



(22) Date de dépôt/Filing Date: 1998/09/10

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 1999/03/11

(45) Date de délivrance/Issue Date: 2009/12/22

(30) Priorité/Priority: 1997/09/11 (CA2,215,849)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 10/08* (2006.01),
H01M 10/40 (2006.01), *H01M 6/14* (2006.01),
H01M 6/16 (2006.01), *H01M 6/18* (2006.01)

(72) Inventeurs/Inventors:
MICHOT, CHRISTOPHE, CA;
BROUILLETTE, DANY, CA;
BARIL, DANIEL, CA;
BERGERON, JEAN-YVES, CA;
ARMAND, MICHEL, CA

(73) Propriétaires/Owners:
ACEP INC., CA;
UNIVERSITE DE MONTREAL, CA; ...

(54) Titre : SOLVANTS ET NOUVELLES COMPOSITIONS ELECTROLYTIQUES POSSEDANT UN LARGE DOMAINE
DE STABILITE ET UNE CONDUCTIVITE ELEVEE

(54) Title: SOLVENTS AND NOVEL ELECTROLYTIC COMPOSITIONS HAVING A HIGH STABILITY DOMAIN AND
HIGH CONDUCTIVITY

(57) **Abrégé/Abstract:**

La présente invention concerne de nouveaux solvants polaires et de nouvelles compositions électrolytiques en découlant et possédant un domaine de stabilité élevé, tel que requis pour les applications dans le domaine électrochimique. Ces solvants possèdent une fonction amide très polaire, et sont préférentiellement combinés à un sel soluble dans ledit solvant et ayant un anion à charge délocalisée, et au moins un polymère, pour former une composition électrolytique.



(73) **Propriétaires(suite)/Owners(continued):**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, FR

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

ABRÉGÉ

La présente invention concerne de nouveaux solvants polaires et de nouvelles compositions électrolytiques en découlant et possédant un domaine de stabilité élevé, tel que requis pour les applications dans le domaine électrochimique. Ces
5 solvants possèdent une fonction amide très polaire, et sont préférentiellement combinés à un sel soluble dans ledit solvant et ayant un anion à charge délocalisée, et au moins un polymère, pour former une composition électrolytique.

TITRE

Solvants et nouvelles compositions électrolytiques possédant un large domaine de stabilité et une conductivité élevée

5 DOMAINE DE L'INVENTION

Le domaine de l'invention est celui de nouveaux solvants polaires et de nouvelles compositions électrolytiques en découlant et possédant un domaine de stabilité élevé, tel que requis pour les applications dans le domaine électrochimique.

10 ART ANTÉRIEUR

On connaît les solvants aprotiques polaires comme les carbonates cycliques ou linéaires, les éthers employés seuls ou en mélange, dans de nombreuses compositions électrolytiques. La stabilité de ces composés face à des potentiels très négatifs, proches de ceux des métaux alcalins, ou très positifs ($\geq 4V$ par rapport à Li^+ / Li°), est loin d'être satisfaisante, et les batteries au lithium comprenant des électrolytes obtenus par dissolution d'un sel de lithium dans ces solvants posent de sérieux problèmes de sécurité. Les composés de types amide linéaire ou cyclique comme la diméthylformamide ou la N-méthylpyrrolidinone possèdent d'excellentes propriétés en tant que solvants mais s'oxydent à des potentiels encore bas, de l'ordre de $3,7 V$ par rapport à Li^+ / Li° .

De nombreux matériaux d'électrodes positives, tels que les oxydes mixtes de métaux de transition et de lithium fonctionnent à des potentiels proches de $4 V$ par rapport à Li^+ / Li° et nécessitent donc des stabilités d'électrolytes nettement supérieures à cette valeur. Par exemple, les composés $Li_{1-y}Co_{1-x-z}Ni_xAl_yO_2$ dans lesquels

$x + y \leq 1$ et $z \leq 0,3$); les spinelles de manganèse $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4 \bullet \text{Li}_{1-\alpha}\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Al}_y$ dans lesquels $0 \leq x + y \leq 1$; $0 \leq y \leq 0,3$; $0 \leq \alpha \leq 1$ et $\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$.

Les brevets US 4,851,307 et US 5,063,124 décrivent une famille
5 d'électrolytes mettant en oeuvre un sel, un polymère solvantant et un solvant aprotique de la famille des sulfamides de formule générale



où R^1 , R^2 , R^3 et R^4 , identiques ou différents, sont choisis indépendamment parmi les groupes C_{1-10} alkyles ou C_{1-10} oxaalkyles. Un exemple représentatif de ce groupe est la
10 tétraéthylsulfamide ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$). Ces matériaux ont une stabilité accrue face à des agents réducteurs ou basiques présents ayant des potentiels proches de ceux des métaux alcalins. Ils sont par contre oxydables à des potentiels compris entre 3,8 et 4V par rapport à $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$.

15 Les composés décrits dans le brevet européen EP 0 339 284 consistent en des composés diélectriques et isolants constitués par des perfluoro-acylamides ou perfluoro-sulfonamides $\text{R}_\text{F}\text{CONA}^1\text{A}^2$ et $\text{R}_\text{F}\text{SO}_2\text{NA}^1\text{A}^2$, où A^1 et A^2 sont des groupements alkyles. L'utilisation proposée de ces composés dans des condensateurs implique que ces matériaux n'ont pas de conductivité et que les impuretés et contaminations inéluctables,
20 en particulier par des composés ioniques, n'induit pas d'augmentation de conductivité appréciable.

La publication de Sartori et al. dans un abrégé d'une rencontre de l'Electrochemical Society, Volume 97-1, mai 1997, décrit entre autres, que certains

sulphonamides pourraient être utilisés comme électrolyte dans une batterie ou dans un système de stockage d'énergie.

SOMMAIRE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne une série de nouveaux solvants polaires et de nouvelles compositions électrolytiques en découlant et possédant un domaine de stabilité élevé, tel que requis pour les applications dans le domaine électrochimique. Plus spécifiquement, les solvants de la présente invention correspondent à la formule générale



10 dans laquelle

$X = C$ ou SO ;

$Z = O$, $NSO_2NR_3R_4$ ou NCN ;

R^1 et R^2 sont identiques ou différents et représentent C_{1-18} alkyle, C_{1-18} oxaalkyle, C_{1-18} alkylène ou C_{1-18} oxaalkylène;

15 R^3 à R^6 sont identiques ou différents et représentent C_{1-18} alkyle ou C_{1-18} oxaalkyle;

R^7 est un groupement R_F , un groupement R_FCH_2O- , $(R_F)_2CHO-$, $(R_FCH_2)_2N-$ ou NR^5R^6 ;

R_F est un atome de fluor, un groupement C_{1-4} alkyle, C_{1-4} oxaalkyle ou C_{1-4} azaalkyle dans lesquels le groupement alkyle est préférablement essentiellement fluoré et partiellement chloré,

20 avec les restrictions que :

1) si $Z = O$, alors R_F n'est pas C_{1-4} alkyle; et

2) si $Z = O$ et $X = SO$, alors R^5 ou R^6 n'est pas C_{1-4} alkyle ou C_{1-4} oxaalkyle.

L'expression "essentiellement fluoré" signifie que le degré of fluoration de
25 la chaîne est suffisant pour conférer des propriétés semblables à celles des chaînes entièrement perfluorées, telles que le caractère hydrophobe et des propriétés d'attracteur

d'électrons. De préférence, au moins environ la moitié des atomes d'hydrogène de la chaîne sont remplacés par des atomes de fluor. L'expression "partiellement chlorés" signifie que parmi les composés partiellement fluorés, les atomes d'hydrogène restant sont au moins partiellement remplacés par des atomes de chlores.

5

DESCRIPTION DÉTAILLÉE DE L'INVENTION

Dans la présente invention, des matériaux possédant une fonction amide très polaire sont utilisés comme base pour la préparation de compositions électrolytiques utiles pour les applications électrochimiques. Il a été trouvé que, de façon tout à fait inattendue, des groupements très fortement attracteurs d'électrons associés à la fonction amide permettent de maintenir un pouvoir solubilisant face à des composés ioniques, en particulier ceux dont la charge anionique est fortement délocalisée, et ainsi d'induire des conductivités ioniques élevées. En ajoutant un polymère polaire à ces compositions, on obtient des électrolytes ayant des propriétés mécaniques facilitant leur mis en oeuvre, en particulier sous forme de films, pour leur utilisation dans des dispositifs électrochimiques et augmentant leur sécurité de fonctionnement. Dépendant des quantités respectives de solvant polaire et de polymère dans les compositions électrolytiques, la consistance de celles-ci s'apparente à celle d'un gel ou à celle d'un polymère plastifié. En outre, les polymères peuvent être réticulés pour améliorer les propriétés mécaniques.

15
20

Par rapport aux matériaux de l'art antérieur, les nouvelles compositions électrolytiques de la présente invention possèdent une stabilité accrue, en particulier aux potentiels très anodiques, spécialement ceux excédant 4V par rapport à $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$.

25

- Les sels de faible énergie réticulaires préférentiels qui sont solubles dans les solvants polaires de la présente invention pour former des solutions conductrices incluent ceux ayant une charge délocalisée, tels que I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , SbF_6^- , $R_FSO_3^-$, $XSO_2NSO_2X'^-$, $(XSO_2)(X'SO_2)(Y)C^-$ et leurs mélanges, dans lesquels
- 5 - X et X' sont choisis parmi R_F , R_FCH_2O- , $(R_F)_2CHO-$, $(R_FCH_2)_2N-$, R^8 , $R^9R^{10}N-$, avec la restriction qu'au moins un X ou X' est choisi parmi R_F , R_FCH_2O- , $(R_F)_2CHO-$, $(R_FCH_2)_2N-$;
 - Y = R_F , R_FSO_2 ou CN;
 - R_F est tel que défini précédemment; et
 - 10 - R^8 à R^{10} sont identiques ou différents, et représentent C_{1-18} alkyles ou C_{1-18} oxaalkyle; R_F et R^8-R^{10} pouvant faire partie d'une chaîne macromoléculaire. Sont aussi préférés les anions dérivés du 4,5-dicyano-1,2,3-triazole, du 3,5-bis(R_F)-1,2,4-triazole, le tricyano-méthane, le pentacyanocyclopentadiène et le pentakis(trifluorométhyl)cyclopentadiène et les anions dérivés de la cyanamide et du malononitrile, i.e., $R_FSO_2NCN^-$, $C(CN)_3^-$,
 - 15 $R_FSO_2C(CN)_2^-$. Les cations préférentiels sont choisis parmi ceux dérivés des métaux alcalins, en particulier le lithium, des métaux alcalino-terreux, les cations organiques de type "onium", en particulier les ammonium, imidazolium, sulfonium, phosphonium et oxonium.

20 Parmi les compositions électrolytiques faisant l'objet de la présente invention, mentionnons celles contenant au moins un solvant polaire tel que défini précédemment en combinaison avec une ou plusieurs autres molécules polaires en tant que co-solvant. Parmi ces autres molécules polaires, citons les solvants susceptibles de former des mélanges compatibles, par exemple les éthers di-alkyliques de l'éthylène

25 glycol, du diéthylène glycol, du triéthylène glycol, des polyéthylènes glycols ayant

préférentiellement une masse comprise entre 400 et 2000; ou les esters, en particulier ceux de l'acide carbonique, linéaires ou cycliques, tels que le diméthylcarbonate, le méthyl-éthylcarbonate, le diéthylcarbonate, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène; ou des esters comme la γ -butyrolactone, les nitriles comme le glutaronitrile, ou le 1,2,6-tricyanohexane. Ces autres molécules polaires, ou co-solvant, peuvent être ajoutés
5 seules au solvant de la présente invention, ou en mélange. Un exemple de mélange préférentiel est le mélange du carbonate d'éthylène avec un éther di-alkylique.

La présente invention inclut en outre les électrolytes solides obtenus par
10 addition d'un polymère aux solvants ou mélange de solvants – co-solvants contenant au moins un sel en solution tels que définis ci-dessus. La proportion de polymère peut être choisie de manière à ce que le solvant agisse comme plastifiant du polymère, dans une fraction de 3 à 30% en poids, de préférence de 10 à 25% en poids. Les polymères préférés pour ces compositions sont ceux dont les unités monomères possèdent des
15 unités solvatantes, tels ceux dérivés de l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'épichlorohydrine, l'épifluorohydrine, le trifluoroépoxypropane etc. Le polymère peut aussi servir à constituer un gel quand la fraction massique du solvant et du sel est comprise entre 30 et 95% en poids, de préférence de 40 à 70%. Outre les polymères précités, ceux contenant des unités dérivées de l'acrylonitrile, du méthacrylate de
20 méthyle, du fluorure de vinylidène, de la N-vinylpyrrolidinone sont également avantageux, et peuvent être des homo- ou des co-polymères. En particulier, on peut citer les copolymères du fluorure de vinylidène et de l'hexafluoropropène. Un copolymère contenant de 5 à 30% molaire d'hexafluoropropène est particulièrement avantageux. Dans une variante, les polymères sont des polyélectrolytes incorporant
25 dans la trame macromoléculaire des anions de type de ceux à charge delocalisée. Dans

ces conditions, les charges négatives sont immobilisées et seules les contre-charges positives participent au processus de conduction ionique.

Les compositions électrolytiques de l'invention sont utilisables dans tous
 5 les cas où une grande stabilité est requise, plus particulièrement vis-à-vis de l'oxydation ou des potentiels très positifs. Un bon exemple est un générateur électrochimique dans lequel il est avantageux de disposer d'une force électromotrice élevée, et plus particulièrement les générateurs mettant en jeu l'ion lithium. Dans un tel système, l'électrode négative est constituée de lithium métallique, d'un de ses alliages, un
 10 composé d'insertion du carbone, en particulier du coke de pétrole ou du graphite, un oxyde à bas potentiel d'insertion tel que les spinelles de titane $\text{Li}_{2x+1+3y}\text{Ti}_{x+5}\text{O}_{12}$ ($x \geq 0$ et $y \leq 1$), un nitrure double d'un métal de transition et de lithium comme $\text{Li}_{3-x}\text{Co}_x\text{N}$, ou ayant la structure de type antifuorite comme Li_3FeN_2 ou Li_7MnN_4 .

15 Les matériaux d'électrode positive sont choisis parmi les composés d'insertion, les polydisulfures ou les oxocarbones. Parmi les composés d'insertion, sont préférés l'oxyde de vanadium, et de façon préférentielle celui de formule VO_x où $2 \leq x \leq 2,5$; l'oxyde mixte de lithium et de vanadium LiV_3O_8 ; les oxydes doubles de cobalt et de lithium partiellement substitués de formule générale $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Co}_{1-x-y}\text{Ni}_x\text{Al}_y$ dans
 20 lequel $0 \leq x + y \leq 1$; $0 \leq y \leq 0,3$; $0 \leq \alpha \leq 1$; les spinelles de manganèse partiellement substitués de formule générale $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Mn}_{2-z}\text{M}_z\text{O}_4$ dans lequel $0 \leq z \leq 1$ et $\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Fe}$; et les phosphates doubles de structure olivine ou Nasicon tels que $\text{Li}_{1-\alpha}\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4$, $\text{Li}_{1-\alpha+2x}\text{Fe}_2\text{P}_{1-x}\text{S}_x\text{O}_4$, dans lesquels $x \geq 0$ et $\alpha \leq 1$. Les matériaux d'électrode de type oxocarbones sont de préférence choisis parmi les sels de l'acide
 25 rhodizonique, les polydisulfure sont choisis parmi ceux dérivés de l'oxydation du

dimercaptoéthane, du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, du 2,5-dimercapto-1,3,4-oxaadiazone, du 1,2-dimercaptocyclobutène-3,4-dione.

Les générateurs électrochimiques utilisant les compositions
5 électrolytiques selon l'invention utilisent de préférence des électrolytes solides, de type plastifié ou sous forme de gel. Dans une réalisation préférée de l'invention, au moins une des électrodes est sous forme de composite contenant le ou les matériaux d'électrodes mélangés à la composition électrolytique et du carbone sous forme divisée, tel le noir de Shawinigan®, le Ketjenblack®, le graphite.

10

Une autre application de l'invention est celle des supercapacités, dans lesquelles au moins une électrode est constituée de carbone de haute surface spécifique et l'énergie électrique est stockée par la capacité de la double couche entre le matériau carboné et l'électrolyte. Dans un mode de réalisation préférentiel, les deux électrodes
15 sont symétriquement faites à base de carbone de haute surface spécifique, et ce matériau est mis en oeuvre sous forme de composite en mélange avec l'électrolyte. Une autre possibilité consiste à utiliser un matériau d'électrode contenant au moins un polymère possédant des doubles liaisons conjuguées. Dans un mode préféré de réalisation, le polymère conjugué peut présenter trois degrés d'oxydation, obtenus par
20 réduction (dit dopage "n") concomitant à une injection d'électrons et de cations, ou par oxydation (dit dopage "p") concomitant à une extraction d'électrons et injection d'anions, à partir de la forme neutre. Les polymères à base de phényl-3-thiophène, en particulier le poly(4-fluorophényl-3-thiophène) sont particulièrement préférés.

Les exemples fournis ci-dessous le sont afin d'illustrer des modes de réalisations préférentiels de la présente invention, et ne devraient en aucun cas être considérés comme limitant la portée de l'invention.

5 Exemple 1

Du trifluoroéthanol (18.2 mL, 25 mmol) est dissous dans 100 mL d'éther et cette solution est ajoutée à 7 g d'hydruure de sodium. Lorsque la génération de gaz a cessé, la solution est centrifugée, et le liquide surnageant clair est ajouté à 0°C à 35 µg (25 mmol) de chlorure de diméthylsulfamoyle dissous dans 100 mL d'éther sec sous
10 agitation. Un précipité blanc de chlorure de sodium est alors formé et la réaction est complète après 2 heures. La suspension résultante est filtrée et l'éther est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est placé dans 50 ml de dichlorométhane et lavé avec une solution aqueuse 10% d'acide chlorhydrique. La phase organique est ensuite séparée et séchée avec du sulphate de magnésium anhydre. Le produit résultant,
15 le N,N diméthylsulfamate de trifluoéthyle est distillé sous pression réduite. RMN: ^{19}F : triplet $\delta = 74.7$ ppm, $J_{\text{HF}} = 8.1$ Hz; ^1H : quadruplet $\delta = 4.66$ (2H), singulet $\delta = 3.6$ (6H). La conductivité des sels de lithium de la bis(trifluorométhanésulfonimide) $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ en solution dans ce solvant est donnée en fonction de la concentration dans le Tableau 1.

20

Tableau 1

molalité (mol.kg ⁻¹)	conductivité κ_{sp} (S.cm ⁻¹)
0.265	0.634
0.506	0.922
0.898	1.025
1.160	0.796

Le domaine de stabilité électrochimique a été mesuré par voltammétrie cyclique sur microélectrode de platine de 15 μm de diamètre pour l'exploration des potentiels anodiques, de nickel pour les potentiels cathodiques. Le domaine de stabilité est de 0 à 5.2 V vs. $\text{Li}^+ / \text{Li}^\circ$. La variation de la conductivité en fonction de la température est donnée dans le Tableau 2 suivant pour une concentration de 0.898 mol.kg⁻¹.

Tableau 2

T (°C)	κ_{sp} (S.cm ⁻¹)	T (°C)	κ_{sp} (S.cm ⁻¹)
14.90	0.753	30.29	1.203
14.92	0.7550	35.39	1.415
19.93	0.882	40.81	1.657
25.11	1.030		

10

Exemple 2

107.4 mL de de chlorure de diméthylsulfamoyle sont mis au reflux sous azote en présence de 70 g de fluorure de potassium et 10 ml d'eau. Le mélange est refroidi et extrait par le dichlorométhane, séché avec du sulfate de magnésium et distillé.

15 Le composé $(\text{CH}_3)_2\text{NSO}_2\text{F}$ obtenu a une constante diélectrique supérieure à 30. Le domaine de stabilité tel que déterminé par voltammétrie cyclique est de 5 V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Le sel de lithium de la fluorosulfonimide $(\text{FSO}_2)_2\text{NLi}$ est soluble dans ce milieu et sa conductivité à 25°C est supérieure à 1 mScm⁻¹ dans la plage de concentration 0.5 à 1 mole.kg⁻¹.

20

Exemple 3

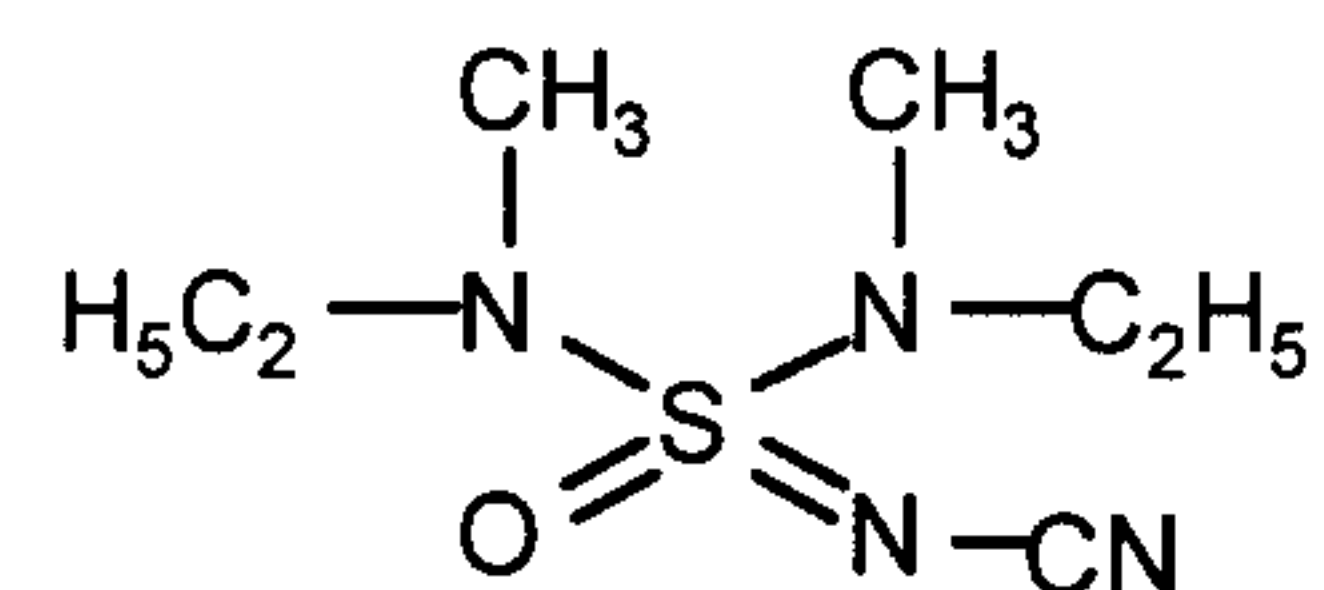
À 6.3 mL de 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropanol dans 25 mL l'éther anhydre sont ajoutés 1.6 g d'hydruure de sodium. Lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, la solution est centrifugée, et au liquide surnageant sont ajoutés 8.6 µg (60 mml) de chlorure de diméthylsulfamoyle dissous dans 25 mL d'éther sec à 0°C sous agitation.

5 Un précipité blanc de chlorure de sodium est alors formé et la réaction est complète après 2 heures. La suspension résultante est filtrée et l'éther est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu est placé dans 20 mL de dichlorométhane et lavé avec une solution aqueuse 10% d'acide chlorhydrique. La phase organique est ensuite séparée et séchée avec du sulphate de magnésium anhydre. Le produit résultant, le
10 N,N-diméthylsulfamate d'hexafluoropropyle, est obtenu par évaporation du dichlorométhane et purifié par distillation sous pression réduite. Sa constante diélectrique est supérieure à 20, et les solutions de sels de bis(trifluorométhanesulfonimide) $(\text{NC}_2\text{H}_5)_4(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ en solution dans ce solvant est comprise entre 5×10^{-4} et $2 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ à 25°C dans la gamme de concentration 0,2 à 1
15 mole.kg⁻¹.

Exemple 4

À 15.76 g de chlorure d'éthylméthylsulfamoyle dissous dans 100 mL de tétrahydrofuranne sont ajoutés 4.2 g de cyanamide et 11.22 g de diazabicyclo 2,2,2-octane
20 (DABCO). Après avoir maintenu l'agitation pendant 8 heures à température ordinaire, sont ajoutés goutte à goutte 13 g de chlorure d'oxalyle dans 40 mL de tétrahydrofuranne anhydre. Après la fin du dégagement gazeux ($\text{CO} + \text{CO}_2$), le chlorhydrate de DABCO est séparé par filtration et le filtrat est évaporé sous pression réduite et repris dans 50 mL d'acétonitrile auxquels sont ajoutés à 0°C 12.2 g d'éthylméthylamine. Le précipité de

chlorure d'éthyl-méthylammonium est séparé et le solvant est évaporé sous vide. Le composé polaire :



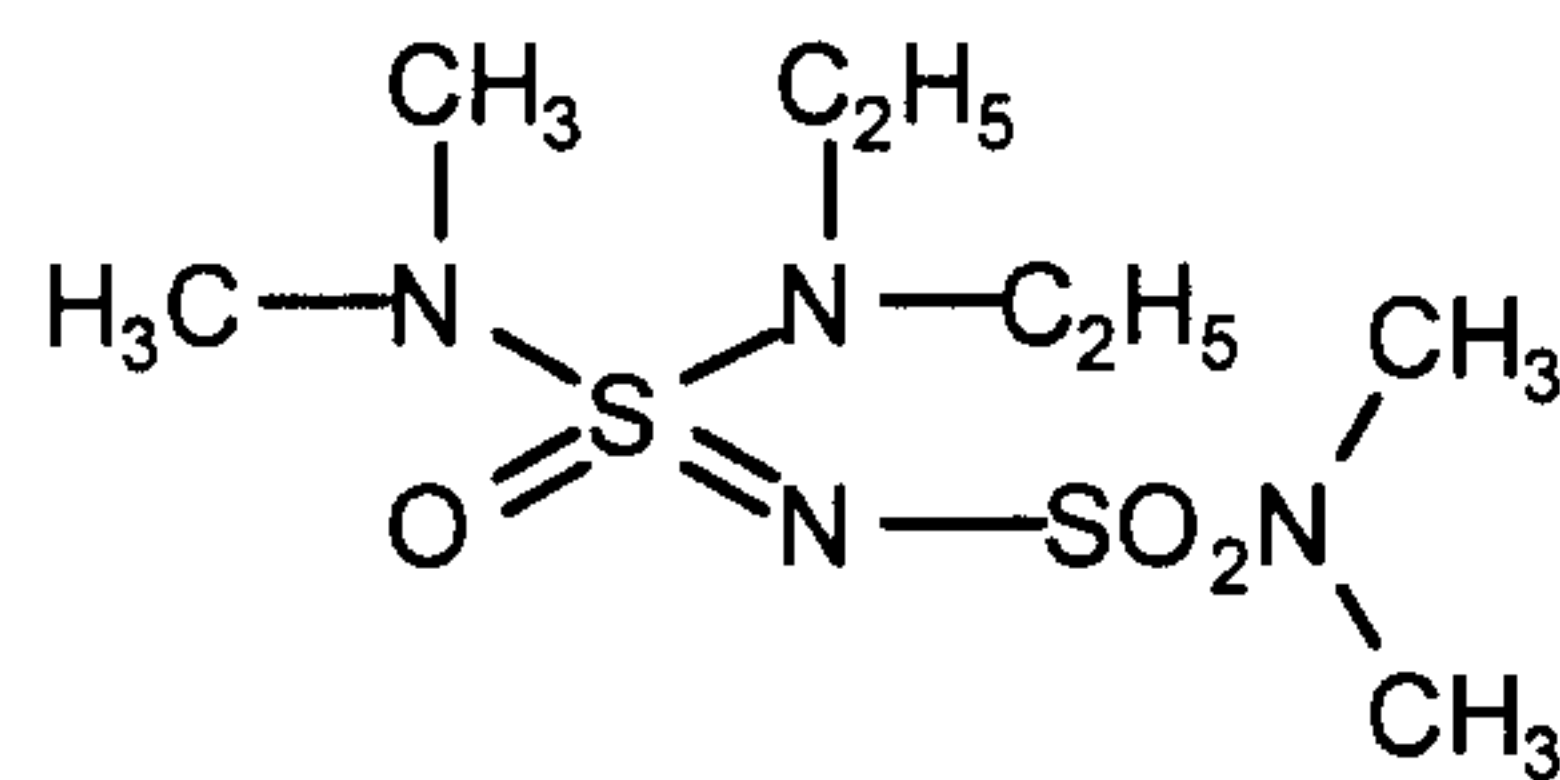
5

Example 5

10

15

20



est maintenu anhydre par addition d'hydrure de lithium.

Exemple 6

5 Un générateur électrochimique constitué d'une électrode négative de lithium de 25 μm sur support de nickel de 10 μm , d'une électrode positive composite contenant 78 % en poids d'oxyde de vanadium V_2O_5 , 8% de noir de carbone (Ketjenblack[®]) et 14% de copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropène sur un collecteur de nickel (10 μm) a été réalisé. La capacité de l'électrode positive ainsi obtenue par épandage à
 10 partir d'une suspension dans du cyclohexanone est de 2.8 mAh/cm². L'électrolyte est constitué par une solution de 0.15 M.kg⁻¹ de $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ dans le composé polaire de l'exemple 1 dans un séparateur poreux en polypropylène de type Celgard[®]. Le générateur a été cyclé sur 150 cycles entre 1.6 et 3.4V à C/3.7 en maintenant un rapport des capacités de charge et de décharge égal à 1 et un taux d'utilisation > 75% sur 30 cycles. La chute
 15 ohmique est restée comprise entre 20 et 120 mV.

Exemple 7

Un générateur électrochimiques de type "rocking chair" a été construit avec deux électrodes composites similaires à celles de l'Exemple 6. Le matériau de l'électrode
 20 négative est le spinelle de lithium et de titane $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ pour une capacité surfacique de 2.6 mAh.cm⁻². Le matériau de l'électrode positive est le cobaltite de lithium pour une capacité surfacique de 2.4 mAh.cm⁻². L'électrolyte est constitué d'une manière similaire à celui de l'Exemple 6 par une solution de 0,15 M.kg⁻¹ de $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ dans le composé

polaire de l'Exemple 1 dans un séparateur poreux en polypropylène de type Celgard®. Le générateur a été cyclé sur 500 cycles entre 1,5 et 3,3 V à C/4 en maintenant un rapport des capacités de charge et de décharge égal à 1 et un taux d'utilisation de 80%.

5 Exemple 8

Un générateur électrochimiques de type supercapacité a été construit avec deux électrodes composites symétriques de carbone de haute surface spécifique ($680 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) et de fibres de nickel sur un support de nickel et liées par un copolymère de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropène. L'électrolyte est constitué par un gel à 75% en poids
10 d'une solution molaire de fluorosulfonimide de tétraéthylammonium $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ dans le même polymère. La capacité du système ainsi construit est de 1.2 F.g^{-1} sur 12000 cycles effectuées entre 0 et 2.5 V.

Exemple 9

15 Un électrolyte polymère a été préparé par plastification d'un copolymère d'oxyde d'éthylène et d'allylglycidyl-éther contenant le sel de lithium du diméthylaminosulfonyl-trifluorométhanesulfonimide $\text{Li}[(\text{CH}_3)_2\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3]$ dans un rapport oxygène des fonctions éther du polymère / Li de 14 :1 par le composé polaire de l'Exemple 5 dans un rapport de poids de 65:35. Cet électrolyte possède une
20 conductivité de 10^{-4} Scm^{-1} à 25°C et un domaine de stabilité électrochimique de 0 à 4V vs. $\text{Li}^+/\text{Li}^\circ$. Le plastifiant n'a pas de pression de vapeur appréciable en dessous de 120°C . Cet électrolyte peut être réticulé par une source de radicaux libre pour donner des élastomères de bonne tenue mécanique.

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

dites mises en oeuvre, et la présente demande 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

5 qui peut s'appliquer aux éléments essentiels mentionnés ci-haut, en accord avec la portée des suivantes.

REVENDICATIONS

1. Composé aprotique polaire ayant des propriétés de solvant et répondant à la formule générale :



dans laquelle

X = C ou SO;

Z = O, NSO₂NR₃R₄ ou NCN;

R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent C₁₋₁₈alkyle, C₁₋₁₈ oxaalkyle, C₁₋₁₈ alkylène ou C₁₋₁₈oxaalkylène;

R³ et R⁴ sont identiques ou différents et représentent C₁₋₁₈alkyle ou C₁₋₁₈ oxaalkyle;

R⁷ est un groupement R_F, un groupement R_FCH₂O-, (R_F)₂CHO- ou (R_FCH₂)₂N-;

R_F est un atome de fluor, un groupement C₁₋₄alkyle, C₁₋₄oxaalkyle ou C₁₋₄azaalkyle,

avec les restrictions que :

- 1) si Z = O, alors R_F est un atome de fluor, un groupement C₁₋₄oxaalkyle ou C₁₋₄azaalkyle; et
- 2) si Z = O et X = SO, alors R_F est un atome de fluor ou un groupement azaalkyle.

2. Composé aprotique polaire selon la revendication 1 dans lequel le groupement C₁₋₄alkyle, C₁₋₄oxaalkyle ou C₁₋₄azaalkyle dans la définition de R_F est essentiellement fluoré.

3. Composition électrolytique comprenant au moins un solvant, un sel soluble dans le solvant, et au moins un polymère, le solvant est un composé aprotique polaire répondant à la formule générale :



dans laquelle

X = C ou SO;

Z = O, NSO₂NR₃R₄ ou NCN;

R¹ et R² sont identiques ou différents et représentent C₁₋₁₈alkyle, C₁₋₁₈ oxaalkyle, C₁₋₁₈ alkylène ou C₁₋₁₈oxaalkylène;

R³ à R⁶ sont identiques ou différents et représentent C₁₋₁₈alkyle ou C₁₋₁₈ oxaalkyle;

R⁷ est un groupement R_F, un groupement R_FCH₂O-, (R_F)₂CHO-, (R_FCH₂)₂N- ou NR⁵R⁶;

R_F est un atome de fluor, un groupement C₁₋₄alkyle, C₁₋₄oxaalkyle ou C₁₋₄azaalkyle, avec les restrictions que :

1) si Z = O, alors R_F est un atome de fluor, un groupement C₁₋₄oxaalkyle ou C₁₋₄azaalkyle; et

2) si Z = O et X = SO, alors R_F est un atome de fluor ou un groupement azaalkyle.

4. Composition électrolytique selon la revendication 3 dans laquelle un anion du sel soluble est choisi parmi I⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, R_FSO₃⁻, XSO₂NSO₂X'⁻, (XSO₂)(X'SO₂)(Y)C⁻, des anions dérivés du 4,5-dicyano-1,2,3-triazole, du 3,5-bis(R_F)-1,2,4-triazole, du tricyanométhane, du pentacyanocyclopentadiène, du

pentakis(trifluorométhyl)cyclopentadiène, $R_FSO_2NCN^-$, $C(CN)_3^-$, $R_FSO_2C(CN)_2^-$ et leurs mélanges, dans lesquels,

- X et X' sont choisis parmi R_F , $R_FCH_2O^-$, $(R_F)_2CHO^-$, $(R_FCH_2)_2N^-$, et R^8 , $R^9R^{10}N^-$, avec la restriction qu'au moins un X ou X' est R_F , $R_FCH_2O^-$, $(R_F)_2CHO^-$, ou $(R_FCH_2)_2N^-$;

- Y = R_F , R_FSO_2 ou CN;

- R_F est tel que défini précédemment et font éventuellement partie d'une chaîne macromoléculaire; et

- R^8 à R^{10} sont identiques ou différents, et représentent C_{1-18} alkyle ou C_{1-18} oxaalkyle, et R^8-R^{10} font éventuellement partie d'une chaîne macromoléculaire.

5. Composition électrolytique selon la revendication 3 ou 4 caractérisée en ce que un cation du sel soluble est choisi parmi des cations dérivés des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux et des cations organiques de type "onium", les cations organiques de type onium sont choisis parmi des ammoniums, des imidazoliums, des sulfoniums, des phosphoniums, des oxoniums et leurs mélanges.

6. Composition électrolytique selon la revendication 5 caractérisée en ce que le cation est au moins en partie du lithium.

7. Composition électrolytique selon la revendication 3 caractérisée en ce qu'elle comprend, en plus du composé polaire, un co-solvant.

8. Composition électrolytique selon la revendication 7 caractérisée en ce que le co-solvant est aprotique et polaire, et inclut les éthers di-alkyliques de l'éthylène glycol, du diéthylène glycol, du triéthylène glycol, des polyéthylène glycols; les esters, en particulier ceux de l'acide carbonique, linéaires ou cycliques tels le diméthylcarbonate, un méthyl-éthylcarbonate, un diéthylcarbonate, un carbonate d'éthylène, un carbonate de propylène ; les esters comme la γ -butyrolactone, les nitriles comme le glutaronitrile, le 1,2,6-tricyanohexane ainsi que les mélanges des composés précités, et les amides comme le diméthyl formamide, la N-méthylpyrrolidinone.

9. Composition électrolytique selon la revendication 8 caractérisée en ce que la masse du polyéthylène glycol est comprise entre 400 et 2000.

10. Composition électrolytique selon la revendication 3 caractérisée en ce que le polymère est choisi parmi ceux dont les unités monomères sont dérivées de l'oxyde d'éthylène, un oxyde de propylène, une épichlorohydrine, une épifluorohydrine, du trifluoroépoxypropane, un acrylonitrile, un méthacrylate de méthyle, du fluorure de vinylidène, une N-vinylpyrrolidinone, de l'hexafluoropropène, chacun sous forme d'homo- ou de co-polymère et leurs mélanges.

11. Composition électrolytique selon la revendication 8 caractérisée en ce qu'elle est plastifiée ou sous forme de gel.

12. Composition électrolytique selon la revendication 9 caractérisée en ce qu'au moins un des polymères est un polyélectrolyte incorporant dans la trame macromoléculaire des anions de type de ceux à charge délocalisée.

13. Générateur électrochimique caractérisé en ce qu'il utilise une composition électrolytique telle que définie dans la revendication 3 à titre d'électrolyte.

14. Générateur électrochimique selon la revendication 13 caractérisé en ce que l'électrode négative contient du lithium métallique, un de ses alliages, un composé d'insertion du carbone, un oxyde à bas potentiel d'insertion, un nitrure double d'un métal de transition et de lithium ou leurs mélanges.

15. Générateur électrochimique selon la revendication 14 dans lequel le composé d'insertion du carbone est du coke de pétrole ou du graphite, et dans lequel l'oxyde à bas potentiel d'insertion est un spinelle de titane.

16. Générateur électrochimique selon la revendication 14 caractérisé en ce que l'électrode positive contient de l'oxyde de vanadium, de l'oxyde mixte de lithium et de vanadium, un oxyde double de cobalt et de lithium, un spinelle de manganèse; un phosphate double de structure olivine ou Nasicon, un sel de l'acide rhodizonique, un polydisulfure dérivé de l'oxydation du dimercaptoéthane, du 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole, 2,5-dimercapto-1,3,4-oxadiazole, du 1,2-dimercaptocyclobutène-3,4-dione ou leurs mélanges.

17. Système de stockage de l'énergie électrique de type supercapacité caractérisé en ce qu'il utilise comme électrolyte une composition électrolytique telle que définie dans la revendication 3.