



(22) Date de dépôt/Filing Date: 2004/10/12

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2006/04/12

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C08L 101/12* (2006.01),
H01M 2/16 (2006.01), *C08J 5/22* (2006.01),
C08J 5/20 (2006.01)

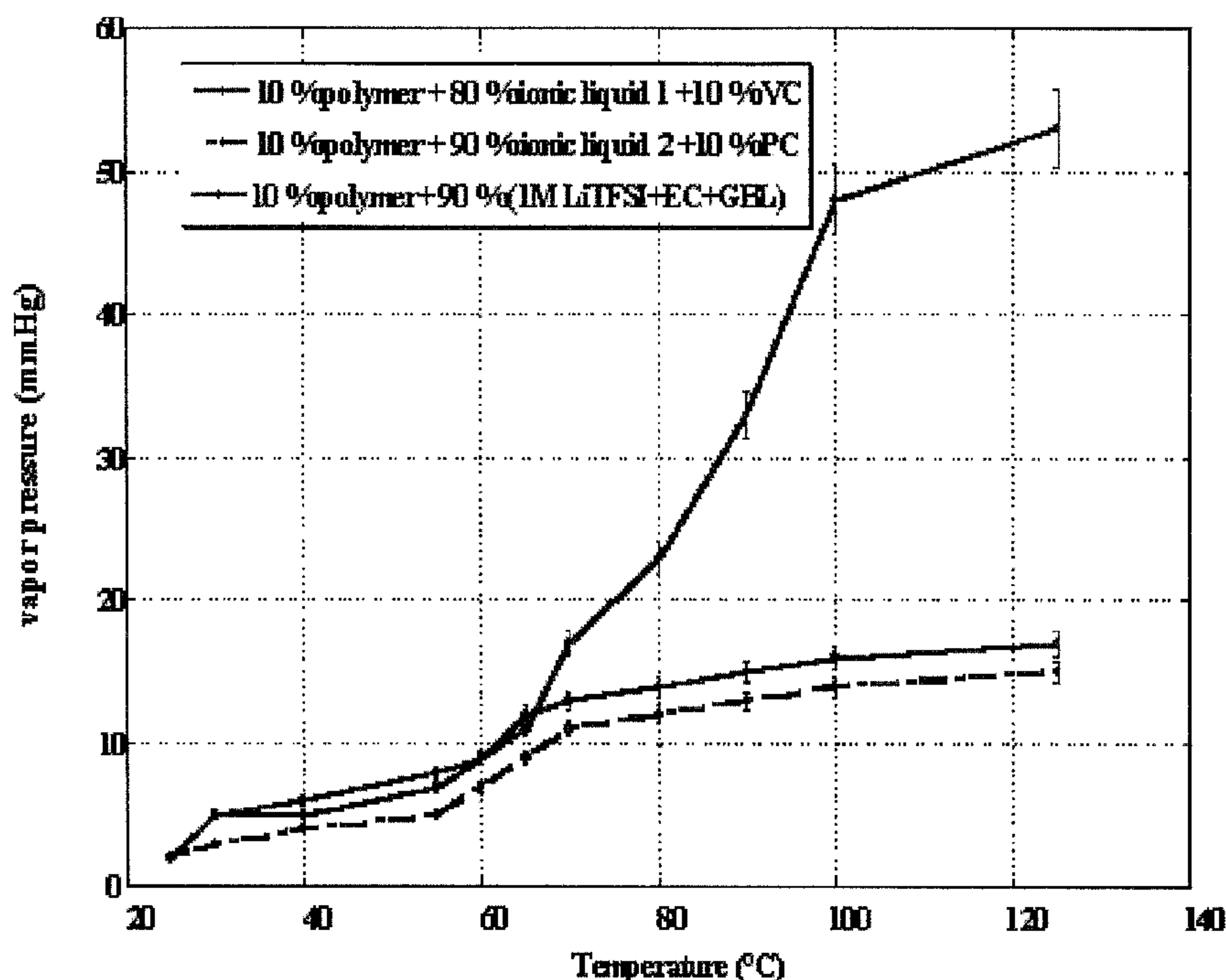
(71) Demandeur/Applicant:
HYDRO-QUEBEC, CA

(72) Inventeurs/Inventors:
ZAGHIB, KARIM, CA;
CHAREST, PATRICK, CA;
GUERFI, ABDELBAST, CA;
DONTIGNY, MARTIN, CA;
PETITCLERC, MICHEL, CA

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

(54) Titre : MELANGE TERNAIRE POLYMERE - SEL FONDU - SOLVANT, PROCEDE DE FABRICATION ET
UTILISATION DANS LES SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES

(54) Title: POLYMER-FUSED SALT-SOLVENT MIXTURE, PROCESS FOR ITS MANUFACTURE AND USE OF THE
MIXTURE IN ELECTROCHEMICAL SYSTEMS



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention concerne un mélange ternaire polymère-sel fondu-solvant (PSS) ou un mélange quaternaire renfermant les ingrédients du mélange ternaire plus un sel de conduction ionique. L'invention concerne en outre un procédé pour la préparation du mélange ternaire ou quaternaire, un procédé pour la préparation d'un système électrochimique, un procédé pour la préparation d'une membrane électrochimique, un procédé pour la préparation d'un dispositif électrochromique, et un procédé pour la préparation d'un générateur de type batterie. L'invention concerne en outre l'utilisation d'un mélange ternaire ou quaternaire dans l'une des applications suivantes : électrolyte pour système électrochimique, générateur électrochimique et catalyseur.

PRECIS

L'invention concerne un mélange ternaire polymère-sel fondu-solvant (PSS) ou un mélange quaternaire renfermant les ingrédients du mélange ternaire plus un sel de conduction ionique. L'invention concerne en outre un procédé pour la préparation du mélange ternaire ou quaternaire, un procédé pour la préparation d'un système électrochimique, un procédé pour la préparation d'une membrane électrochimique, un procédé pour la préparation d'un dispositif électrochromique, et un procédé pour la préparation d'un générateur de type batterie. L'invention concerne en outre l'utilisation d'un mélange ternaire ou quaternaire dans l'une des applications suivantes : électrolyte pour système électrochimique, générateur électrochimique et catalyseur.

MÉLANGE TERNAIRE POLYMERE – SEL FONDU - SOLVANT,
PROCÉDÉ DE FABRICATION ET UTILISATION DANS LES SYSTEMES
ÉLECTROCHIMIQUES

DOMAINE DE L'INVENTION

- 5 La présente invention est relative à un électrolyte obtenu à partir d'un mélange ternaire polymère-sel fondu-solvant, ou à partir du mélange quaternaire correspondant incorporant additionnellement un sel de conduction ionique, ainsi qu'à ses procédés de préparation, notamment ceux mettant en œuvre des étapes de mélange.
- 10 Cet électrolyte se présente avantageusement sous forme transparente, homogène et liquide et est utilisé dans des applications de type électrochimique et catalytique. Parmi les nombreuses applications envisagées, on peut mentionner l'utilisation comme séparateur et comme conducteur ionique dans les cellules de type électrochromique et, plus particulièrement, dans des
- 15 fenêtres électrochromiques.

Les fenêtres électrochromiques ainsi obtenues présentent un intérêt particulier en raison de leur efficacité énergétique, de leur confort d'utilisation par contrôle de la lumière et de leur esthétique architecturale.

ART ANTÉRIEUR

- 20 Des électrolytes à base de sel fondu sont décrits notamment dans la publication Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte, de M. Armand et al., publiée dans Electrochimica Acta 49 (2004)4583-4588. Les électrolytes décrits dans ce document sont destinés à être utilisés dans des batteries au lithium et ne contiennent ni polymère, ni solvant et aucune mention de
- 25 transparence n'y apparaît.

Des électrolytes à base de polymères polyéther multibranches sont décrits dans la demande de brevet européen de la société Dai-Ichi-Kogyo Seiyaku Co. portant le numéro EP-A-1.249.461, ces électrolytes ne contiennent aucun sel fondu et ne sont pas transparents.

- 5 Des électrolytes obtenus à partir de polymères 3 branches sont décrits dans le brevet d'Hydro-Québec US-A-6.280.882, publié le 28 août 2001. Ils sont transparents mais ne contiennent aucun sel fondu.

Des électrolytes obtenus à partir de polymères à 4 branches sont décrits dans la demande internationale WO 03/063287, au nom d'Hydro-Québec. Les
10 polymères mentionnés présentent des terminaisons hybrides acrylates (de préférence méthacrylates) et alkoxy (de préférence alkoxy avec de 1 à 8 atomes de carbone, plus préférentiellement encore méthoxy ou éthoxy), ou encore vinyle. Une branche au moins dudit polymère à quatre branches (et de préférence au moins deux branches) étant susceptible(s) de donner lieu à une
15 réticulation. Ces polymères sont transformés en matrice polymère, éventuellement en présence d'un solvant organique, par réticulation. Les électrolytes ainsi obtenus contiennent éventuellement un sel de lithium, ne contiennent pas de sel fondu mais sont transparents.

La publication de T. Kubo et alias Current state of art for NOC-AGC
20 electrochromic windows for architectural and automotive application, dans la revue Solid States Ionics 165(2003) pages 209 à 216 présente la synthèse de donneur-accepteur de type électrochromique organique (EC) permettant d'augmenter la résistance à l'irradiation ultra-violette. Deux types de fenêtre électrochromique (ECW) y sont décrits. La première fenêtre est obtenue avec
25 un matériau violagène-ferrocène et l'autre avec une électrode à base de carbone. Ces fenêtres électrochromiques diffèrent de celles, objets de la présente invention, en ce que le séparateur utilisé est de type binaire à base de polymère

et d'un solvant, et il se présente sous forme d'un gel. Ces fenêtres présentent des inconvénients en terme de sécurité et de rapidité de réponse (coloration-décoloration).

Le même auteur, en pages 97 à 104 du même document, décrit une contre
5 électrode à base de carbone pour fenêtre électrochromique présentant une durabilité significative due à l'incorporation de la contre électrode. Ces fenêtres électrochromiques diffèrent de celles objet de la présente invention en ce que le séparateur utilisé est binaire, à base de polymère et solvant, sous forme d'un gel. Ces fenêtres de l'art antérieur présentent des inconvénients en terme de
10 sécurité et de rapidité de réponse (coloration-décoloration).

Il existait donc un besoin pour de nouvelles fenêtres électrochromes dépourvues d'au moins un des inconvénients des fenêtres de l'art antérieur et présentant des propriétés intéressantes notamment en coloration/décoloration, en stabilité et en sécurité.

15 **BREVE DESCRIPTION DES FIGURES**

La Figure 1 : illustre la pression de vapeur de l'électrolyte liquide 1,5 M LiBF_4 dans le mélange (EC+ GBL), comparée aux deux sels fondus évalués séparément, entre 25 et 40 °Celsius. Les courbes mettent en évidence l'aspect sécuritaire du film PSS.

20 Les Figures 2 à 5: illustrent les différentes méthodes de fabrications du PSS à partir d'un mélange ternaire polymère, sels fondus et solvant (plastifiant), ajouté au sel de lithium pour avoir une conduction ionique dont le polymère et/ou le sel fondu et/ou le solvant (plastifiant) sont salés.

25 La Figure 6 : illustre la technique d'épandage du PSS à partir d'un mélange préparé selon l'une des méthodes illustrées dans les Figures 2 à 5,

en utilisant un épandeur avec la technique de Doctor Blade, le PSS est épandu sur un support de type PP.

La Figure 7 : illustre la technique d'épandage du PSS à partir d'un mélange préparé selon l'une des méthodes illustrées dans les Figures 2 à 5, en utilisant un épandeur avec la technique de Doctor Blade combiné avec une machine à faisceau d'électron pour la réticulation (dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'avoir un initiateur), le PSS est épandu sur un support de type PP.

La Figure 8 : illustre la technique d'épandage du PSS à partir d'un mélange préparé selon l'une des méthodes illustrées dans les Figures 2 à 5 et utilisant un épandeur avec la technique de Doctor Blade combinée avec une Lampe UV pour la réticulation (dans ce cas, un photo initiateur est ajouté au mélange), le PSS est épandu sur un support de type PP.

La Figure 9 : illustre la technique d'épandage du PSS à partir d'un mélange préparé selon l'une des méthodes illustrées dans les Figures 2 à 5, en utilisant un coater avec la technique de Doctor Blade combinée avec une Lampe IR pour la réticulation (dans ce cas, un thermo initiateur est ajouté au mélange), le PSS est épandu sur un support de type PP.

La Figure 10 : illustre la formation in situ de PSS soit par chauffage thermique ou par infrarouge ou UV ou leurs combinaisons.

La Figure 11 : illustre la structure d'une fenêtre électrochromique selon l'invention constituée par un substrat en verre ou en plastique (1), un film d'oxyde transparent (2), un film PSS (3), une contre électrode (4) et un scellant (6).

La Figure 12 : illustre la courbe de charge-décharge $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, en présence d'un film ou d'une membrane PSS.

DESCRIPTION DE MODES PRÉFÉRENTIELS DE RÉALISATION DE L'INVENTION

- 5 Dans le cadre de la présente invention, on réfère pour la définition des sels fondus, dans leur généralité, à l'ouvrage Molten Salt Techniques – Volume 1 by D. G. Lovering et R. J. Gale, 1942, Éditeur Plenum Press New York C 1983-1984, plus particulièrement en pages 2 à 5, ce document est incorporé par référence dans la présente demande.
- 10 G. Morant et J. Hladik dans Électrochimie des sels fondus Tome I - propriétés de transport Editions : Paris Masson 1969 précise, dans le chapitre propriété des solvants, que sur la base de la structure du liquide les sels fondus peuvent être divisés en deux groupes. Le premier groupe est constitué par les composés comme les halogénures alcalins qui sont liés principalement par des forces
- 15 ioniques et le second groupe comprend des composés comportant essentiellement des liaisons covalentes.

Les sels fondus sont des solvants particuliers, considérés comme des solvants ionisés, dans lesquels il est possible de dissoudre aisément des composés inorganiques et de travailler à des températures élevées. Il s'agit souvent de

20 sels ioniques tels que LiCl-KCl , NaCl-KCl et $\text{LiNO}_3\text{-KNO}_3$. Cette définition est extraite de session 2003, épreuve spécifique – filière PC – Institut National Polytechnique de Toulouse.

Dans le cadre de la présente invention, et plus particulièrement pour les applications électrochromes, on entend par sels fondus les sels qui sont à l'état

25 liquide à une température comprise entre – 30 et 350 degrés Celsius, de préférence entre -20 et 60 degrés Celsius. En effet, à des températures

supérieures à 350 degrés Celsius, les polymères présents dans les mélanges de l'invention seraient carbonisés.

Plus particulièrement encore, les sels fondus d'intérêt dans le cadre de la présente invention sont ceux constitués d'au moins deux sels choisis dans le groupe constitué par les sels d'imidazolium, d'imidinium, de pyridinium, d'ammonium, de pyrolium, de sulfonium, de phosphonium, ainsi que par les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

A titre d'exemples préférentiels, on cite les sels hydrophobiques solubles décrits dans US-A-5.683.832 et ceux décrits dans le document Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte de M. Armand et alias, publié dans Electrochimica Acta 49 (2004) pages 4583-4588, ainsi que les mélanges d'au moins deux de ces derniers. Ce document est incorporé par référence dans la présente demande.

Ces sels fondus sont présents dans les mélanges ternaires polymère-sels fondus-solvant (PSS) de l'invention. Ces mélanges ainsi que les mélanges quaternaires correspondants obtenus par ajout d'un sel de conduction ionique, sont sous forme homogène et liquide à température ambiante.

Le polymère ou le mélange de polymères, présent dans le mélange ternaire ou quaternaire, est choisi dans la famille des polymères de type polyéther à 3 branches (de préférence ceux décrits dans le brevet Hydro-Québec US-A-6 280 0882), à 4 branches (de préférence ceux décrits dans la demande de brevet Hydro-Québec WO. 03/063287), des polymères vinyliques de type EG (de préférence ceux décrits dans la demande de brevet DKS EP-A-1.249 461) et des mélanges d'au moins deux de ces derniers; les documents cités dans ce paragraphe sont incorporés par référence dans la présente demande. Les polymères de ces familles préférentielles sont par ailleurs avantageusement choisis parmi les polymères qui sont réticulables par Ultra-Violet, Infra-Rouge,

traitement thermique et/ou faisceau d'électron (EBeam). Ces polymères sont choisis de préférence transparents.

Parmi les polymères qui peuvent être avantageusement utilisés pour la préparation du mélange ternaire, ceux qui sont liquides à température ambiante
5 présentent un intérêt particulier du fait qu'ils ne nécessitent pas un solvant d'épandage.

L'ajout des sels fondus au mélange augmente de façon surprenante les performances du dispositif électrochimique au niveau de la conductivité et de la sécurité. Ces propriétés sont mises en évidence par les résultats rapportés
10 dans la Figure 1. Cette Figure montre la pression de vapeur de l'électrolyte liquide 1,5 M LiTFSI dans EC+ GBL comparée à celle de chacun des deux sels fondus, entre 25 et 40 °Celsius. Le liquide et les sels fondus ont une basse
vapeur de pression, en revanche à des températures supérieures à 40 °Celsius, l'électrolyte liquide admet des pressions de vapeur très élevées, ce qui limite
15 son application dans le domaine de l'électrochrome. En revanche les sels fondus ont une pression de vapeur basse et pratiquement constante en fonction de la température, ce qui rend ce type sels fondus sécuritaires pour les fenêtres électrochromes.

Le troisième constituant est un solvant qui joue un rôle de plastifiant et qui se
20 trouve avantageusement sous forme solide à température ambiante, comme le carbonate d'éthylène (EC), ou liquide comme le carbonate de propylène (PC), carbonate de vinyl (VC), di-méthyle-carbonate (DMC), di-éthyle-carbonate (DEC), Éthyle-méthyle-carbonate (EMC) ou les mélanges d'au moins deux de ces derniers. Pour maintenir l'objectif de sécurité du dispositif, le point
25 d'ébullition devrait de préférence être supérieur à 125 °Celsius.

La présence de ces solvants dans le mélange (PSS) joue un double rôle. Le premier rôle est d'augmenter la conductivité ionique du PSS, le deuxième rôle

est l'optimisation de la viscosité du mélange PSS pour faciliter l'épandage sur un support d'électrode afin d'obtenir un film homogène.

Les mélange ternaires et quaternaires de l'invention présentent une transparence supérieure à 80 % pour cent, ladite transparence est mesurée en utilisant un appareil de la marque Variant de type UV-IR near IR, une plaque de verre minéral de 2 mm d'épaisseur comme référence de transparence 100 % et un échantillon à mesurer constitué :

- 10 - dans le cas où un polymère réticulable est présent dans le mélange ternaire ou quaternaire, d'un film solide à température ambiante et ayant une épaisseur comprise entre 20 et 100 micromètres, ledit film étant obtenu par épandage et par réticulation dudit mélange ternaire; ou
- 15 - dans le cas où aucun polymère réticulable n'est présent dans le mélange ternaire ou quaternaire, d'un film de gel du mélange ternaire, d'une épaisseur comprise entre 10 et 30 microns (de préférence 20 à 30 microns), ledit gel étant appliqué entre deux plaques de verre transparent.

1. Procédé de fabrication d'électrolyte pour fenêtre électrochrome

Dans le cadre de la présente invention, on désigne par fenêtre électrochrome, un système électrochimique qui change de couleur réversiblement par l'application d'une faible tension.

Selon l'invention, la fabrication d'électrolytes de type PSS particulièrement adaptées pour la réalisation de fenêtres électrochromes peut être notamment réalisée par mise en œuvre d'une des méthodes ci-après explicitées, l'épandage y est indifféremment réalisé par mise en œuvre de l'une des méthodes décrites

dans Coatings Technology Handbook par D. Gabas, pages 19 à 180. Ce document est incorporé par référence à la présente demande.

1a - Membrane Sec

5 Un polymère de type 4 branches sous forme liquide à température ambiante, tel que Elexcel[®]TA-E210 commercialisé par la compagnie DKS, est utilisé.

10 L'épandage du polymère 4 branches est effectué, sans ou avec un sel de lithium, à l'aide d'une machine d'épandage, travaillant sous atmosphère contrôlée, et modifiée pour l'épandage de membrane salée (Figure 6). La membrane est épandue sur un support PP (polypropylène), l'épaisseur de la membrane est comprise entre 15 et 20 microns.

Une fois l'épandage réalisé, la réticulation se fait en ligne par UV comme représenté dans la Figure 8, par Infra Rouge comme représenté dans la Figure 9 ou par EBeam comme représenté dans la Figure 7.

15 La réticulation par Ultra-Violet est avantageusement réalisée par ajout d'un agent de réticulation de type photo initiateur ou thermo initiateur, sous apport énergétique de préférence pendant environ 5 secondes.

La réticulation thermique ou infrarouge se fait aussi par ajout d'un agent de réticulation.

20 Dans le cas d'une réticulation par faisceau d'électron, il n'est pas indispensable d'ajouter un agent de réticulation.

Une fois réticulée, la membrane sèche est trempée dans un mélange de bain de sel fondu et de solvant (SS).

L'électrolyte PSS transféré par accolage sur support de PP est alors avantageusement déposé sur l'une des électrodes d'un quelconque dispositif

électrochimique, tel qu'une fenêtre électrochromique. Le PP se décolle facilement du PSS.

1b - Membrane obtenue à partir d'un mélange liquide

Dans ce procédé, les 3 composantes polymère, sel fondu et solvant sont
5 mélangés ensemble en présence d'un initiateur et selon les séquences réactionnelles illustrées dans les Figures 2 à 5.

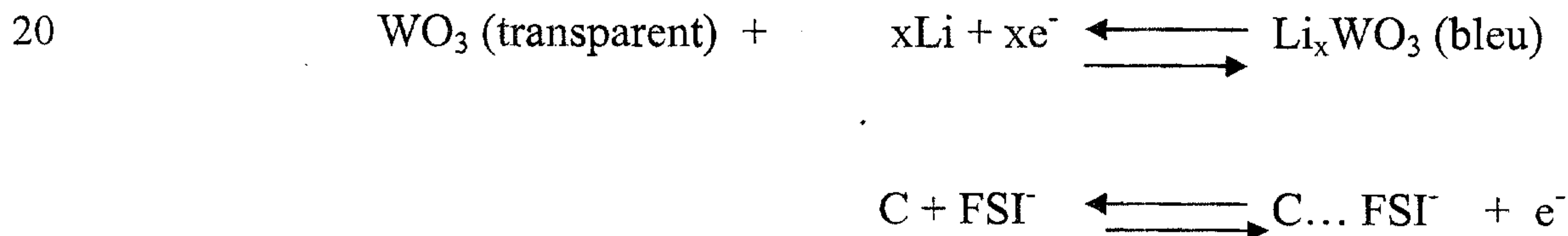
Le mélange ainsi obtenu est épandu sur un support PP après réticulation (UV ou IR, ou thermique ou Ebeam). L'électrolyte PSS est transféré et accolé sur une électrode du dispositif électrochromique.

10 2. Procédé de fabrication de dispositif électrochimique

2a - Avec une membrane sèche trempée dans un mélange SS

La Figure 11 montre le schéma d'un dispositif électrochromique selon l'invention. L'électrolyte PSS est collé sur l'une des électrode soit (Li₄Ti₅O₁₂) ou sur l'électrode à base de carbone. Ce type de technologie
15 d'électrochrome fonctionne de la même manière qu'un super condensateur hybride décrit dans le brevet d'Hydro-Québec EP-A-1.339.642, ce document est incorporé par référence.

Les réactions électrochimiques mises en œuvre lors du fonctionnement sont les suivantes :



2b - Montage avec la membrane sèche

La membrane sèche est accotée sur l'une des électrodes. Après montage, le dispositif est scellé, un orifice est laissé dans la cellule électrochromique afin d'introduire le mélange SS.

- 5 Une fois l'introduction du SS dans la cellule réalisée, l'orifice est ensuite scellé par une colle sans pression vapeur telle la Torr Seal.

2c - Montage sans membrane de polymère

- 10 Après scellage du dispositif de la Figure 10, un orifice situé est laissé ouvert afin d'introduire le mélange PSS et l'agent réticulant. La distance du vide entre les électrodes varie entre 15 et 50 microns, après l'introduction du mélange par l'orifice, le scellage du trou est très rapide en utilisant un scellant de type Tor Seal.

Le dispositif est chauffé à 80 degrés Celsius ou exposé au rayonnement d'une lampe IR pendant 1 heure. L'électrolyte ainsi formé est transparent.

15 **2d -Par épandage du PSS sur l'électrode**

Le mélange SPP est épandu par la méthode du docteur Blade ou extrusion et accoté sur l'électrode et après déposé sur la contre électrode. De la même manière, le PSS est surépandu sur la contre électrode et après accoté sur l'électrode de travail.

- 20 Après le dispositif est scellé.

EXEMPLES

Les exemples suivants sont donnés à titre purement illustratifs et ne sauraient être interprétés comme constituant une quelconque limitation de l'objet de la présente invention.

Exemple 1 : préparation d'une membrane à base du sel fondu propyl-methyl-imidazolium

15 grammes du polymère 4 branches (Elexcel[®]-PA-210 commercialisé par la société DKS Japon) est mélangé avec 0,15 grammes du photo-initiateur de type
5 KT046 commercialisé par la société Sartomer (Isacure). Le mélange est épandu sur un support de polypropylène (PP) de 24 microns d'épaisseur.

Après passage pendant 5 secondes sous une lampe UV, dégageant une énergie de 10 mW, un film polymère de 20 microns est obtenu. Le film polymère est séché sous vide pendant 24 heures.

10 Ce film est trempé, pendant 5 minutes, dans un récipient en acier inoxydable contenant une solution de 20 grammes de SS : sel fondu (propylméthylimidazol + 1M LiTFSI.) et du solvant (VC : carbonate de vinyle). Le rapport sel fondu – solvant est de 90 :10 en poids.

Le PP se détache naturellement de la membrane polymère, une membrane
15 PSS1 est formée.

Cette membrane est conductrice par le sel de LiTFSI et sa transparence mesurée selon la méthode précédemment définie est supérieure à 80 %.

Exemple 2 : préparation d'une membrane à base du sel fondu propyl-methyl-imidazolium à l'aide d'un initiateur thermique

20 15 grammes d'un polymère 4 branches (Elexcel[®]-PA-210 de DKS Japon) est mélangé avec 100 ppm d'un initiateur thermique de type Akzo[®] 16, le mélange est épandu sur un support PP de 24 microns d'épaisseur, puis séché à 80 degrés Celsius pendant une heure.

Un film polymère de 25 microns de polymère réticulé est obtenu. Le film
25 polymère est séché sous vide à 80 degrés Celsius pendant 24 heures, puis

trempe, pendant 5 minutes, dans un récipient en acier inoxydable contenant une solution de 20 grammes de SS : sel fondu (propylméthylimidazol + 1M LiTFSI) et le solvant (GBL : gamma-buterolactol).

Le PP se détache naturellement de la membrane polymère, une membrane
5 PSS2 est formée. Cette membrane est conductrice par le sel LiTFSI et de nature transparente.

Sa transparence mesurée selon la méthode précédemment mesurée est supérieure à 80 %.

**Exemple 3 : préparation d'une membrane à base du sel fondu propyl-
10 methyl-imidazolium par réticulation par EBeam**

20 grammes du polymère 4 branches (Elexcel[®]-A210 de DKS Japon) sont homogénéisés puis répandus sur un support PP passé sur une machine à faisceau d'électrons pendant trois minutes, avec une intensité de 5 Mrad.

Un film polymère de 25 microns de polymère réticulé est obtenu, ce film de
15 polymère est séché sous vide à 80 degrés Celsius pendant 24 heures puis trempé, pendant 5 minutes, dans un récipient en acier inoxydable contenant une solution d'un mélange de 20 grammes de SS : sel fondu (propylméthylimidazol + 1M LiTFSI) et le solvant (EC +GBL:carbonate d'éthylène + gamma-buterolactone). Le rapport sel fondu-solvant est de 90 :10 en poids.

20 Le PP se détache naturellement de la membrane polymère, une membrane PSS3 est formée. Cette membrane est conductrice par le sel LiTFSI et de nature transparente.

Sa transparence est aussi supérieure à 80 %.

Exemple 4 : préparation d'une membrane salée à base du sel fondu hexyl-methyl-imidazolium

15 grammes du polymère 4 branches (Elexcel[®]-A210 de DKS Japon) est mélangé avec 4.47 grammes de LiTFSI et 0,15 grammes de photo initiateur de type Perkadox[®], le mélange est épandu sur un support PP.

Après passage pendant 5 secondes sous une lampe UV dégageant une énergie de 10 mW (positionnement à une distance de 6 pouces de la lampe), un film polymère réticulé de 23 microns est obtenu.

Le film polymère est séché sous vide à 80 degrés Celsius pendant 24 heures puis, trempé, pendant 5 minutes, dans un récipient en acier inoxydable dans une solution d'un mélange de 20 grammes de SS : sel fondu (hexyl-methyl-imidazolium) et le solvant (PC : carbonate de propylène). Le rapport sel fondu – solvant est de 90 : 10 en poids.

Le PP se détache naturellement de la membrane polymère, une membrane PSS4 est formée. Cette membrane est conductrice par le sel LiTFSI et de haute transparence, c'est-à-dire mesurée supérieure à 80 %.

Exemple 5 : préparation d'une membrane, à base du sel fondu propyl-methyl-imidazolium, directement à partir de PSS1

Dans un montage de pile bouton, le PSS1 préparé dans l'exemple 1 est accoté sur un disque de lithium de 18 mm de diamètre.

Une cathode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de 16 mm est accotée sur le PSS1, un Mac pile est utilisée pour charger et décharger la pile bouton à un courant de C/24 (en 24 heures). La Figure 12 montre les deux cycles successifs charge-décharge, la capacité de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est de 140 mAH/g, la réversibilité de la cathode montre que la membrane PSS1 est électrochimiquement active grâce au sel de lithium.

Exemple 6 : préparation d'une membrane, à base du sel fondu propyl-methyl-imidazolium, directement à partir de PSS2

Dans un montage de pile bouton, le PSS2 préparé dans l'exemple 2 est accoté sur un disque de lithium de 18 mm de diamètre.

- 5 Une cathode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de 16 mm est accotée sur le PSS2, un Mac pile est utilisé pour charger et décharger la pile bouton à un courant de C/24 (en 24 heures). La capacité de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est de 143 mAh/g, la réversibilité de la cathode montre que la membrane PSS1 est électrochimiquement active grâce au sel de lithium.

10 **Exemple 7 : préparation d'une membrane à base du sel fondu hexyl-methyl-imidazolium, à partir de PSS3**

Dans un montage de pile bouton, le PSS3 préparé dans l'exemple 3 est accoté sur un disque de lithium de 18 mm de diamètre.

- 15 Une cathode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de 16 mm est accotée sur le PSS3, un Mac pile est utilisé pour charger et décharger la pile bouton à un courant de C/24 (en 24 heures).

La capacité de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est de 135 mAh/g, la réversibilité de la cathode montre que la membrane PSS3 est électrochimiquement active grâce au sel de lithium.

20 **Exemple 8: préparation d'une membrane à base du sel fondu hexyl-methyl-imidazolium, à partir de PSS4**

Dans un montage de pile bouton, le PSS4 obtenu dans l'exemple 4 est accoté sur un disque de lithium de 18 mm de diamètre.

Une cathode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de 16 mm de diamètre est accotée sur le PSS4, une Mac pile est utilisée pour charger et décharger la pile bouton à un courant de C/24 (en 24 heures).

La capacité de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est de 141 mAh/g, la réversibilité de la cathode
5 montre que la membrane PSS4 est électrochimiquement active grâce au sel de lithium

Exemple 9 : préparation d'une membrane à base du sel fondu hexyl-methyl-imidazolium par polymérisation in-situ

Dans un montage de pile bouton, 1 ml de mélange du mélange polymères 4
10 branches + sel fondu (1M $\text{LiTFSi} + \text{emid}$) + VC dans la proportion 10 :80 :10 en poids est introduit dans un film de PP poreux qui était accoté sur du lithium de 18 mm de diamètre, une cathode de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Après scellage de la pile bouton, est introduite dans un four dont la température est maintenue à 80 degrés Celsius pendant une heure, la pile bouton est sortie
15 de la cuve à 80 degré et elle est introduite dans une étuve à 24 degrés Celsius.

Un mac pile est utilisé pour charger et décharger, à 25 degrés Celsius, la pile bouton à un courant de C/24 (en 24 heures). La capacité de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est de 132 mAh/g, la réversibilité de la cathode montre que la membrane PSS1 est électrochimiquement active grâce au sel de lithium.

20 **Conclusion** : les fenêtres électrochromiques de l'invention s'avèrent posséder d'excellentes propriétés et notamment en coloration/décoloration, en stabilité et en sécurité.

Bien que la présente invention ait été décrite à l'aide de mises en œuvre spécifiques, il est entendu que plusieurs variations et modifications peuvent se
25 greffer auxdites mises en œuvre, et la présente invention vise à couvrir de telles

modifications, usages ou adaptations de la présente invention suivant en général, les principes de l'invention et incluant toute variation de la présente description qui deviendra connue ou conventionnelle dans le champ d'activité dans lequel se retrouve la présente invention, et qui peut s'appliquer aux
5 éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des revendications suivantes.

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

1. Mélange ternaire polymère-sel fondu-solvant (PSS), de préférence sous forme homogène et liquide à température ambiante, plus préférentiellement encore le sel fondu présent dans le mélange ternaire est choisi parmi ceux qui sont fondus à une température comprise entre - 40 et 350, de préférence à une température entre - 20 et 60 degrés Celsius.
2. Mélange ternaire selon la revendication 1, présentant une transparence supérieure à 80 % pour cent, ladite transparence étant mesurée en utilisant un appareil de marque Variant de type UV-IR near IR, une plaque de verre minéral de 2 mm d'épaisseur comme référence de transparence 100 % et un échantillon à mesurer constitué :
 - dans le cas où un polymère réticulable est présent dans le mélange ternaire, d'un film solide à température ambiante et ayant une épaisseur comprise dans la gamme de 20 à 100 microns, ledit film étant obtenu par épandage et par réticulation dudit mélange ternaire; ou
 - dans le cas où aucun polymère réticulable n'est présent dans le mélange ternaire, d'un film de gel du mélange ternaire, d'une épaisseur comprise dans la gamme de 10 à 30 microns (de préférence variant de 20 à 30 microns), ledit gel étant appliqué entre deux plaques de verre transparente.
3. Mélange ternaire selon la revendication 2, présentant une transparence supérieure à 90 %.
4. Mélange ternaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le polymère est réticulable, de préférence le polymère présente un pourcentage de réticulation supérieur à 80 %, de préférence ce pourcentage est

compris entre 5 et 50 %, plus préférentiellement encore compris entre 10 et 30 %.

5. Mélange ternaire selon la revendication 4, dans lequel le polymère réticulable est choisi dans le groupe constitué par les polymères de type polyéther à 3 branches (de préférence ceux décrits dans le brevet Hydro-Québec US-A-6 280 0882), à 4 branches (de préférence ceux décrits dans la demande de brevet Hydro-Québec WO. 03/063287), les polymères vinyliques de type EG (de préférence ceux décrits dans la demande de brevet DKS EP-A-1.249 461) et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

6. Mélange ternaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le polymère est non réticulable.

7. Mélange ternaire selon la revendication 6, dans lequel le polymère est choisi dans le groupe constitué par les polymères de type polyvinylidènefluorure (PVDF), poly(méthylmétacrylate) PMMA et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

8. Mélange ternaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel le polymère est constitué d'un mélange d'au moins un polymère réticulable et d'au moins un polymère non réticulable, tel qu'un mélange d'un polyéther et de PMMA.

9. Mélange ternaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans lequel le sel fondu contient au moins deux sels choisis dans le groupe constitué par les sels d'imidazolium, d'imidinium, de pyridinium, d'ammonium, de pyrrolium, de sulfonium et de phosphonium et par les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

10. Mélange ternaire selon la revendication 9, dans lequel les sels fondus sont choisis dans le groupe constitué par les sels hydrophobiques solubles

décrits dans US-A-5.683.832 et dans Electrochimica Acta 49 (2004)4583-4588 ainsi que les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

11. Mélange ternaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, dans lequel le solvant présent dans le mélange ternaire est choisi dans le groupe constitué par les solvants organiques, de préférence ceux de type EC, PC, DMC, DEC, EMC, GBL, VC, VB et par les solvants inorganiques tels que KOH, NaOH et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

12. Mélange ternaire selon la revendication 11, dans lequel le solvant est de type organique et présente un point d'ébullition supérieur à 125° Celsius, dans les conditions standard de température et de pression.

13. Mélange quaternaire comprenant un mélange ternaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 et un sel de conduction ionique, ledit sel de conduction ionique étant choisi dans le groupe constitué par les sels de lithium, notamment ceux de type LiTFSI, LiFSI, LiBOB, LiTFSI, LiDCTA, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiPF₆, LiBF₄, LiI et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

14. Mélange quaternaire selon la revendication 13, dans lequel la concentration en sel de conduction varie de 0,01 à 3 M, de préférence de 0,5 M à 2, 5 M (M : molaire).

15. Mélange quaternaire selon la revendication 4 ou 5, dans lequel le polymère est reticulable par au moins une des méthodes suivantes: UV, IR, thermique et Ebeam.

16. Mélange ternaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, contenant en poids:

- de 1 à 98 %, de préférence de 5 à 70 % en mole de polymère;
- de 1 à 98 %, de préférence de 5 à 70 % en mole de sel fondu; et

- de 1 à 98 %, de préférence de 7 à 70 % en mole de solvant,

la somme en poids des constituants du mélange ternaire étant égale à 100 % et la viscosité dudit mélange variant, de préférence, de 1 à 5000 cP, plus préférentiellement encore de 5 à 500 cP, ladite viscosité étant mesurée à 25 degrés Celsius et à l'aide de l'appareil Cambridge applied system viscometer, référencé dans la publication Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte, M. Armand et alia dans *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4583-4588.

17. Mélange quaternaire selon la revendication 13 ou 14, contenant en poids:

- de 1 à 98 %, de préférence de 5 à 70 % en mole de polymère;
- de 1 à 98 %, de préférence de 5 à 70 % en mole de sel fondu;
- de 1 à 98 %, de préférence de 7 à 70 % en mole de solvant; et
- de 1 à 98 %, de préférence de 7 à 70 % en mole de sel de conduction ionique,

la somme en poids des constituants du mélange quaternaire étant égale à 100 % et la viscosité dudit mélange variant, de préférence, de 1 à 5000 cP, plus préférentiellement encore de 5 à 500 cP, ladite viscosité étant mesurée à 25 degrés Celsius et à l'aide de l'appareil Cambridge applied system viscometer dans la publication Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte, M. Armand et alia dans *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4583-4588.

18. Procédé de préparation d'un mélange ternaire, selon les revendications 1 à 12 et 16 ou d'un mélange quaternaire selon l'une quelconque des revendications 13 à 15 et 17, par mélange, dans un ordre indifférent, des composants dudit mélange ternaire ou quaternaire.

19. Procédé de préparation d'un système électrochimique comportant au moins deux électrodes et au moins un électrolyte PSS selon l'invention

(préférentiellement d'un système électrochimique tel que représenté dans la Figure 10).

20. Procédé de préparation d'un système électrochimique selon la revendication 19, comportant au moins une électrode d'intercalation et au moins une électrode à double couche.

21. Procédé de préparation d'une membrane électrochimique (de préférence par mise en œuvre d'une des méthodes décrites dans les brevets CA-A-2.471.395, CA-A-2.418.257 et EP-A-1.339.842, ces documents sont incorporés par référence à la présente demande) à partir d'un mélange ternaire tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 16, ou à partir d'un mélange quaternaire tel que défini dans l'une quelconque des revendications 13 à 15 et 17 ou à partir d'un mélange ternaire ou quaternaire, tel que préparé par mise en œuvre du procédé selon la revendication 18.

22. Procédé de préparation d'une membrane électrochimique selon la revendication 21, dans lequel la membrane de polymère non salée (c'est-à-dire ne contenant aucun sel de conduction ionique tels les sels alcalino-terreux ou les sels de lithium, décrits dans la revendication 13) est trempée dans un mélange SS (solvant-sel fondu) salé (c'est-à-dire contenant au moins un sel de conduction tel qu'un sel alcalino-terreux ou de lithium, de préférence un des sels de lithium décrits dans la revendication 13), après accotement sur l'une des électrodes.

23. Procédé de préparation d'une membrane électrochimique selon la revendication 21, dans lequel la membrane de polymère non salé est trempée dans un mélange SS non salé, après accotement sur l'une des électrodes.

24. Procédé de préparation d'une membrane électrochimique selon la revendication 21, dans lequel la membrane de polymère salé est trempée dans un mélange SS salé, après accotement sur l'une des électrodes.

25. Procédé de préparation d'une membrane électrochimique selon la revendication 20, dans lequel la membrane de polymère salé est trempée dans un mélange SS non salé, après accotement sur l'une des électrodes.

26. Procédé de préparation d'une membrane électrochimique selon l'une quelconque des revendications 21 à 25, dans lequel le sel de conduction ionique est dissout dans le sel fondu.

27. Procédé de préparation d'une membrane électrochimique selon l'une quelconque des revendications 17 à 25, dans lequel le sel de conduction ionique est dissout dans le solvant.

28. Procédé selon la revendication 17, dans lequel la membrane polymère salée est accotée sur une des électrodes.

29. Procédé de préparation d'un dispositif (de préférence une fenêtre) électrochromique constituée par :

- un substrat solide transparent, de préférence un substrat en verre ou en plastique;
- un film d'oxyde transparent;
- un film PSS;
- une contre électrode; et
- un scellant

par mise en œuvre des étapes suivantes :

- préparation d'un substrat en verre ou en plastique ayant une couche conductrice transparente;
- préparation d'une cathode à base d'un oxyde transparent et conducteur;

- préparation d'un électrolyte transparent de type PSS présentant une transparence de préférence supérieure à 80 % ou non transparent;
- préparation d'une anode (contre électrode) à base d'un oxyde transparent, ou à base d'un polymère conducteur ou à base d'un carbone sur un substrat d'un solide transparent, de préférence de verre ou de plastique, ayant une couche conductrice transparente;
- assemblage des éléments précédemment préparés; et
- scellage des extrémités (périmètres) des substrats par un scellant, de préférence choisi dans le groupe constitué par les colles commercialisées sous la marque de commerce Torr-Seal low wapor pressure resin de la société Variant.

30. Procédé de préparation d'un dispositif (de préférence d'une fenêtre) électrochromique selon la revendication 29, dans lequel un mélange tertiaire ou quaternaire selon l'une quelconque des revendications 1 à 17 est épandu sur une des électrodes et après accotement sur l'autre électrode.

31. Procédé de préparation d'un dispositif (de préférence d'une fenêtre) électrochromique selon la revendication 29 ou 30, dans lequel la cathode est à base d'un oxyde métallique choisi dans le groupe constitué par : WO_3 , MoO_3 , V_2O_5 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et polymère conducteur électronique et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

32. Procédé de préparation d'un dispositif (de préférence une fenêtre) électrochromique selon la revendication 29 ou 30, dans lequel l'anode est à base d'un oxyde métallique choisi dans le groupe constitué par : IrOx , LiVOx , NiOx , NiOxHy (ou x est compris entre 0,1 et 0,2), Ta_2O_5 , Sb_2O_5 , polymère conducteur électronique (qui peuvent remplacer les oxydes comme le polyaniline aussi appelé PANI) et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

33. Procédé préparation d'un dispositif (de préférence une fenêtre) électrochromique selon la revendication selon l'une quelconque des revendications 29 à 32, dans lequel le mélange PSS est introduit dans le dispositif au niveau de l'espace qui sépare les deux électrodes, cette espace variant entre 5 et 500 microns, plus préférentiellement cette distance varie de 10 à 50 microns.

34. Procédé de préparation d'un dispositif (de préférence une fenêtre) électrochromique selon la revendication 33, dans lequel ledit dispositif est chauffé à des températures qui varient de 25 à 100° Celsius, de préférence à 80 °Celsius pendant 1 heure pour permettre la réticulation du polymère.

35. Procédé de préparation d'un dispositif (de préférence d'une fenêtre) électrochromique selon la revendication 33 ou 34, dans lequel ledit dispositif contient une membrane de polymère entre les deux électrodes et le mélange SS est introduit dans le dispositif électrochimique scellée.

36. Procédé de préparation d'un générateur de type batterie dont l'anode est choisie dans le groupe constitué par les électrodes de type lithium, alliage de lithium, carbone, graphite, oxyde métallique et la cathode de LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 et les mélanges d'au moins deux de ces derniers.

37. Utilisation d'un mélange ternaire ou quaternaire tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 17 ou tel qu'obtenu par mise en œuvre d'un procédé défini dans la revendication 18, dans l'une des applications suivantes : électrolyte pour système électrochimique de préférence pour fenêtre électrochromique, générateur électrochimique et catalyseur.

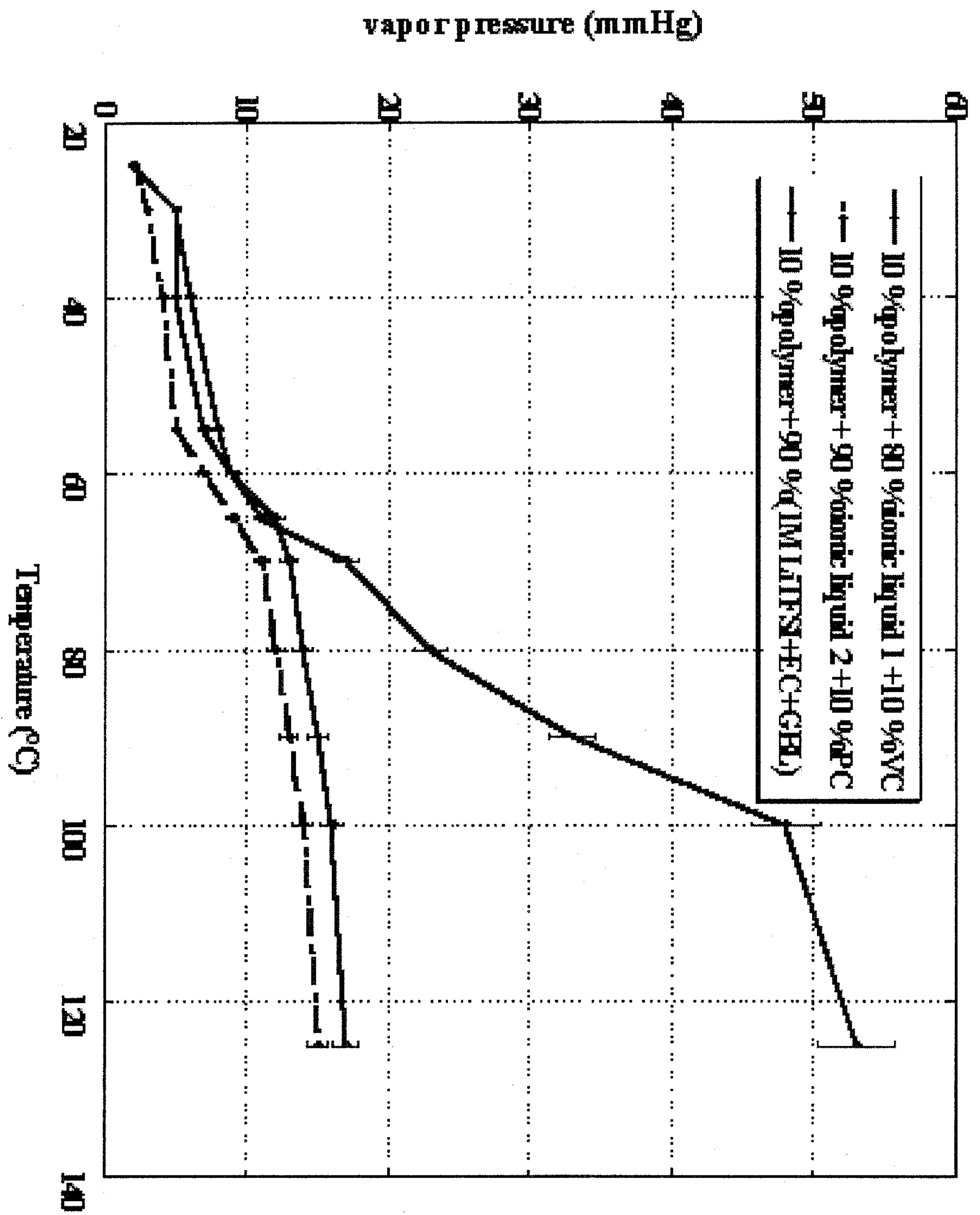
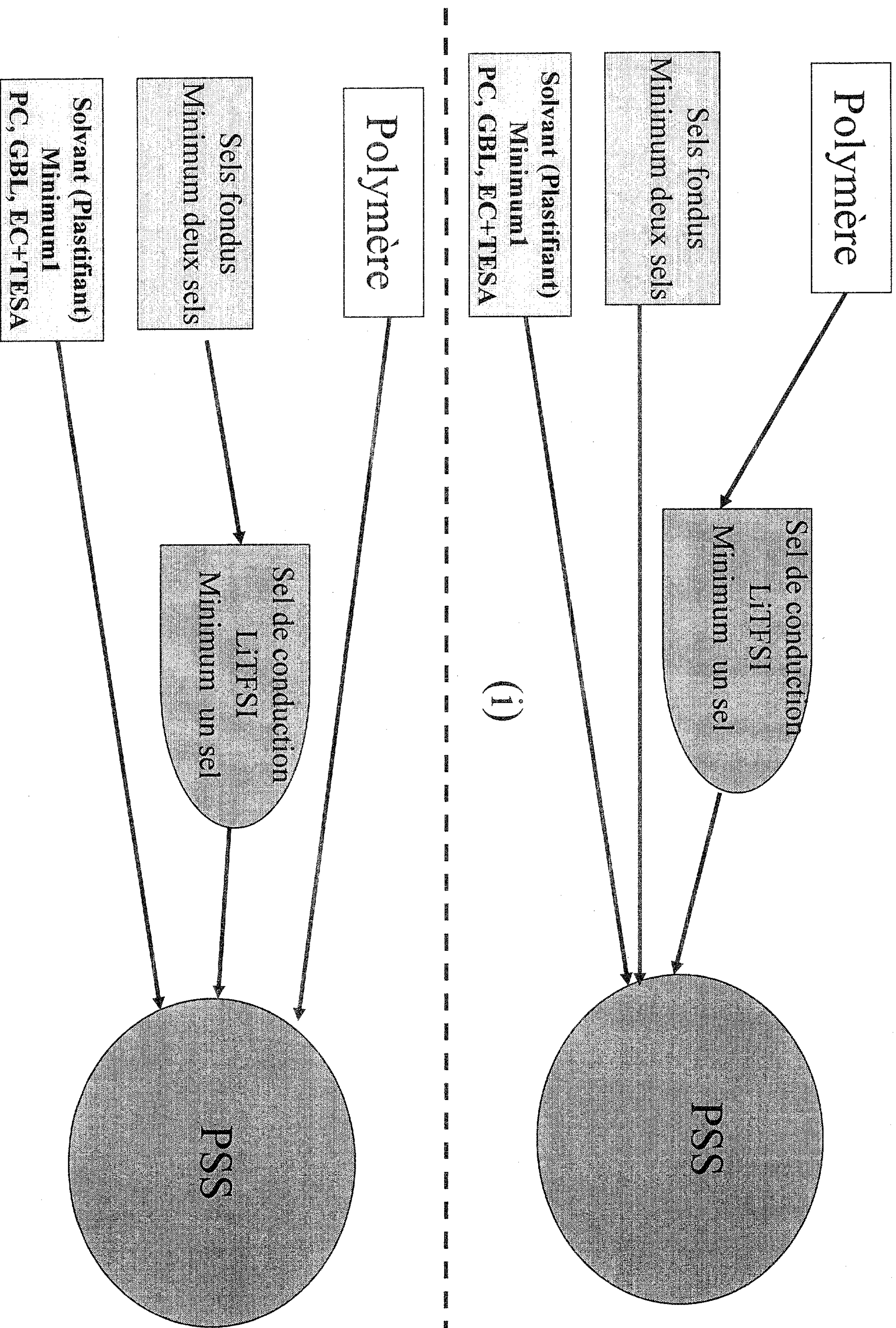


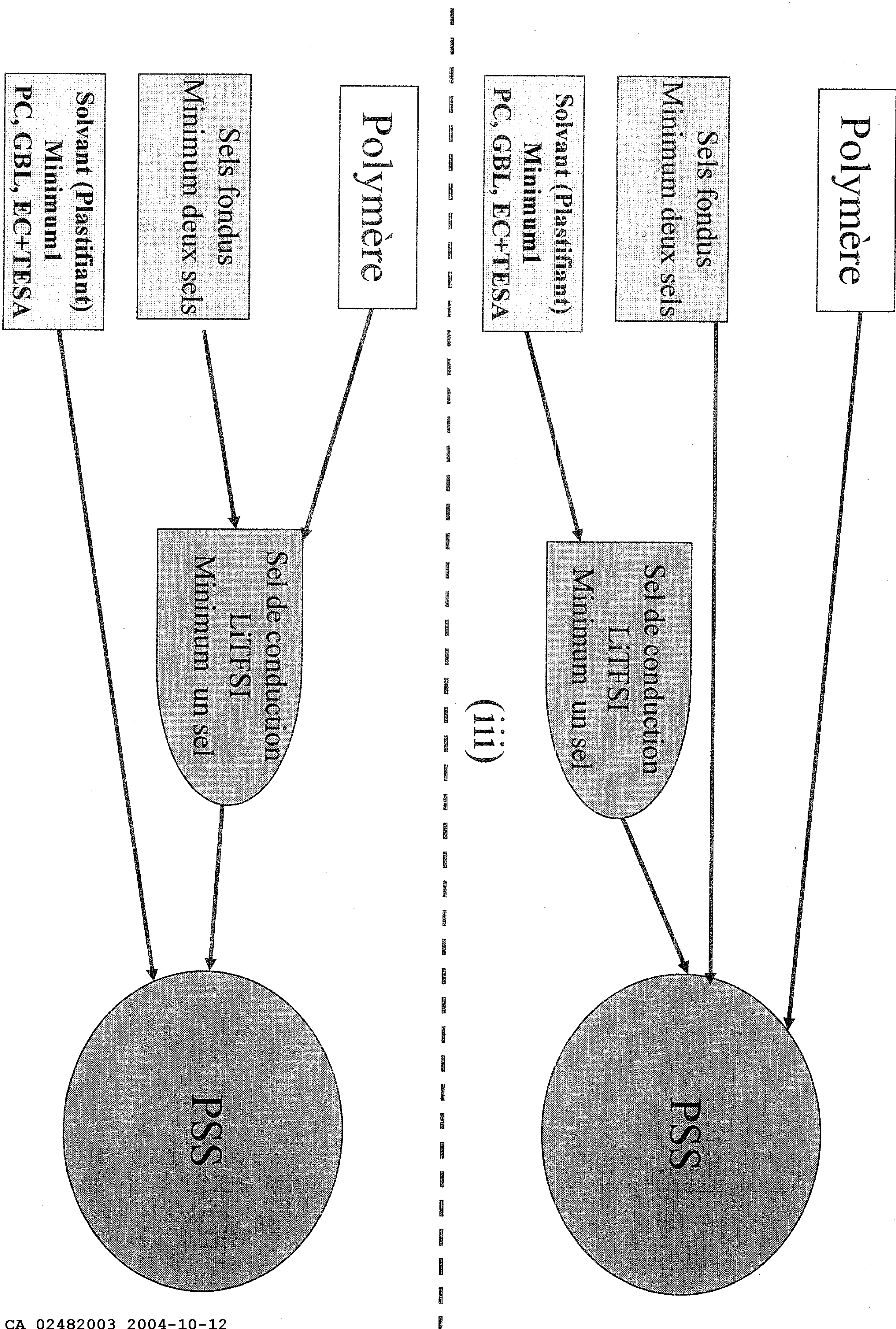
Fig. 1



(i)

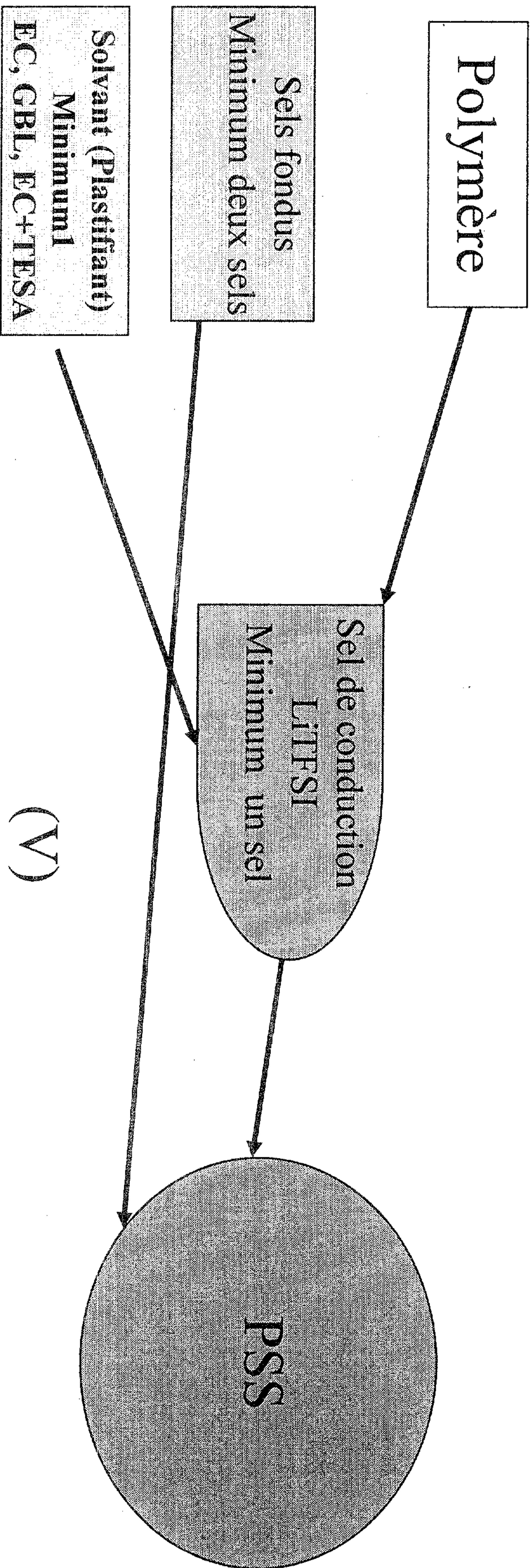
(ii)

Fig. 2

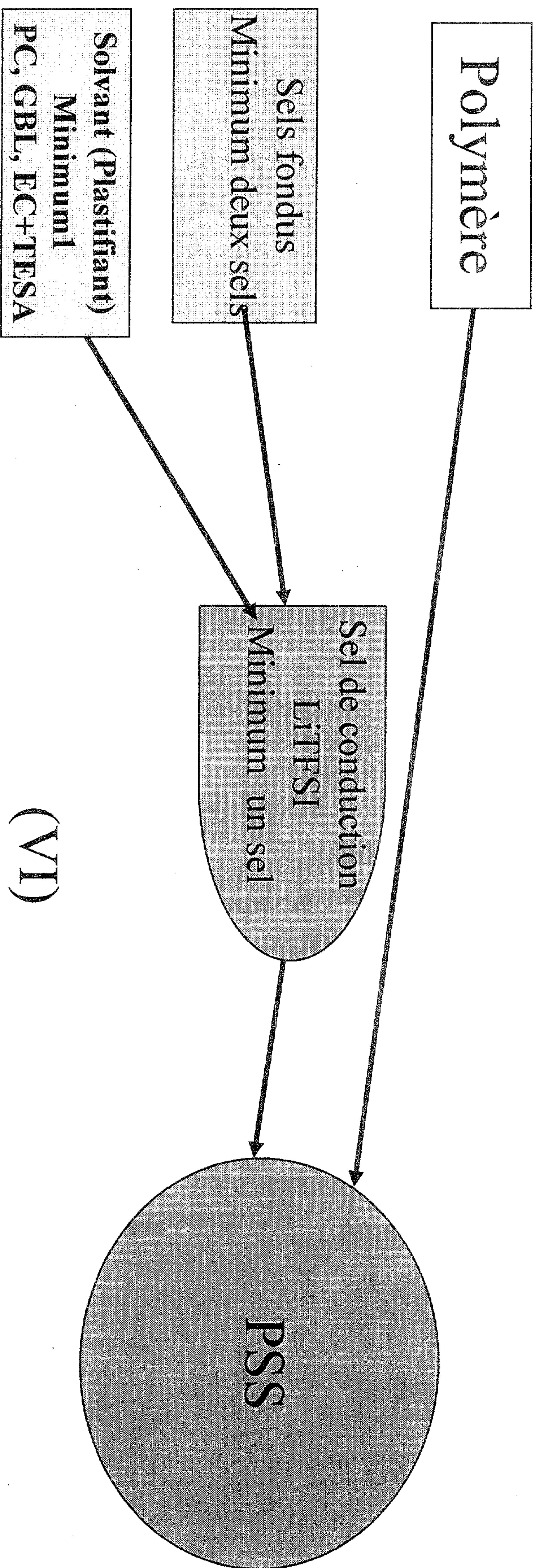


(iv)

Fig. 3

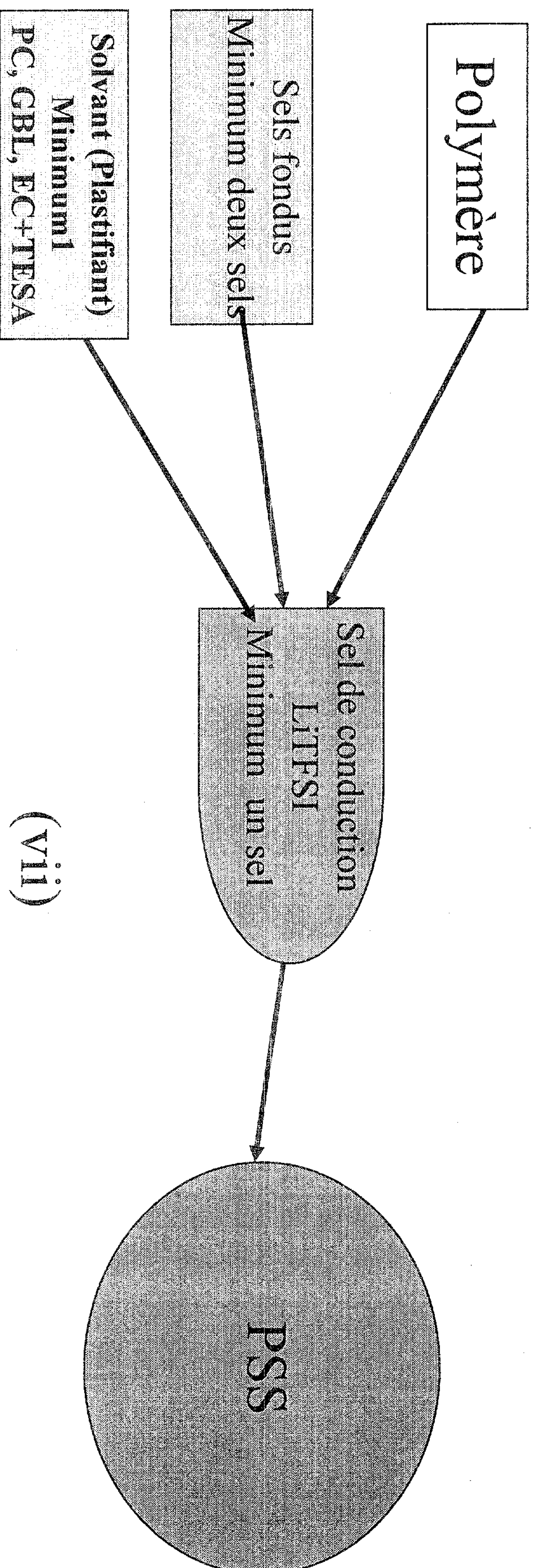


(V)



(VI)

Fig. 4



(vii)

les sept combinaisons possible pour former un PSS

Fig 5

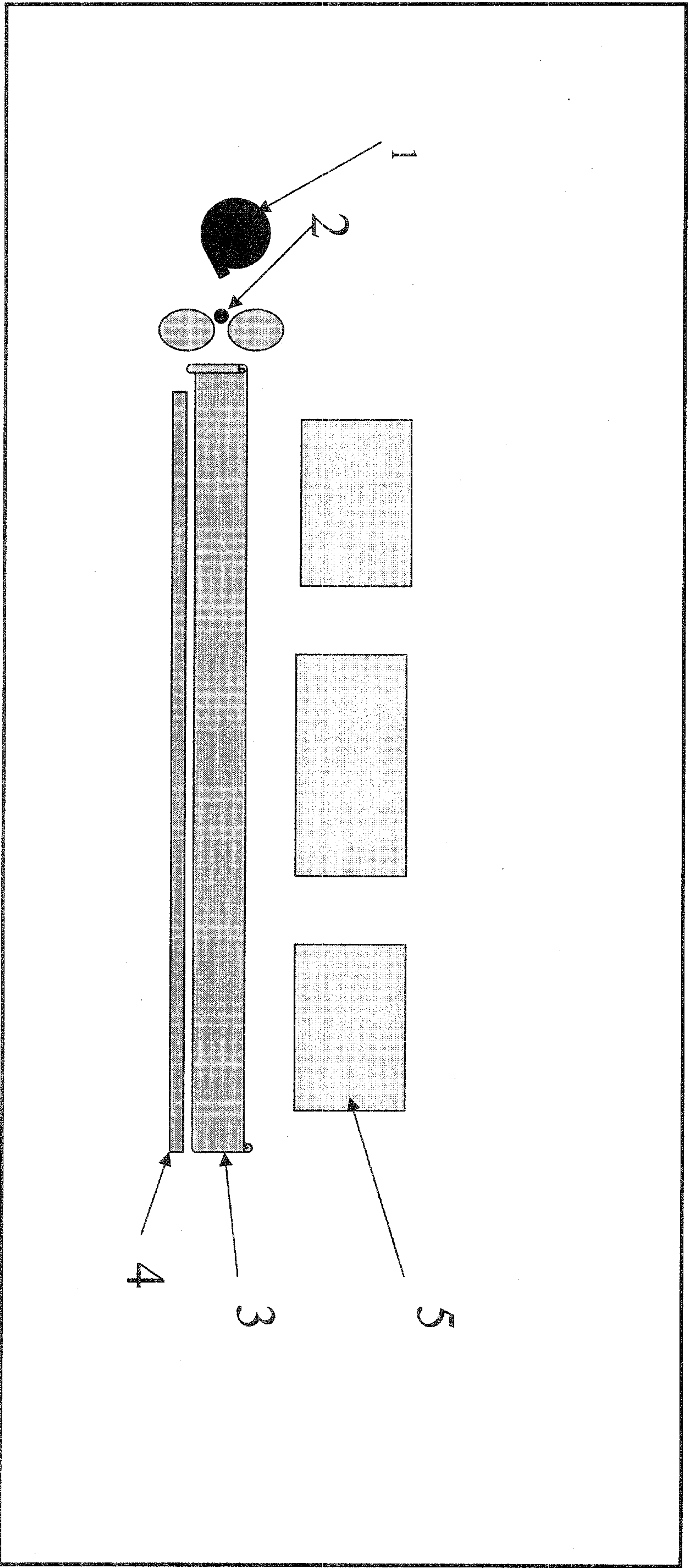


Fig 6 : machine de coating de PSS

1 Précurseur de PSS

3 film de PSS

5 couloir de séchage

2 tête de coating (Doctor Blade)

4 support de PSS

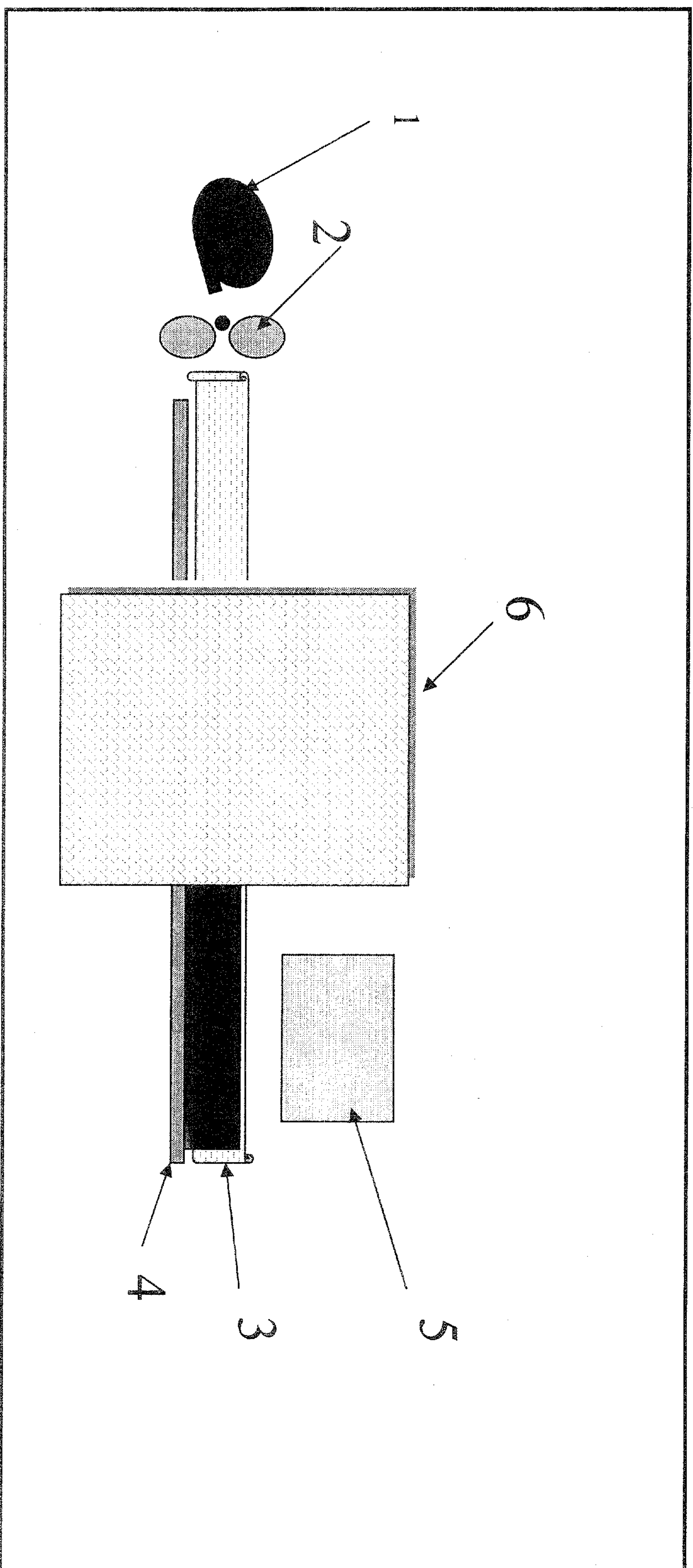


Fig 7 : Réticulation de PSS par faisceau d'électron

- | | |
|----------------------|----------------------------------|
| 1 Précurseur de PSS | 2 tête de coating (Doctor Blade) |
| 3 film de PSS | 4 support de PSS |
| 5 couloir de séchage | 6 machine à faisceau d'électron |

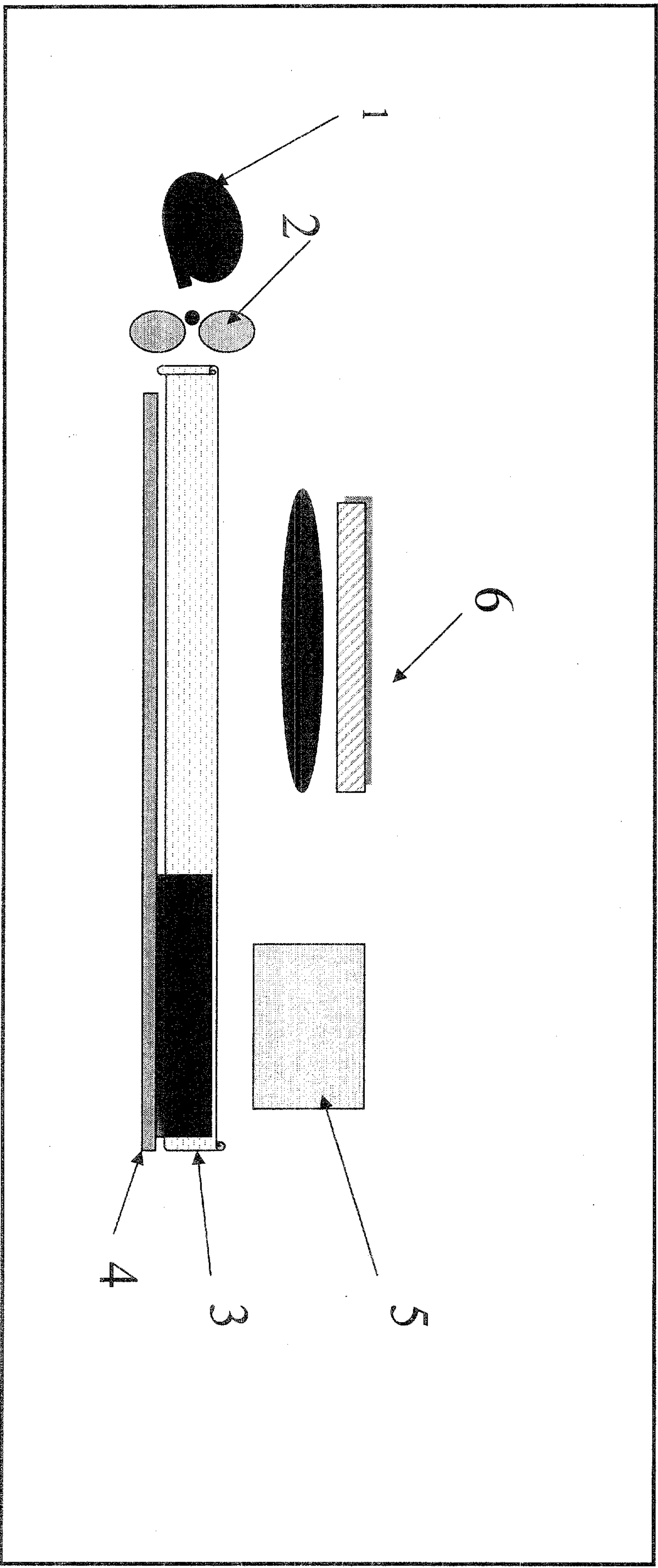


Fig 8 : Réticulation de PSS par UV

- | | |
|----------------------|----------------------------------|
| 1 Précurseur de PSS | 2 tête de coating (Doctor Blade) |
| 3 film de PSS | 4 support de PSS |
| 5 couloir de séchage | 6 lampe UV |

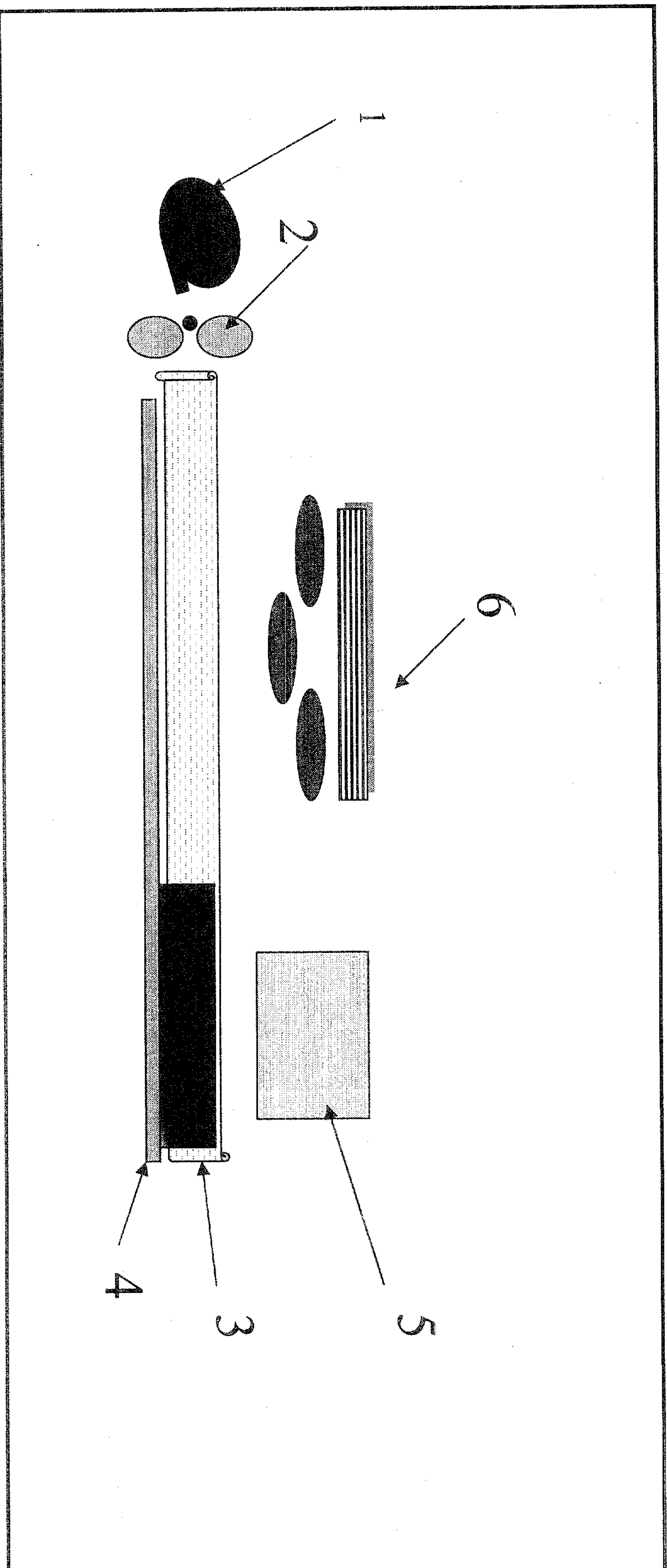


Fig 9 : Réticulation de PSS par IR

- | | |
|----------------------|----------------------------------|
| 1 Précurseur de PSS | 2 tête de coating (Doctor Blade) |
| 3 film de PSS | 4 support de PSS |
| 5 couloir de séchage | 6 lampes IR |

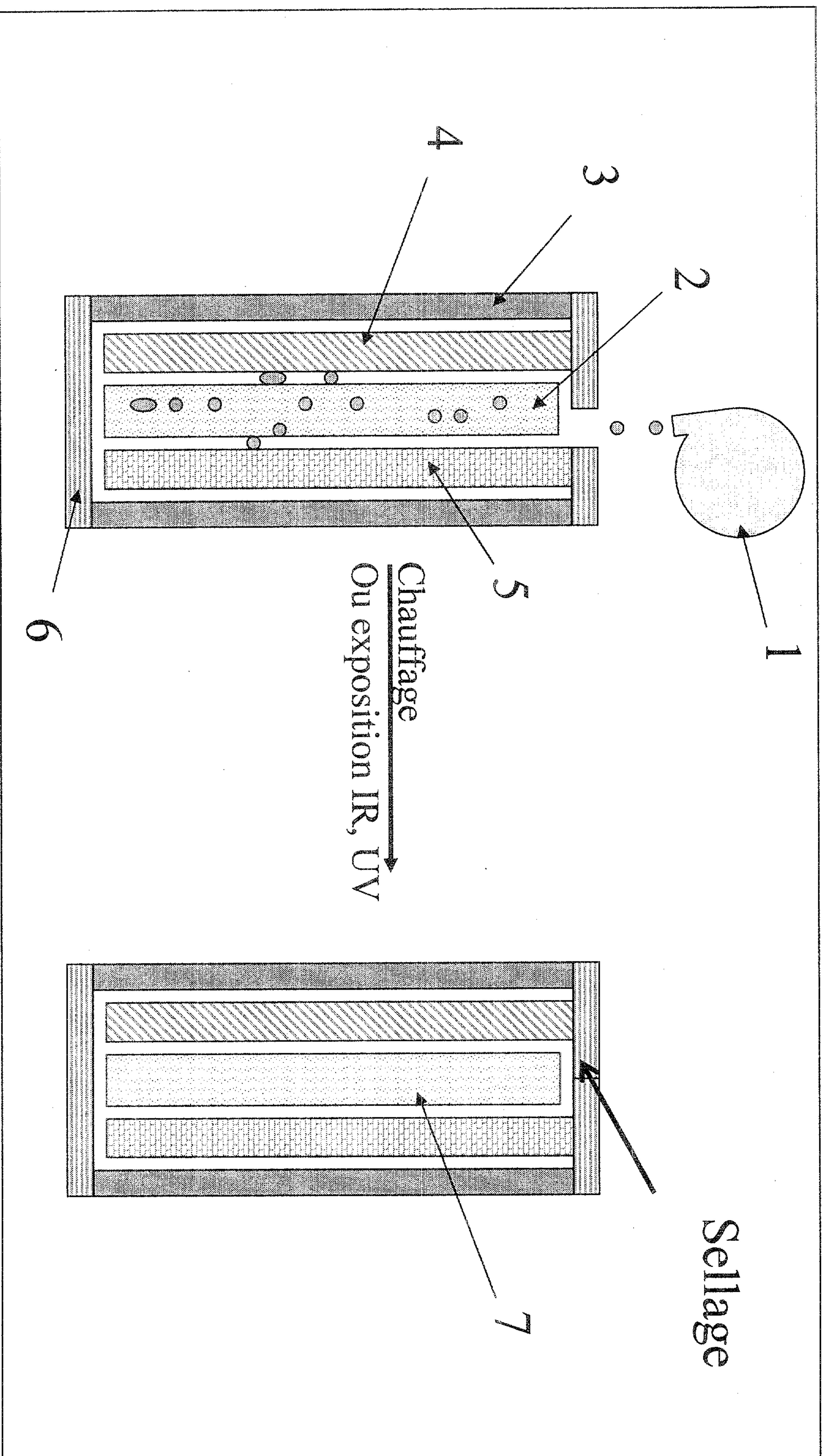
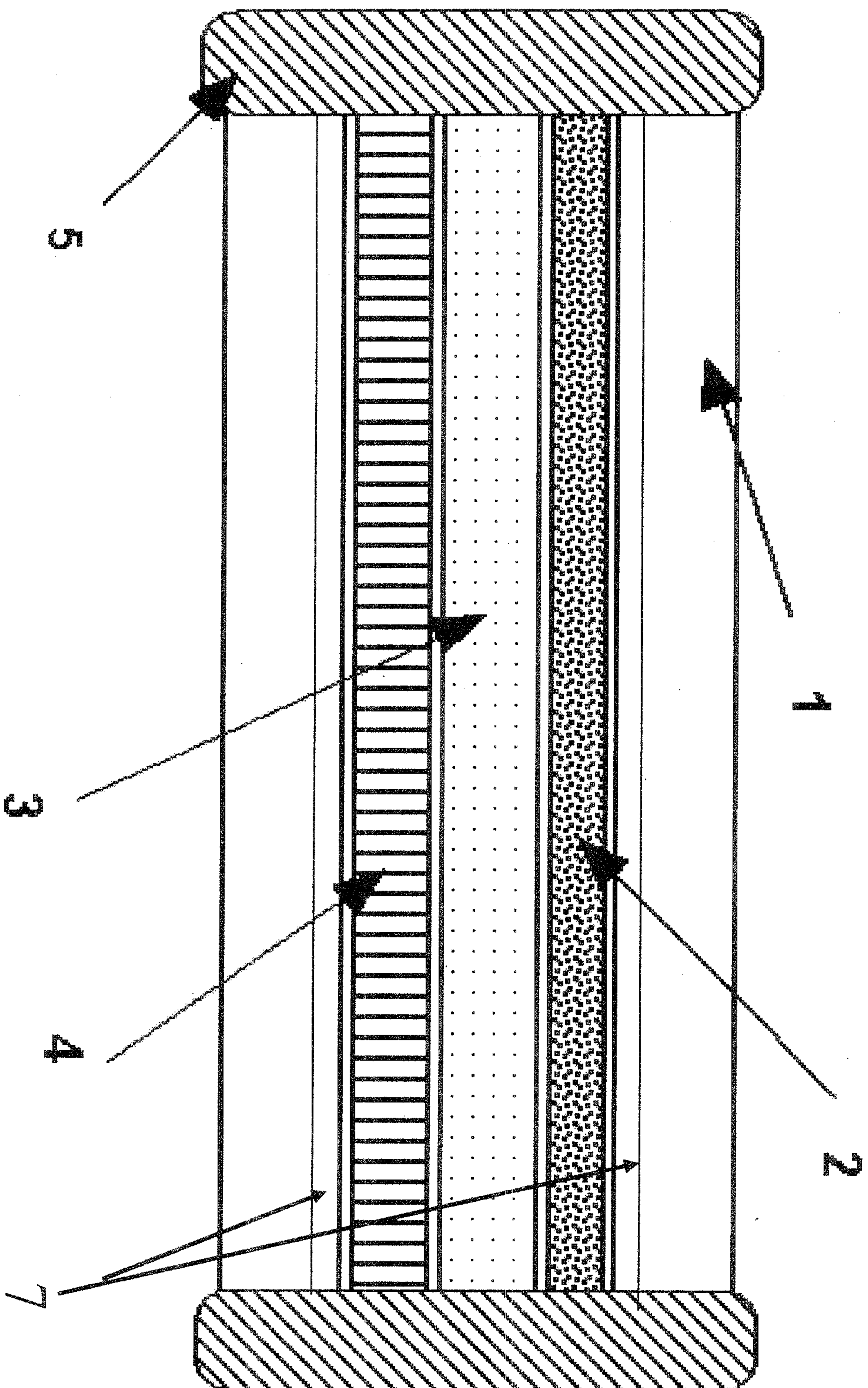


Fig 10 : Procédé de fabrication de PSS par in-situ

- | | |
|--------------------|--------------------------|
| 1 Précurseur de SS | 2 membrane de polymère |
| 3 verre conducteur | 4 électrode transparente |
| 5 Contre électrode | 6 Sillant (Torr Seal) |
| | 7 PSS |



- 1 substrat en verre ou en plastique
- 2 film d'oxyde transparent
- 3 PSS
- 4 contre électrode
- 6 Scellant
- 7 film conducteur

Fig. 11

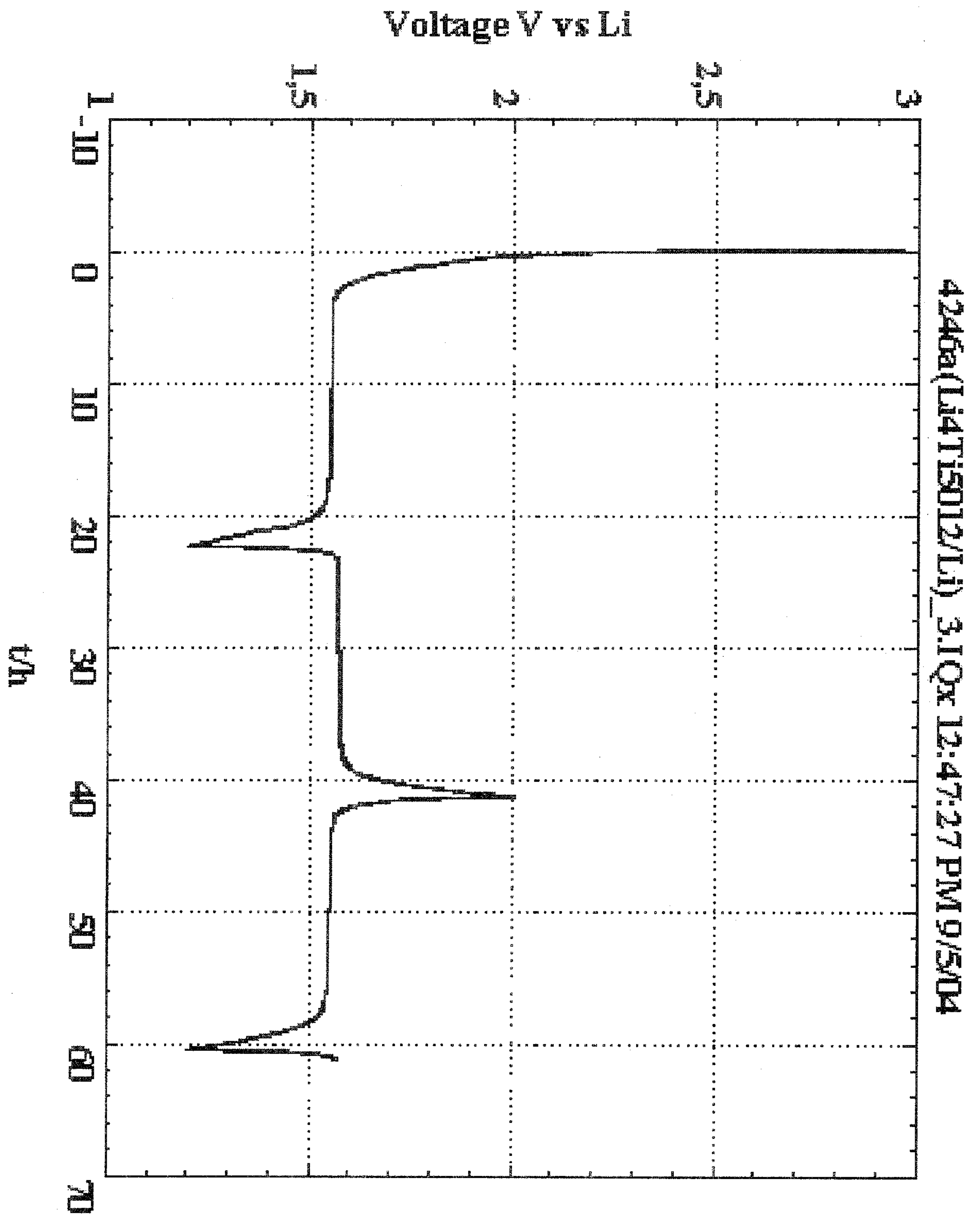


Fig. 12

