioniques répondant à la formule (I) :



dans laquelle

- M représente un proton, un cation de métal alcalin, un cation de métal alcalino-terreux, un cation de métal de transition, un cation de terre rare, un cation ammonium, un cation organique
- 10 choisi parmi les cations amidinium, guanidinium, pyridinium, phosphonium, sulfonium, ammonium portant au moins un substituant, ou oxonium) ;
- m représente la valence du cation M ;
- 15 - R_F est un radical perfluoroalkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence de 1 à 4 atomes de carbone ;
- R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- 20 - Y représente un groupe allyle, un groupe glycidyle, un groupe vinylbenzyle, un groupe acryloyle, un groupe méthacryloyle ou un atome d'hydrogène ;
- $0 \leq n \leq 40$, de préférence $0 \leq n \leq 10$;
- 25 - $1 \leq p+q \leq 4$;
- si $n = 0$, Y représente un groupe allyle ou un groupe glycidyle ou un groupe vinylbenzyle.

Li^+ est un cation préféré dans un matériau macromoléculaire selon l'invention.

30 Le radical perfluoroalkyle est choisi de préférence parmi un radical perfluorométhyle, un radical perfluoroéthyle, un radical perfluoropropyle, un radical isoperfluoropropyle, un radical perfluorobutyle.

35 Dans un mode de réalisation particulier, un matériau macromoléculaire selon l'invention comprend

au moins un segment constitué essentiellement par des unités solvatantes, par exemple des unités éther, amine ou sulfure, parmi lesquelles certaines portent un substituant ionique $-\{Y'-\{O-(CHR)_p-(CH_2)_q\}_n-C(SO_2R_F)_2\}^-$ lié à la trame macromoléculaire par le radical Y' dérivé du radical Y du monomère ionique (I). Dans la suite du texte, le terme "segment" signifie aussi bien un segment constitué par une seule unité monomère qu'un segment constitué par plusieurs unités monomères identiques ou différentes. Le terme "substituant ionique" désigne un substituant $-\{Y'-\{O-(CHR)_p-(CH_2)_q\}_n-C(SO_2R_F)_2\}^-$ dans lequel Y', R, R_F, p, q, et n ont la signification donnée précédemment. Les matériaux macromoléculaires qui comprennent des segments solvatants constitués d'unités oxyalkylène parmi lesquelles certaines portent un substituant ionique sont particulièrement préférés. Les unités oxyalkylène peuvent porter en outre d'autres substituants tels que des substituants alkyle, ayant de préférence de 1 à 10 atomes de carbone, ou des substituants oxyalkylène ou polyoxyalkylène ayant de préférence de 1 à 10 atomes de carbone.

De préférence, le segment solvatant est un homopolymère d'oxyde d'éthylène ou un copolymère statistique ou à tendance statistique constitué essentiellement d'unités oxyde d'éthylène parmi lesquelles au moins certaines portent un substituant ionique. Parmi les copolymères, ceux qui comportent au moins 70% d'unités oxyde d'éthylène, rapporté au nombre total d'unités monomères, sont particulièrement préférés. Les comonomères sont choisis parmi les monomères qui conservent le caractère solvatant du segment. A titre d'exemple, on peut citer l'oxyde de propylène, l'oxyméthylène, l'oxétane, le tétrahydrofurane, le dioxolane et les

alkyléthers de glycidyle. La masse d'un segment solvatant est de préférence comprise entre 150 et 20000, plus particulièrement entre 150 et 10000. Les segments solvatants sont reliés entre eux et éventuellement à d'autres segments par formation de liaisons -C-C- ou -C-O-, de manière à former des macromolécules ayant une structure linéaire ou ramifiée, éventuellement sous forme réticulée.

Dans un autre mode de réalisation particulier, un matériau macromoléculaire selon l'invention comprend au moins un segment constitué par des unités non solvatantes parmi lesquelles au moins certaines portent un substituant ionique. Le segment non solvatant peut être choisi parmi les polyènes, les polyesters, les polyamides, les polynitriles et les polyvinyléthers.

Dans un matériau macromoléculaire selon l'invention, un segment tel que défini ci-dessus peut être relié à d'autres segments de même nature, ou à des segments de nature différente. Le groupe de liaison peut être un groupe divalent, et le matériau macromoléculaire selon l'invention est alors essentiellement linéaire. Le groupe de liaison peut également être un groupe de liaison trivalent ou tétravalent, et le matériau macromoléculaire selon l'invention est ramifié, et éventuellement réticulé. Un matériau macromoléculaire selon l'invention peut ainsi inclure des segments à caractère solvatant portant des substituants ioniques et/ou des segments à caractère solvatant ne portant pas de substituants ioniques, et/ou des segments non solvatants portant des substituants ioniques, et/ou des segments non solvatants ne portant pas de substituants ioniques.

Un matériau macromoléculaire selon l'invention portant des substituants ioniques peut être obtenu par différents procédés.

Un procédé de préparation d'un matériau macromoléculaire selon l'invention consiste à effectuer une réaction de co-réticulation entre un matériau macromoléculaire substitué par des radicaux portant des doubles liaisons carbone-carbone et au moins un monomère ionique (I) selon l'invention dans lequel Y représente un groupe allyle, un groupe glycidyle, un groupe acryloyle ou un groupe méthacryloyle. Ce procédé est particulièrement intéressant pour la préparation d'un matériau macromoléculaire selon l'invention comprenant une trame polyéther. Parmi les polyéthers substitués par des radicaux portant des doubles liaisons carbone-carbone, on peut citer les copolymères d'au moins un éther cyclique substitué ou non par un radical saturé du type alkyle ou poly(alkyloxy), et d'au moins un éther cyclique substitué par un radical insaturé comprenant une double liaison carbone-carbone. De tels copolymères peuvent être obtenus par polymérisation cationique, par polymérisation anionique ou par une polymérisation de Vandenberg. Parmi les éthers cycliques non substitués ou portant un substituant saturé, on peut citer l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'époxybutane, le dioxolane, le tétrahydrofurane. Parmi les éthers portant un substituant insaturé, on peut citer les époxyalcènes, tel que l'époxy-1,2-hexène-5, l'époxy-1,2-octène-7, l'allylglycidyléther, le furfurylglycidyléther, les oxirannes portant un substituant acryloxyalkylène ou méthacryl-oxyalkylène, un substituant allyloxyalkylène ou un substituant allyle. Parmi les monomères ioniques (I) particulièrement appropriés pour la réaction de co-réticulation avec un polyéther, on peut citer le sel de lithium du 4,4 bis(trifluorométhylsulfonyl)-1

butène, le sel de lithium de l'acrylate de 3,3-bis(trifluorométhylsulfonyl)-1-propyle.

Un autre procédé de préparation d'un matériau macromoléculaire de l'invention du type polyéther
5 consiste à effectuer une réaction de copolymérisation entre au moins un monomère qui possède une fonction éther et au moins un monomère ionique (I) dans lequel Y représente un groupe glycidyle, un groupe acryloyle ou un groupe
10 méthacryloyle. Parmi les monomères saturés possédant une fonction éther, on peut citer l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'époxybutane, le dioxolane, le tétrahydrofurane. Parmi les éthers portant un substituant insaturé, on peut citer les
15 époxyalcènes, tel que l'époxy-1,2-hexène-5, l'époxy-1,2-octène-7, l'allylglycidyléther, le furfurylglycidyléther, les oxirannes portant un substituant acryloxyalkylène ou méthacryl-oxyalkylène, un substituant allyloxyalkylène ou un substituant
20 allyle. Parmi les monomères ioniques (I) particulièrement appropriés pour la réaction de copolymérisation avec un éther monomère, on peut citer le sel de lithium de l'acrylate de 3,3-bis(trifluorométhylsulfonyl)-1-propyle.

25 Un troisième procédé de préparation d'un matériau macromoléculaire de l'invention consiste à effectuer une réaction de polycondensation entre au moins un monomère ionique (I) dans lequel Y représente un atome d'hydrogène et au moins un
30 monomère possédant des fonctions ne réagissant pas directement avec le groupe OY = OH du monomère ionique, mais réagissant avec le groupe OH du monomère ionique par l'intermédiaire d'un agent de couplage qui possède au moins deux fonctions
35 capables de réagir sur les fonctions -OH. La fonctionnalité moyenne des entités réagissantes doit

être au moins égale à 2. Une telle réaction de polycondensation est effectuée en présence d'une base forte telle que KOH par exemple.

D'une manière analogue, un matériau macromoléculaire de la présente invention peut être préparé par un procédé qui consiste à effectuer une réaction de polycondensation entre au moins un monomère ionique (I) dans lequel Y représente un atome d'hydrogène et un prépolymère possédant des fonctions ne réagissant pas directement avec le groupe OY = OH du monomère ionique, mais réagissant avec le groupement OH du monomère ionique par l'intermédiaire d'un agent de couplage qui possède au moins deux fonctions capables de réagir sur les fonctions -OH. La fonctionnalité moyenne des entités réagissantes doit être au moins égale à 2.

Parmi les agents de couplage, on peut citer notamment les dérivés chlorés d'alcènes, par exemple du cis 2-butène, du trans 2-butène, du méthyl 2-propène, du cis 2,4-hexadiène, et plus particulièrement le 3-chloro-2-chlorométhyl-1-propène.

Un monomère ionique (I) utilisable dans ce troisième type de procédé est le sel de lithium du 4,4-bis(trifluorométhylsulfonyl)-1-butanol.

Le procédé de polycondensation est particulièrement approprié pour l'obtention de matériau macromoléculaire selon l'invention comprenant des segments du type polyéther. Dans ce cas particulier, le monomère réagissant avec le groupe OH du monomère ionique par l'intermédiaire d'un agent de couplage possède en outre au moins une fonction éther. A titre d'exemple d'un tel monomère, on peut citer le glycérol. Le prépolymère réagissant avec le groupe OH du monomère ionique par l'intermédiaire d'un agent de couplage possède en outre des fonctions éther et peut être choisi parmi

les polyalkylènes glycols ou les polyalkylènes polyols. Les polyéthylènes glycols et les polyéthylènes triols sont particulièrement appropriés.

5 Un matériau macromoléculaire de la présente invention peut être utilisé pour l'élaboration d'un matériau à conduction ionique.

Un matériau à conduction ionique de la présente invention peut contenir, outre le matériau
10 macromoléculaire obtenu à partir des monomères ioniques (I), un composé polaire aprotique.

Lorsque le matériau macromoléculaire présente des propriétés solvatantes intrinsèques, il peut être utilisé en lui-même comme matériau à conduction
15 ionique. Il peut contenir en outre de 2% à 98% d'un composé aprotique polaire liquide aux températures d'utilisation ; aux faibles teneurs en composé polaire aprotique, le matériau est plastifié ; aux teneurs élevées en composé polaire aprotique, le
20 matériau est gélifié.

Lorsque le matériau macromoléculaire selon l'invention ne présente pas de propriété solvatantes intrinsèques, il peut être utilisé pour la
préparation d'un matériau à conduction ionique en
25 lui ajoutant au moins 5% en volume de composé polaire aprotique.

Le composé polaire aprotique peut être choisi dans le groupe constitué par les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou
30 cycliques, les polyéthers, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles.

Pour l'élaboration d'un matériau à conduction, on peut également mélanger un matériau
35 macromoléculaire selon l'invention qui ne présente pas de propriétés solvatantes suffisantes avec un

matériau macromoléculaire qui présente un fort caractère solvatant, par exemple un polyéther.

Un matériau à conduction ionique de l'invention possède une conduction ionique majoritairement assurée par les ions M^{m+} du substituant ionique. Dans certains cas, il peut être avantageux d'y ajouter un sel d'un cation M' et d'un anion choisi parmi ClO_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , $R_FSO_3^-$, $CH_3SO_3^-$, $N(R_FSO_2)_2^-$, $C(R_FSO_2)_3^-$ et $CF(R_FSO_2)_2^-$, R_F représentant un groupe perfluoroalkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un atome de fluor. Le cation M' est choisi parmi un proton, un cation de métal alcalin, un cation de métal alcalino-terreux, un cation de métal de transition, un cation de terre rare, un cation ammonium, un cation organique choisi parmi les cations amidinium, guanidinium, pyridinium, phosphonium, sulfonium, ammonium portant au moins un substituant, oxonium. M' peut être identique à M ou différent de M au sein d'un même matériau.

Un matériau à conduction ionique selon la présente invention peut être utilisé avantageusement dans une batterie rechargeable au lithium dont le fonctionnement est assuré par la circulation réversible d'ions lithium dans un électrolyte entre une électrode positive et une électrode négative. Le matériau peut être utilisé comme électrolyte. Il peut également être utilisé comme liant dans une électrode composite, qu'il s'agisse d'une électrode positive ou d'une électrode négative.

Une électrode composite négative peut être élaborée en introduisant un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions lithium à bas potentiel rédox dans une solution d'un matériau à conduction ionique selon l'invention dans un solvant polaire aprotique, en épandant le mélange

obtenu sur un feillard de métal ou de plastique métallisé servant de collecteur, puis en évaporant le solvant à chaud sous atmosphère d'azote. Le matériau capable d'insérer de manière réversible des ions lithium à bas potentiel rédox peut être choisi 5 parmi les matériaux carbonés, naturels ou de synthèse, incluant un coke de pétrole, un graphite, un whisker de graphite, une fibre de carbone, un méso-carbone en micro-grains, un coke de brai, un 10 coke à morphologie en aiguille, et parmi les oxydes incluant Li_xMoO_2 ou Li_xWO_2 dans lesquels $0 \leq x \leq 1$, $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ avec $0 \leq x \leq 8$, $\text{Li}_{4+x}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec $0 \leq x \leq 5$, les sulfures incluant $\text{Li}_{9+x}\text{Mo}_6\text{S}_6$ avec $0 \leq x \leq 4$, et Li_xTiS_2 avec $0 \leq x \leq 2$, et les oxysulfures.

15 Une électrode positive composite comprend un composé conférant des propriétés de conduction électronique, une matière active et un matériau à conduction ionique de la présente invention à titre de liant. Le composé conférant les propriétés de 20 conduction électronique peut être choisi parmi les différentes formes de carbone soit pulvérulent, soit sous forme de fibres, les poudres de métaux peu oxydables, de leurs nitrures ou de leurs carbures. La matière active peut être choisie parmi les 25 oxydes, notamment les oxydes de métaux de transition (par exemple Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co ou Ni), seuls ou en mélange, ou sous forme de composés définis en particulier avec l'oxyde de lithium. Une électrode composite peut être élaborée en mélangeant la 30 matière active et le composé conférant des propriétés de conduction électronique dans une solution du liant dans un solvant approprié, en épandant le mélange obtenu sur un feillard de métal ou de plastique métallisé servant de collecteur, 35 puis en évaporant le solvant à chaud sous atmosphère d'azote.

Un matériau à conduction ionique de la présente invention peut en outre être utilisé comme électrolyte dans une supercapacité, et/ou comme liant de l'électrode positive composite et/ou de l'électrode négative composite.

Un matériau à conduction ionique de la présente invention peut en outre être utilisé comme électrolyte dans les systèmes de modulation de la lumière du type électrochrome.

La présente invention est décrite plus en détail dans les exemples ci-dessous. Ces exemples sont destinés à illustrer l'invention sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1

Le 4,4 bis(trifluorométhylsulfonyl)-1 butène est préparé et purifié selon l'exemple 2 de US-A-3,758,593, par action de chlorure de méthylmagnésium sur le bis(perfluorosulfonyl) méthane en solution dans le THF. Le sel de lithium correspondant est obtenu par action d'un excès de carbonate de lithium dans l'eau, évaporation et extraction du sel $\text{Li}[\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{C}(\text{SO}_2\text{RF})_2]$ dans l'acétone.

Un électrolyte polymère à transport cationique unitaire est préparé à partir de 4 g d'un copolymère d'oxyde d'éthylène (95 mole %) et d'allylglycidyl-éther (5%) de masse moléculaire $M_w \approx 230\ 000$ et de 530 mg du sel obtenu précédemment. Les deux composants sont mis en solution dans 20 ml d'acétonitrile et on ajoute 70 mg de peroxyde de benzoyle. La solution est épandue à l'aide d'un gabarit pour obtenir après évaporation un film de 40 μm . Par chauffage à 80°C sous atmosphère d'argon, le film est réticulé et acquiert une bonne tenue mécanique.

EXEMPLE 2

Un générateur électrochimique est constitué par l'empilement d'un feuilllard de lithium métallique de 20 μm d'épaisseur, d'un film de l'électrolyte préparé selon l'exemple 1 et d'une électrode composite de 80 μm constituée par 40% d'oxyde de vanadium V_2O_5 , 7% de noir d'acétylène, 45% du mélange d'un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'allylglycidyl-éther analogue à celui de l'exemple 1, 8% du sel de lithium de l'exemple 1 et 1% de peroxyde de benzoyle, tous les pourcentages étant exprimés en volume. La réticulation de l'électrode composite est assurée par dissociation thermique de l'initiateur à 80°C. Deux films de polypropylène métallisé de 8 μm situés de part et d'autre de l'empilement servent de collecteurs de courant. Ce générateur est rechargeable et possède une tension moyenne de 2,8 V avec une densité de courant de 200 μA à 40°C.

20

EXEMPLE 3

Le 4,4 bis(trifluorométhylsulfonyl)-1-butanol est préparé par addition stoechiométrique d'oxétane sur le composé $(\text{MgCl})_2\text{C}(\text{SO}_2\text{RF})_2$ en solution dans le THF suivie d'une acidification du milieu et d'une extraction à l'éther. Le produit est purifié par distillation et le sel de potassium est préparé de la même manière que dans l'exemple 1 par action du carbonate de potassium en excès et extraction du résidu sec à l'acétone.

30

4,3 g de ce composé, 25 g d'un poly oxyde d'éthylène triol obtenu à partir du glycérol et de masse $M = 2000$, commercialisé par la société DKS (Osaka, Japon), 3,5 g d'hydroxyde de potassium en poudre et 3,12 g de 3-chloro-2-chlorométhyl-1-propène sont introduits dans un réacteur muni d'une agitation mécanique. Le mélange est porté à 40°C et on ajoute après 2 heures 20 ml de THF. La réaction

35

de polycondensation est terminée après 30 heures et le mélange réactionnel est dilué dans 75 ml de THF et centrifugé pour éliminer KCl formé et KOH en excès. Le polymère est précipité dans 400 ml d'éther
5 maintenu à -10°C et filtré. Le polyélectrolyte est mis en solution dans le méthanol et les ions potassium sont échangés pour les ions lithium à l'aide d'une résine échangeuse d'ions de type polystyrène-sulfonate. Un film de $35\ \mu\text{m}$ est préparé
10 par une technique similaire à l'exemple 1. Après réticulation des doubles liaisons amorcée par 1% en poids d'azobis(isobutyronitrile), l'électrolyte a une conductivité supérieure à $10^{-6}\ \text{Scm}^{-1}$ à 25°C .

EXEMPLE 4

15 L'acrylate de 3,3-bis(trifluorométhylsulfonyl)-1-propyle est préparé selon l'exemple 13 de US-A-3,758,593, en faisant réagir un mélange de 3,3-bis-(trifluorométhylsulfonyl)-1-propan-1-ol en solution dans le benzène avec l'acide acrylique. Le sel de
20 lithium correspondant est obtenu par action d'un excès de carbonate de lithium. 1,3 g de ce sel de lithium sont copolymérisés avec 4,5 g d'acrylate de méthoxyoligoéthylène glycol de masse 1000 en solution dans l'eau en utilisant un initiateur rédox
25 ($\text{FeSO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). La solution visqueuse obtenue est épandue et évaporée sur une plaque de verre recouverte de 100 nm d'oxyde d'indium dopé à l'étain (ITO) et de 500 nm de trioxyde de tungstène WO_3 . Le film d'électrolyte après séchage est recouvert par
30 une autre plaque de verre de taille identique recouverte également de 100 nm d'ITO et de 400nm d'oxyde mixte $\text{Li}_x\text{CeO}_2\text{-TiO}_2$. L'ensemble constitue un système électrochrome dont la couleur passe au bleu foncé par application d'une tension de 1,5 V entre les
35 électrodes d'ITO.

EXEMPLE 5

A une 0,1 mole de bis(nonafluorobutylsulfonyl)méthane en solution dans 50 ml de THF, on ajoute 0,2 mole d'oxyde d'éthylène. Après évaporation du solvant, l'hydroxyéthoxy-3,3-bis(nonafluorobutylsulfonyl)-1-propane est séparé par reprise par 100 ml d'eau, ajustement du pH à 1 à l'aide d'acide chlorhydrique concentré et extraction de la phase organique à l'éther éthylique. Le produit est purifié par chromatographie. Le sel de sodium du glycidoxyéthoxy-3,3-bis(nonafluorobutylsulfonyl)-1-propane est obtenu par réaction de l'épichlorhydrine sur le composé hydroxylé précédemment préparé en présence de deux équivalents d'hydroxyde de sodium. Par échange sur une colonne de type Amberlyst[®] (Amberlite 200), le sodium est remplacé par du lithium.

Dans un réacteur pressurisé en acier inoxydable de la société Parr[®] muni d'une agitation mécanique, on prépare un catalyseur de type Vandenberg par addition de 100 µl d'eau et 0,5 ml de pentanedione à une solution de 1,2 g de triéthylaluminium dans 50 ml de THF. 5 g du sel de lithium du glycidoxyéthoxy-3,3-bis(nonafluorobutylsulfonyl)-1-propane, 2,4 g d'allyl glycidyl éther et 22 g d'oxyde d'éthylène sont introduits dans le réacteur qui est chauffé à 120°C pendant trente heures sous une pression de 700 kPa. Après refroidissement et ouverture, la polymérisation est arrêtée par addition de 10 ml de méthanol. Le copolymère ionique obtenu est séparé par précipitation dans l'éther, et purifié par trois séquences de dissolution dans l'éthanol et de précipitation dans l'éther.

Ce copolymère peut être réticulé par l'intermédiaire des doubles liaisons pendantes des segments allylglycidyl éther qui deviennent actives en présence d'un amorceur de type radicalaire tel

que le peroxyde de benzoyle ou l'azobis(isobutyronitrile) par chauffage à 80°C. Une membrane obtenue par réticulation du copolymère peut être utilisée comme électrolyte dans un générateur électrochimique.

Le copolymère peut en outre être utilisé comme liant d'une électrode composite. Une telle électrode peut être réalisée à partir d'une composition comprenant une matière active d'électrode, un composé assurant la conduction électronique, un solvant et le copolymère à titre de liant. La composition est épanchée sur un substrat, le solvant est évaporé et le copolymère est réticulé. La membrane obtenue constitue une électrode composite et présente une bonne tenue mécanique.

EXEMPLE 6

Le sel de potassium du glycidoxyéthoxy-3,3-bis(trifluorométhylsulfonyl)-1-propane est obtenu de la même manière que le sel de l'exemple 5 à partir de (CF₃SO₂)CH₂.

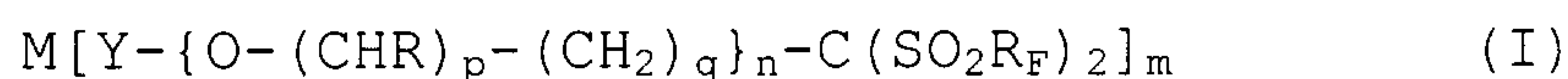
Dans un réacteur Parr[®] muni d'une agitation mécanique, on introduit 150 ml de THF anhydre et 280 mg de terbutoxyde de potassium. 8 g du sel de potassium du glycidoxyéthoxy-3,3-bis(trifluorométhanesulfonyl)-1-propane, 2 g d'allyl glycidyl éther, 5 g d'oxyde de propylène et 45 g d'oxyde d'éthylène sont introduits dans le réacteur qui est chauffé à 65°C pendant deux heures pour permettre la copolymérisation anionique des monomères. Le copolymère ionique obtenu est séparé par précipitation dans l'éther, et purifié par trois séquences de dissolution dans l'éthanol et précipitation dans l'éther.

De la même manière que dans l'exemple 5, ce copolymère peut être réticulé par l'intermédiaire des doubles liaisons des segments allylglycidyl

éther par chauffage à partir de 60°C en présence de
2% en poids d'initiateur radicalaire. Le copolymère
réticulé obtenu sous forme d'une membrane peut être
utilisé comme électrolyte dans un générateur
5 électrochimique. Une membrane obtenue à partir d'une
composition contenant le dit copolymère, un solvant,
un matériau assurant la conduction électronique et
une matière active d'électrode, peut constituer une
électrode composite.

Les réalisations de l'invention au sujet desquelles un droit exclusif de propriété ou de privilège est revendiqué sont définies comme suit :

1. Matériau macromoléculaire comprenant une trame linéaire ou ramifiée ou en peigne, éventuellement réticulée, qui porte des substituants ioniques, caractérisé en ce que les substituants ioniques sont dérivés par réaction du groupe Y, de monomères ioniques répondant à la formule (I) :



dans laquelle

- M représente un ion H⁺, un cation de métal alcalin, un cation de métal alcalino-terreux, un cation de métal de transition, un cation de terre rare, un cation ammonium, ou un cation organique choisi parmi les cations amidinium, guanidinium, pyridinium, phosphonium, sulfonium, ammonium portant au moins un substituant, et oxonium ;
- m représente la valence du cation M ;
- R_F est un radical perfluoroalkyle linéaire ou ramifié ayant de 1 à 8 atomes de carbone ;
- R représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle ayant de 1 à 4 atomes de carbone ;
- Y représente un groupe allyle, un groupe glycidyle, un groupe vinylbenzyle, un groupe acryloyle, un groupe méthacryloyle ou un atome d'hydrogène ;
- 0 ≤ n ≤ 40 ;
- 1 ≤ p+q ≤ 4 ;
- si n = 0, Y représente un groupe allyle ou un groupe glycidyle ou un groupe vinylbenzyle
- la trame du matériau macromoléculaire comprend au moins un segment constitué essentiellement par des unités solvatantes éther, amine ou sulfure, qui portent ledit substituant ionique et des unités solvatantes éther, amine ou sulfure qui ne portent pas ledit substituant ionique, et/ou au moins un segment constitué par des unités non solvatantes qui portent ledit substituant ionique et par des unités non solvatantes qui ne portent

pas ledit substituant ionique, ledit segment constitué par des unités non solvatantes étant choisi parmi les polyènes, les polyesters, les polyamides, les polynitriles et les polyvinyléthers.

2. Matériau macromoléculaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que M représente le lithium.

3. Matériau macromoléculaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que R_F est choisi parmi un radical perfluorométhyle, un radical perfluoroéthyle, un radical perfluoropropyle, un radical isoperfluoropropyle ou un radical perfluorobutyle.

4. Matériau macromoléculaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que les unités solvatantes sont des unités oxyalkylène qui portent ledit substituant ionique et des unités oxyalkylène qui ne portent ledit substituant ionique.

5. Matériau macromoléculaire selon la revendication 4, caractérisé en ce que les unités oxyalkylène portent en outre des substituants alkyles, ayant de 1 à 10 atomes de carbone, ou des substituants oxyalkylène ou polyoxyalkylène ayant de 1 à 10 atomes de carbone.

6. Matériau macromoléculaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que la trame macromoléculaire est constituée par plusieurs segments de même nature ou de nature différente, choisis parmi les segments constitués par des unités solvatantes et les segments constitués par des unités non solvatantes définies dans la revendication 1.

7. Matériau à conduction ionique, caractérisé en ce qu'il est constitué par un matériau macromoléculaire selon l'une des revendications 1 à 6.

8. Matériau à conduction ionique, caractérisé en ce qu'il contient un matériau macromoléculaire selon l'une des revendications 1 à 6, et un composé polaire aprotique choisi dans le groupe constitué par les carbonates linéaires ou cycliques, les éthers linéaires ou cycliques, les polyéthers, les esters linéaires ou cycliques, les sulfones linéaires ou cycliques, les sulfamides et les nitriles.

9. Matériau à conduction ionique selon la revendication 8, caractérisé en ce que la teneur en composé

polaire aprotique est comprise entre 2 et 98% en fraction volumique.

10. Matériau à conduction ionique selon la revendication 9, caractérisé en ce que la teneur en composé polaire aprotique est comprise entre 5 et 98% en fraction volumique.

11. Matériau à conduction ionique selon l'une des revendications 7 ou 8, caractérisé en ce qu'il comprend au moins un sel d'un cation M' et d'un anion choisi parmi ClO_4^- , AsF_6^- , PF_6^- , BF_4^- , R_FSO_3^- , CH_3SO_3^- , $\text{N}(\text{R}_F\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{R}_F\text{SO}_2)_3^-$ et $\text{CF}(\text{R}_F\text{SO}_2)_2^-$, R_F représentant un groupe perfluoroalkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone ou un atome de fluor, le cation M' étant choisi parmi l'ion H^+ , un cation de métal alcalin, un cation de métal alcalino-terreux, un cation de métal de transition, un cation ammonium, un cation de terre rare, et un cation organique choisi parmi les cations amidinium, guanidinium, pyridinium, phosphonium, sulfonium, ammonium portant au moins un substituant et oxonium.

12. Utilisation d'un matériau à conduction ionique selon l'une des revendications 7 à 11 dans une batterie rechargeable au lithium dont le fonctionnement est assuré par la circulation réversible d'ions lithium dans un électrolyte entre une électrode positive et une électrode négative.

13. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que l'électrolyte de la batterie contient le matériau à conduction ionique.

14. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce qu'au moins une électrode de la batterie est une électrode composite et le matériau à conduction ionique constitue un liant.

15. Utilisation d'un matériau à conduction ionique selon l'une des revendications 7 à 11 dans une supercapacité.

16. Utilisation d'un matériau à conduction ionique selon l'une des revendications 7 à 11 comme électrolyte d'un système électrochrome de modulation de la lumière.