



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETÀ INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UTBM

DOMANDA NUMERO	101982900001377
Data Deposito	28/12/1982
Data Pubblicazione	28/06/1984

Priorità	334.508
Nazione Priorità	US
Data Deposito Priorità	28-DEC-81
Priorità	334.509
Nazione Priorità	JP
Data Deposito Priorità	28-DEC-81
Priorità	448.585
Nazione Priorità	JP
Data Deposito Priorità	15-DEC-82

Titolo

Batterie ricaricabili fabbricate con polimeri elettroattivi

DOCUMENTAZIONE RILEGATA

STAMPAS
DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Batterie ricaricabili fabbricate con polimeri elettroattivi"

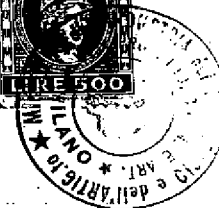
di CHEVRON RESEARCH COMPANY, di nazionalità statunitense,
con sede a Wilmington, Delaware (U.S.A.) , 100 West Tenth
Street.

Inventore designato: Yoram S. PAPIR

Depositata il:

28 DIC. 1982

2 5007A/82



Descrizione modificata

(art. 49 D.P.R. n. 338/1979)

istanza dep. il 31.12.1985

" " 9.7.1986

RIASSUNTO

L'invenzione riguarda gli elettrodi delle batterie e le batterie fabbricate con polimeri a sistema di anelli eterociclici singoli e fusi, insaturi. I polimeri formano l'anodo o il catodo della batteria. I polimeri trattabili permettono la fabbricazione delle batterie in qualunque configurazione o forma desiderata.

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce alle batterie. Più specificamente, l'invenzione riguarda le batterie nelle quali sono incorporati, come elettrodi, dei polimeri conduttivi, stabili, trattabili.

Sono attualmente in corso ricerche estensive nel campo dei sistemi di batterie ricaricabili, ossia secondarie, con alta densità di energia stabili e leggere. Due appli-

cazioni importanti di tali batterie secondarie sono, fra l'altro, l'accumulazione di energia elettrica per la propulsione dei veicoli elettrici, e il livellamento del carico per servizi utilitari elettrici.

Le attuali tecnologie di produzione delle batterie, attivamente oggetto di studio, presentano diversi inconvenienti.

Parecchie delle nuove, leggere batterie secondarie che sono allo studio, fanno uso di materiali che sono spontaneamente combustibili o altamente tossici, quali il litio, il sodio, lo zolfo allo stato fuso e simili. Altri sistemi, quali le batterie depolarizzate ad aria, utilizzano elettroliti al carbonato fuso, i quali richiedono il lavaggio dal CO_2 della corrente di gas addotta all'elettrodo ad aria per evitare l'accumulo di acido. Diversi altri materiali potenzialmente utili per gli elettrodi delle batterie vanno soggetti a formazioni dendritiche con l'elettrodeposizione, e sono perciò inadeguati per una ripetuta carica-scarica.

Questi fattori hanno indotto ad una ricerca incessante volta a tecnologie alternative di produzione delle batterie.

Recentemente è stato reso noto un nuovo approccio verso le batterie secondarie incorporanti il polimero elettricamente conduttivo poliacetilene. Il polimero poliacetilene è stato descritto nei brevetti US N. 4222903 e N. 4204216, ad entrambi i quali si rimanda col presente riferimento. Il poliacetilene è un esempio di polimero organico che può essere reso condut-

tivo mediante adatte procedure di drogaggio. In un processo di drogaggio elettrochimico, i polimeri conduttori si possono usare come elettrodi in una batteria. La possibilità di ripetutamente caricare e scaricare tali polimeri permette l'uso dei medesimi come elettrodi in batterie secondarie o batterie di accumulatori. Il modo in cui la carica è incorporata nel poliacetilene non implica elettrodeposizione né richiede materiali pericolosi, il che rende questa tecnologia alternativa, attrattiva di massima.

Tuttavia, il materiale poliacetilene presenta diversi inconvenienti. Nella sua forma caricata, il poliacetilene non è chimicamente stabile, limitando perciò fortemente il periodo di vita dell'eventuale dispositivo a batteria secondaria fabbricato da tale polimero. Inoltre, il materiale non può essere prodotto in una forma trattabile.

Un polimero organico trattabile è definito come un polimero che può essere facilmente sagomato, formato, stampato, pressato, colato, ecc., in articoli desiderati dalla soluzione dopo il completamento della reazione di polimerizzazione del materiale polimerico organico, o dallo stato liquido, ossia, tanto dalla massa fusa o stato vetroso fluido, quanto dalla soluzione.

Altri polimeri elettricamente conduttivi, poli-p-fenilene, polifenilene vinilene, e simili, presentano le stesse deficienze del poliacetilene. Le deficienze in trattabilità

limitano la configurazione della batteria, e la instabilità chimica fortemente limita la stabilità di elettrodo di una batteria fabbricata da detti polimeri. La stabilità elettrochimica di una batteria è in rapporto alla capacità di mantenere il desiderato livello di carica dopo immagazzinamento prolungato (durata di inutilizzo) e dopo ripetuti cicli di carica-scarica (durata ciclica).

Sarebbe pertanto desiderabile disporre di una batteria primaria (di pile) o secondaria (di accumulatori), leggera, comprendente elettrodi prodotti da polimeri elettroattivi trattabili, i quali possano essere fabbricati sia da una soluzione, sia da una massa fusa, nella sagoma di elettrodo desiderata. Gli elettrodi devono poter essere caricati elettrochimicamente, per dare materiali elettrodici conduttivi, stabili, utilizzabili come il catodo o l'anodo di una batteria primaria a densità di alta energia, di basso peso, e reversibilmente caricati per dare una batteria secondaria.

Inoltre, sarebbe anche altamente desiderabile disporre di uno o più materiali che permettano ampie sostituzioni di atomi o gruppi di atomi lungo la catena polimerica principale, o come sostituenti di gruppi laterali alla catena polimerica principale, per influenzare le proprietà elettriche, morfologiche e meccaniche degli elettrodi polimerici della batteria. Di più, per accrescere la stabilità elettrica, sarebbe preferibile che gli elettrodi fossero fabbrica-

ti da polimeri di ricorrenti unità diradicaliche multiple le cui corrispondenti unità monomeriche multiple siano capaci di formare cationi o anioni stabili con l'ossidazione o la riduzione elettrochimica reversibile.

Sarebbe pure auspicabile disporre di una batteria stabile, leggera, in cui la morfologia degli elettrodi polimerici si possa controllare e ottimizzare usando tecniche di trattamento dei polimeri le quali siano ben note a chiunque esperto nel settore del trattamento in soluzione o del trattamento in fusione dei materiali polimerici tradizionali. In aggiunta, è auspicabile disporre di una batteria che si possa far funzionare sotto normali condizioni ambientali e la quale non contenga sostanze altamente tossiche o spontaneamente combustibili.

E' parimenti desiderabile realizzare densità energetiche e densità di potenza più elevate di quelle presentate dalle batterie tradizionali. Inoltre, onde aumentare l'area superficiale di elettrodo e quindi la densità energetica o di potenza, sarebbe interessante disporre una batteria primaria o secondaria comprendente una pluralità di sottili elettrodi polimerici uniti a sandwich fra loro in forma laminare, fabbricabile in una varietà di configurazioni non tradizionali per batterie. Per applicazioni in veicoli a propulsione elettrica, queste configurazioni non tradizionali possono inserirsi in qualunque spazio entro il veicolo



ad esempio nei pannelli interni di porta, nella bagagliaia, nel cofano, sotto o entro i sedili, ecc.

Ora, secondo l'invenzione viene fornita una batteria primaria o secondaria incorporante almeno un elettrodo in polimero organico elettroattivo, la quale possiede le proprietà auspicabili precedentemente elencate. L'elettrodo(o elettrodi) incorporati nella batteria, nella loro forma più semplice comprendono un collettore di corrente, quale filo o foglia metallici o altro qualsiasi conduttore elettrico, e un polimero lineare elettroattivo trattabile in contatto con, o circondante il collettore di corrente. Il polimero lineare è capace di subire una ossidazione reversibile o una riduzione reversibile, o ambedue, fino ad uno stato caricato conduttivo. Il polimero esibisce una considerevole stabilità nello stato conduttivo caricato, cioè come polimero elettroattivo. Un polimero elettroattivo è un polimero avente una conduttività la quale è stata modificata con droganti elettronaccettori o elettronadatori portandola ad un grado più alto di quella del polimero allo stato vergine o non modificato.

Il polimero lineare comprende unità diradicali ripetitive scelte dal gruppo costituito da un sistema ad anello eterociclico comprendente almeno un atomo del Gruppo 5B o del Gruppo 6B (IUPAC), dove nessuno degli atomi di carbonio dell'anello è saturo; un sistema ad anello eterociclico com-

prendente almeno un atomo del Gruppo 5B o del Gruppo 6B dove nessuno degli atomi di carbonio dell'anello sia saturo, e una unità collegante, nonché le loro miscele, in cui detta unità diradicalica ripetitiva nella forma di una unità ripetitiva monomerica è capace di subire ossidazione reversibile o riduzione reversibile o entrambe, per formare una specie ionica stabile, e in cui detta unità collegante è un sistema coniugato o atomo o gruppo di atomi i quali conservano la sovrapposizione orbitale π col sistema ad anello eterociclico.

E' definito come unità diradicalica ripetitiva il più piccolo blocco di edificazione strutturale della catena polimerica principale, che abbia due posizioni non soddisfatte disponibili per legami. Questi sono utilizzati per propagare la catena principale. Le unità radicaliche ripetitive sono scelte dal gruppo costituito da un sistema ad anello eterociclico, un sistema ad anello eterociclico e una unità collegante, o relative miscele.

I sistemi ad anello eterociclico includono almeno un atomo del Gruppo 5B o 6B (Sistema IUPAC). Nessuno degli atomi di carbonio nel sistema ad anello eterociclico è saturo. Più specificamente, gli eteroatomi sono scelti dal gruppo costituito da N, P, As, Sb, e Bi, per gli atomi Gruppo 5B, e da O, S, Se, e Te per gli atomi del Gruppo 6B. N, O, S sono gli eteroatomi preferiti.

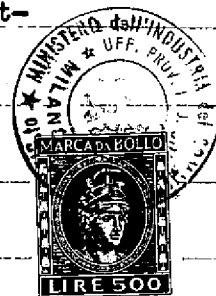
Gli eteroatomi sono distribuiti nel sistema ad anelli in modo tale che, quando il sistema ad anelli è costituito da anelli fusi, gli eteroatomi non occupano le posizioni di fusione degli anelli. Inoltre, quando viene scelto più di un eteroatomo per un sistema eterociclico singolo o fuso, in nessun caso due eteroatomi possono essere adiacenti fra loro a meno che gli eteroatomi siano ambedue azoto, nel qual caso sono ammessi non più di due atomi di azoto adiacenti.

E' definita come unità monomerica ripetitiva una unità diradicalica ripetitiva dove le posizioni non soddisfatte sono sostituite da atomi di azoto. L'unità monomerica ripetitiva deve essere capace di subire ossidazione reversibile o riduzione reversibile fino ad una specie ionica stabile. E' definita come specie ionica stabile una specie atomica o molecolare caricata, nella fase condensata, la quale mantenga la sua integrità chimica per tutto il corso del processo chimico che interessa.

E' definito come unità collegante qualsiasi atomo o gruppo di atomi il quale possa legare fra loro i sistemi ad anelli eterociclici in una catena polimerica senza negativamente influire sulla ossidazione reversibile o la riduzione reversibile del polimero. L'unità collegante deve essere coniugata o mantenere la sovrapposizione orbitale $\uparrow$ col sistema di anelli eterociclici.

I polimeri vergini trattabili possono essere resi elettroattivi assogettandoli a reazioni di ossidazione reversibile elettrochimica o di riduzione reversibile elettrochimica. Ciò si ottiene immergendo il polimero vergine in una adatta soluzione di elettrolita e usando il polimero come uno degli elettrodi di una cella elettrochimica. E' preferibile che la soluzione elettrolita rigonfi la matrice polimerica. Al passaggio di una corrente elettrica attraverso una tale cella, il polimero diventa o parzialmente o totalmente ridotto oppure ossidato (in dipendenza della direzione del flusso di corrente) e i droganti cationici o ionici compensatori di carica dall'elettrolita di supporto vengono incorporati nel polimero. Il risultante polimero elettroattivo è conduttivo e consiste di una catena polimerica principale caricata, incorporante droganti ionici compensatori di carica. Le cariche del polimero e i droganti ionici compensatori di carica si equilibrano in modo che il polimero elettroattivo risulta elettricamente neutro. Inoltre, l'ossidazione o la riduzione elettrochimica procede semplicemente per trasferimento di un elettrone. I cationi o anioni carica-compensatori vengono associati alla catena polimerica principale caricata, ma non reagiscono chimicamente con detta catena principale né la modificano.

Il polimero elettroattivo ha una conduttività la quale è maggiore della conduttività del polimero vergine. Preferi-



bilmente, la conduttività è di parecchi ordini di grandezza maggiore di quella del polimero vergine.

Il procedimento mediante il quale il polimero è reso elettroattivo può anche essere usato per immagazzinare carica quando il polimero è usato come un elettrodo di una batteria primaria o secondaria. La carica viene immagazzinata con la identica procedura descritta sopra, in cui il polimero vergine è sia ossidato, sia ridotto per formare una catena polimerica principale caricata con la quale si associano i droganti anionici o cationici compensatori di carica. In tal modo, i polimeri della presente invenzione possono formare l'uno e l'altro elettrodo di una batteria.

Il polimero è un catodo quando vengono scelti materiali anodici che hanno un potenziale di ossidoriduzione più negativo di quello del polimero, quali litio, sodio, e simili. Il polimero è un anodo quando vengono scelti materiali catodici i quali hanno un potenziale di ossidoriduzione meno negativo di quello del polimero, quali rame, polipirrol, e simili. La tensione della batteria è determinata dalla differenza fra i singoli potenziali di ossidoriduzione di elettrodo dei materiali elettrodici. Pertanto, preferibilmente l'anodo ha un potenziale di riduzione negativo e il catodo ha un potenziale di ossidazione positivo.

I polimeri che sono reversibilmente riducibili sono noti come polimeri tipo-n. Questi sono specialmente adatti per

l'uso come anodi. Un polimero organico elettroattivo tipo n secondo la presente invenzione si ottiene per riduzione elettrochimica del polimero vergine ad un polianione e incorporando in esso cationi neutralizzanti la carica.

I polimeri che sono reversibilmente ossidabili sono noti come polimeri tipo p. Questi sono specialmente adatti per l'uso come catodi. Un polimero organico elettroattivo tipo p è ottenuto ossidando elettrochimicamente il polimero vergine ad un policatione e incorporandovi anioni di neutralizzazione della carica.

I polimeri come elettrodi sono stabili nei loro stati elettroattivi o caricati, in quanto essi sono composti di unità ripetitive ~~di~~ radicaliche le cui unità ripetitive monomeriche formano rispettivamente cationi e anioni stabili, con l'ossidazione o la riduzione elettrochimica. Ciò conferisce stabilità elettrica alla batteria che viene fabbricata da detti polimeri.

La densità di energia di una batteria fabbricata con questi polimeri come uno o l'altro elettrodo o entrambi gli elettrodi può essere calcolata dai pesi molecolari del polimero e dai potenziali di ossidoriduzione dell'unità ripetitiva elettrochimicamente attiva. Dai succitati polimeri si possono fabbricare batterie che forniscono energia le cui densità sono maggiori di 50 watt-ora/kg e preferibilmente maggiori di 100 watt-ora/kg.

Gli elettrodi possono essere strettamente spazati e prodotti sotto forma di pellicole sottili, giacché i polimeri conservano la loro integrità strutturale e dimensionale durante i cicli di carica e scarica. Viceversa, i convenzionali elettrodi inorganici richiedono robusti supporti di elettrodo per fornire una superficie per la dissoluzione e la rideposizione del metallo di elettrodo attivo, e esigono più ampie spaziature fra gli elettrodi onde evitare cortocircuitamento della batteria per effetto della crescita irregolare o crescita dendritica dei materiali metallici degli elettrodi.

Gli elettrodi polimerici richiedono soltanto la quantità di soluzione elettrolita necessaria per far gonfiare i polimeri quanto basta perché si abbia una diffusione dei droganti ionici compensatori di carica, entro e fuori la matrice polimerica, sufficientemente elevata a garantire un ritmo di scarica ragionevole. Gli ioni di elettrolita possono essere presenti in gran parte nello stato solido come una sospensione in un volume minimo di una soluzione di elettrolita satura fra i due elettrodi.

Queste proprietà consentono di realizzare valori di densità di energia i quali superano quelli della maggior parte delle batterie prodotte con tecniche convenzionali.

Il fatto che con questi elettrodi di batteria polimerici non siano necessari supporti di elettrodo estremamente

robusti, né ampie spaziatore fra gli elettrodi permette anche di aumentare l'area superficiale degli elettrodi in modo sostanziale, senza significativo aumento del peso totale della batteria. Ciò si può ottenere fabbricando la batteria da una serie di sottili elettrodi uniti assieme in forma laminare. Una batteria prodotta con una pluralità di sottili elettrodi nella forma a più strati presenta un elevato rapporto area superficiale/volume e può raggiungere densità di potenza sostanzialmente più elevate di quanto possibile con i materiali convenzionali per elettrodi di batteria. Tale caratteristica combinata alla possibilità di formare e sagomare i polimeri trattabili in qualsivoglia geometria di elettrodo desiderata, consente di progettare batterie dalle configurazioni estremamente originali e utili. Ad esempio, batterie quali quelle usate per fornire energia a veicoli elettrici, non richiedono di essere alloggiate in un grande spazio rettangolare nel bagagliaio, ma potrebbero essere stampate secondo forme complementari al profilo della carrozzeria del veicolo. Nel disegno allegato, la fig. 1 rappresenta una batteria incorporante un elettrodo in polimero elettroattivo. I polimeri elettroattivi trattabili, a sistema ad anelli eterociclici insaturi atti ad incorporare modificanti ionici della conduttività, e la modifica elettrochimica del polimero, sono descritti nella domanda di brevetto



U.S. N. di serie 442531, depositata il 17 novembre 1982

e completamente incorporata qui per riferimento. Detti polimeri sono utili come materiali da elettrodo nelle batterie secondo la presente invenzione.

Le unità diradicali preferite formanti la detta catena polimerica principale lineare comprendono quelle sottocitate.

I polimeri a sistemi ad anelli a 6,6,6 elementi, fusi, adatti secondo l'invenzione sono prodotti con i diradicali di tiantroni, fenossatiine, fenossazina, N-alchilfenotiazina diidrofenzina, dialchildiidrofenzina, dibenzodiossina, i loro derivati sostituiti e le relative miscele. I diradicali sono collegati attraverso gli anelli carbociclici esterni o un anello carbociclico e un azoto nell'anello centrale. Preferibilmente i diradicali sono interspersi con unità colleganti quali fenilene, vinilene, ditiofenilene e 2,5-(1,3,4-ossadiazolo)diile. Più specificamente, polimeri quali poli-2,5-fenossazina, poli-2,5-(3,7-dimetil)-fenossazina, poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina, poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-3,7-(fenossatiin-4-4'-ditiobifenilene), e poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrone). Tali polimeri sono preferibilmente del tipo p, ossia, polimeri atti a subire ossidazione reversibile, e sono i materiali preferiti da usare come catodi ai fini della presente invenzione. Vedere ad esempio domande di brevetto U.S. n. di serie 442400 e

442393, ambedue depositate il 17/11/82 e completamente incorporate qui per riferimento.

Adatti polimeri a sistemi ad anelli a 5,6-elementi fusi sono prodotti con i diradicali di benzossazolo, benzotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo N-alchil-sostituito, i loro derivati sostituiti, e simili. Esempi particolari sono: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo, poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo, e poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo. I polimeri sono capaci di subire riduzione reversibile e in tal modo formano polimeri tipo n stabili. Questi polimeri sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione.

Polimeri particolarmente preferiti sono: poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo, e poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo. Tali polimeri sono in grado di subire una ossidazione reversibile e riduzione reversibile, cioè hanno caratteristiche tipo n e tipo p. Detti polimeri sono specialmente preferiti per l'uso sia come materiali anodici (ossia, quando detto polimero è del tipo n), sia come materiali catodici (cioè, quando detto polimero è del tipo p) secondo la presente invenzione. Altri polimeri preferiti sono: poli-(2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo, poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-(bibenzotiazolo), e poli-2,2'-(N-

metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo. Questi polimeri sono atti a subire una ossidazione reversibile e formano perciò un polimero tipo p stabile. Sono polimeri preferiti da usare come materiali catodici secondo l'invenzione. Vedere ad esempio domanda di brevetto U.S. N.442392, depositata il 17/11/82, riportata in completo qui a titolo di riferimento.

Polimeri adatti a sistemi ad anelli a 5,6,5 elementi sono prodotti con i radicali dei 1,7-dimetil-benzo (1,2-d:4,5-d')-diimidazolo; benzo (1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo (1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f)benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo (1,2-d:3,4-d')diimidazoli, quale 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; i loro derivati sostituiti; e le relative miscele.

Ad esempio, poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo, poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo, poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo. I polimeri preferiti presentano proprietà tipo n. Ad esempio, vedere domanda di brevetto S.U. N.442394 depositata il 17/11/82 e interamente riportata qui come riferimento.

I polimeri adatti a sistemi ad anelli eterociclici mono-

- 17 -

ciclici comprendono diradicali ricorrenti dei triazoli, eterodiazoli, quale tiadiazolo, ossadiazolo, e simili, e eteroazoli quale ossazolo e tiazolo, tutti i detti sistemi eterociclici monociclici incorporando 1,4-fenilene come unità collegante. Facoltativamente questi sistemi possono incorporare altre unità colleganti preferite.

Polimeri adatti sono: poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo, poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo), poli-4,4'-N-metilamminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo), poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenile-1,3,4-triazolo, e poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina)

I polimeri preferiti presentano caratteristiche tipo n.

Sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione. Vedere ad esempio domande di brevetto U.S.

442396; 442397; 442398; e 442399 depositate il 17/11/82 e

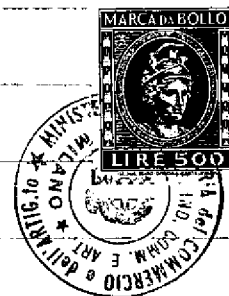
qui completamente riportate come riferimento. Nel caso dei sistemi monociclici, rientrano nell'ambito dell'invenzione solo quei composti le cui corrispondenti unità monomeriche ripetitive sono atte a subire una riduzione reversibile

o una ossidazione reversibile verso una specie ionica sta-

bile. Ovviamente, qualunque dei succitati sistemi eterocicli-

ci singoli o fusi possono essere sostituiti con uno o più

sostituenti a condizione che gli atomi di carbonio degli



anelli rimangano insaturi.

Ad esempio, polimeri adatti sono composti di unità diradicali ricorrenti di sistemi ad anelli eterociclici, contenenti azoto, a 6,6 elementi, fusi. Gli anelli fusi contengono da 1 a 6 atomi di azoto e preferibilmente 1-4 atomi di azoto. Gli atomi di azoto sono distribuiti fra gli anelli fusi con 2 o meno atomi di azoto legati sequenzialmente in un anello e nessuno degli atomi di azoto che occupi le posizioni di fusione dell'anello. Questi polimeri presentano caratteristiche tipo n e sono da preferire per l'uso come materiali anodici della presente invenzione.

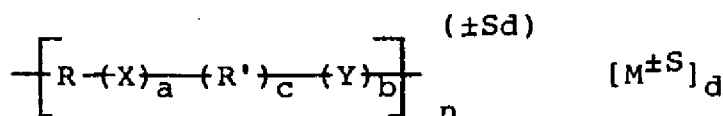
Polimeri adatti sono descritti nelle precedenti domande di brevetto dello stesso Richiedente, N. 264915, depositata il 18/5/81, N. 304410, depositata il 21/9/81 e N.370231, depositata il 22/4/82. Tutti gli insegnamenti e tutte le descrizioni di dette domande sono da intendersi completamente e a tutti fini riportate qui a titolo di riferimento.

Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, ad un solo atomo di azoto sono rappresentati da qualsiasi dei diradicali della chinolina e isochinolina. I polimeri chinolinici preferiti presentano una conduttività tipo n. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a due atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali della cinnolina; chinazolina; chinossalina; 2-fenilchinossalina; ftalazina; 1,5-naftiridina; 1,6-naftiridina; 1,7-naftiridina; 1,8-naftiridina; 2,6-

naftiridina; copirina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a tre atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali di 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina; pirido (4,3-dipirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido (2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)pirazina; pirido(2,3-d)piridazina; pirido (3,4-d)piridazina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, con quattro atomi di azoto, sono qualunque dei diradicali di piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina; pteridina; pirimido(4,5-d)piridazina; pirimido (4,5-d)pirimidina; pirazino (2,3-b)pirazina; pirazino(2,3-d)piridazina; piridazino (4,5-d)piridazina; pirimido (4,5-c)piridazina; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido (3,2-d)-astriazina; pirido (2,3-e)-as-triazina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a cinque atomi di azoto sono qualsiasi dei diradicali di pirimido (4,5-e)-as-triazina; pirimido(5,4-d)-as-triazina; e simili. Adatti esempi di sistemi ad anelli fusi, a sei atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali di as-triazino(6,5-d)-as-triazina; e simili. Come precedentemente citato, i sistemi ad anelli con azoto, fusi, sono noti e descritti in "The Ring Index", 2ª edizione e supplementi I, II e III, Patterson et al., American Chemical Society. Tali polimeri sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione. Le molecole sono sintetizzate in polimeri con metodi noti

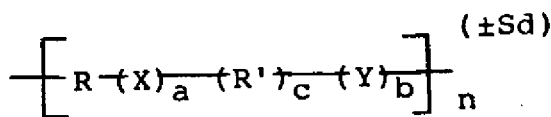
nel settore, quali il trattamento con ZnCl_2 o FeCl_3 e un alchilioduro, o per diclorurazione seguita da reazione con molecole opportunamente disostituite quali: solfuro disodico, sale disodico o glicole etilenico, e simili. I diradicali possono essere modificati con sostituenti quali i gruppi che donano o tolgono elettroni, secondo metodi noti nel campo, i quali modificano le proprietà del polimero. I diradicali possono anche essere separati da una o più unità colleganti, fra le quali sono preferiti il fenilene, bifenilene, vinilene, e $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\text{N}}-\text{Ar}-$ dove Ar è fenilene o bifenilene e R_2 è alchil C_1-C_4 inferiore. Polimeri adatti nei quali gli atomi di azoto dei diradicali sono nella forma ionica comprendono N-alchil-chinolinio e simili per i succitati composti.

I polimeri elettroattivi dell'invenzione hanno la seguente formula:



dove a è 0 o 1; b è 0 o 1, c è 0 o 1; n è un numero intero fra 1 e 20.000; d è un numero intero fra 1 e 40.000; s è un numero intero 1, 2 o 3; R è un sistema ad anelli diradicali eterociclici non sostituiti o sostituiti; R' è un

identico sistema ad anelli diradicalici oppure è uno differente da R; X è una unità collegante costituita da un singolo atomo, o da un gruppo di atomi; Y è una unità collegante la quale è identica a, o differente da X; e M è un atomo o gruppo di atomi agente come uno ione compensatore di carica, la cui carica elettrica è opposta alla carica esibita dalla ricorrente unità ripetitiva:



Le unità ripetitive formano il polianione o policatione del polimero elettroattivo.

Il gruppo diradicalico R è un sistema eterociclico sostituito o non sostituito come precedentemente indicato.

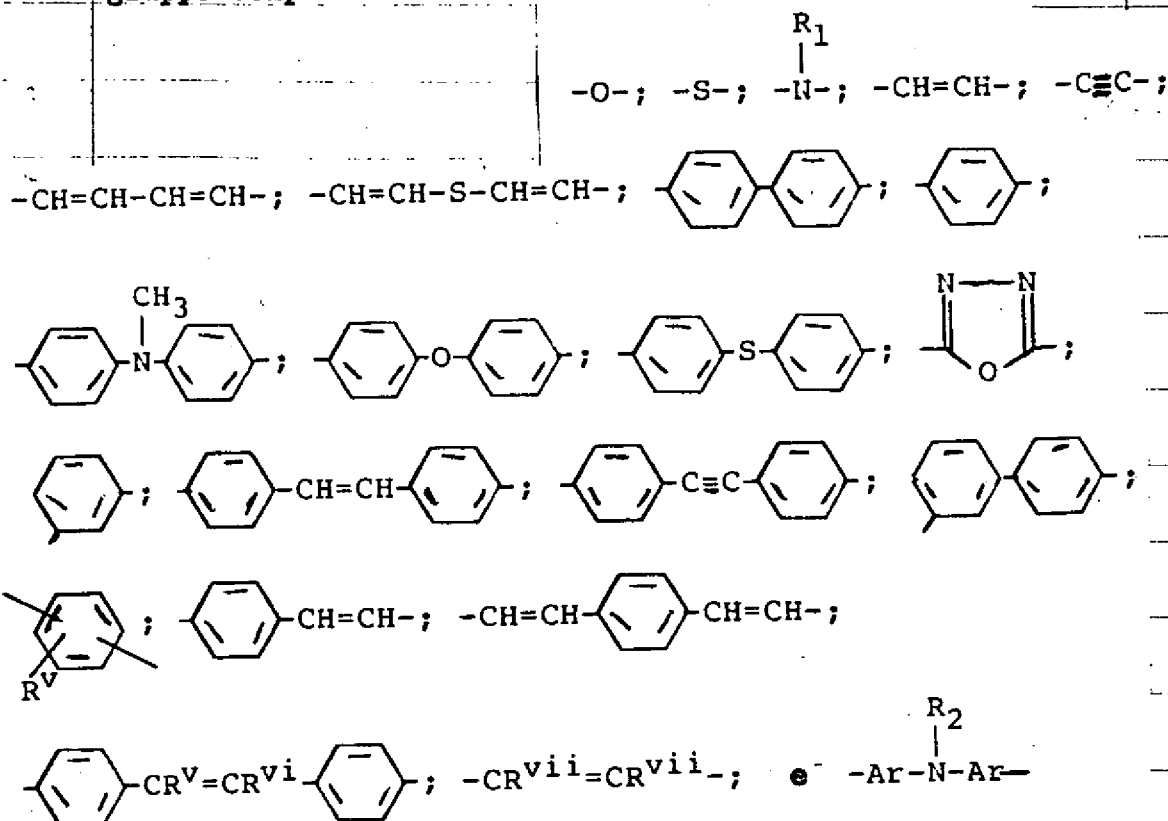
Ad esempio, sono preferiti chinolina, isochinolina, derivati sostituiti o relative miscele. I polimeri chinolinici preferiti hanno i diradicali collegati alle posizioni 2,6 e 3,6. E' preferita la sostituzione nella posizione 4, quale poli-2,6-(4-fenilchinolina). Un altro polimero preferito si compone di unità chinossaliniche, chinossalina sostituita, o relative miscele.

Facoltativamente, i diradicali possono essere separati da una o più unità colleganti X o Y le quali siano un atomo o gruppo di atomi capace di legare i diradicali nel-



la catena polimerica.

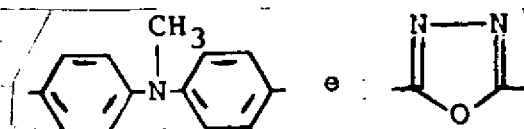
Altre unità colleganti X e Y possono essere scelte dal gruppo comprendente



dove R_1 è $\text{C}_1\text{--C}_6$ alchile inferiore, arile, e cicloalchile, e R^{v} , R^{vi} e R^{vii} sono H o metile, metossi, alogeno e relative miscele; R_2 è alchile inferiore $\text{C}_1\text{--C}_4$ e fenile P-sostituito; e Ar è fenilene o bifenilene.

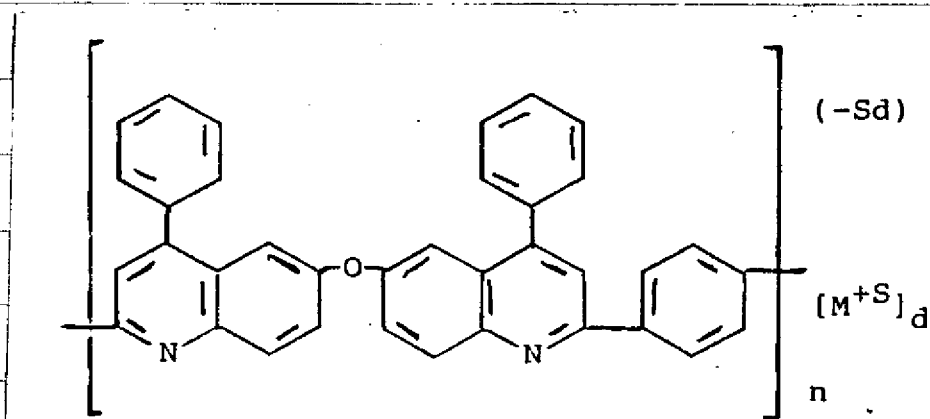
Altre unità colleganti adatte sono descritte sopra e nelle domande di brevetto precedentemente citate. Preferibilmente, le unità colleganti sono fenilene, ---O---, ---S---, bife-

nilene, $-\text{CH}=\text{CH}-$, e $-\text{Ar}-\text{N}^{\text{R}_2}-\text{Ar}-$ quale

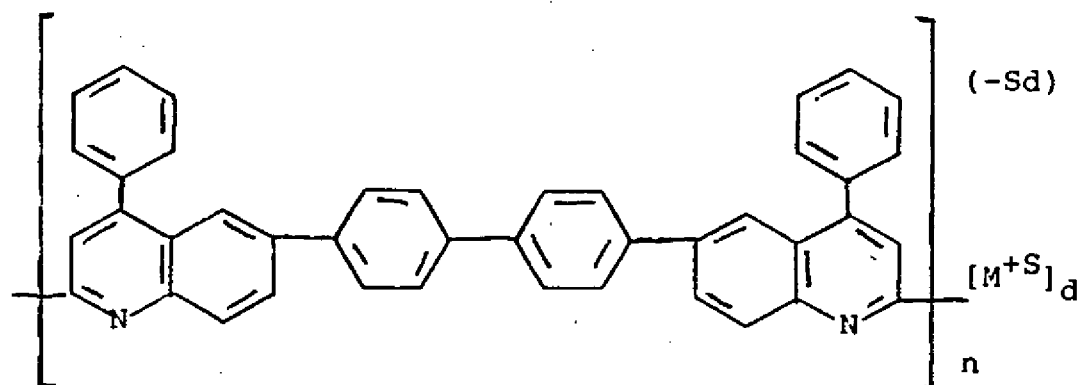


Le seguenti strutture rappresentano polimeri elettroattivi preferiti tipo n che sono unità colleganti sostituite e/o incorporate. Sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione.

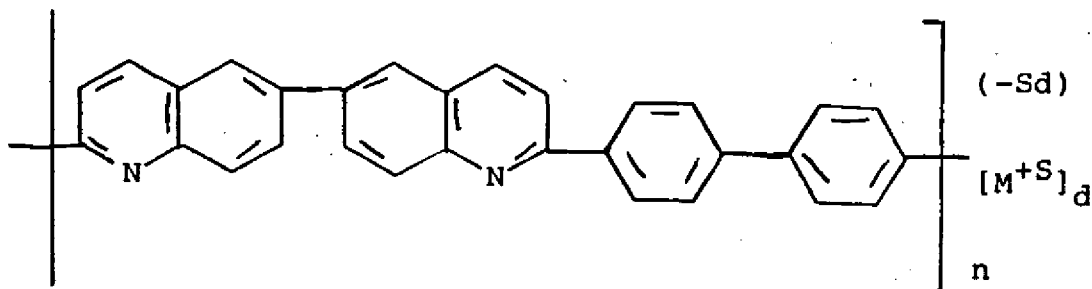
Un polimero preferito ha la formula



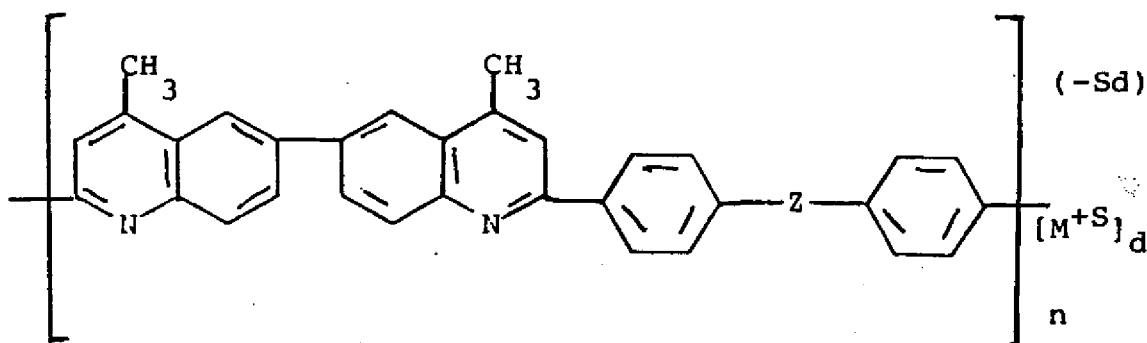
Un altro polimero preferito ha la formula :



Un altro polimero preferito ha la formula:



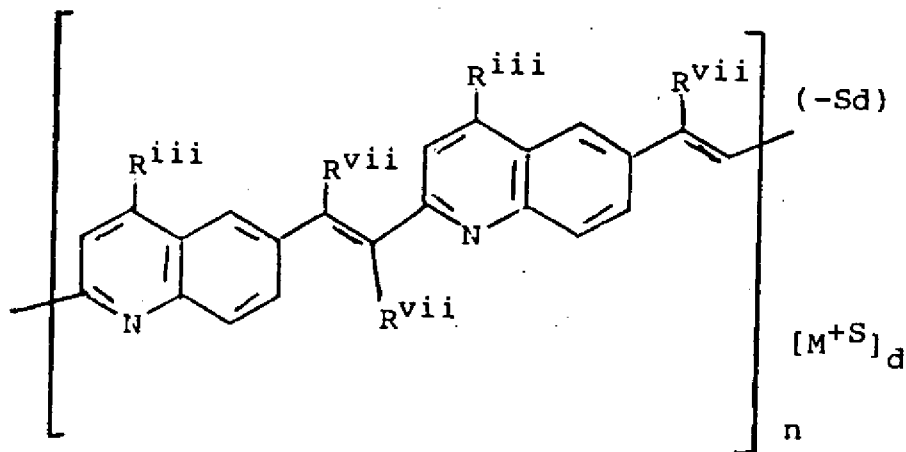
Un altro polimero preferito ha la formula:



dove Z è una unità collegante.

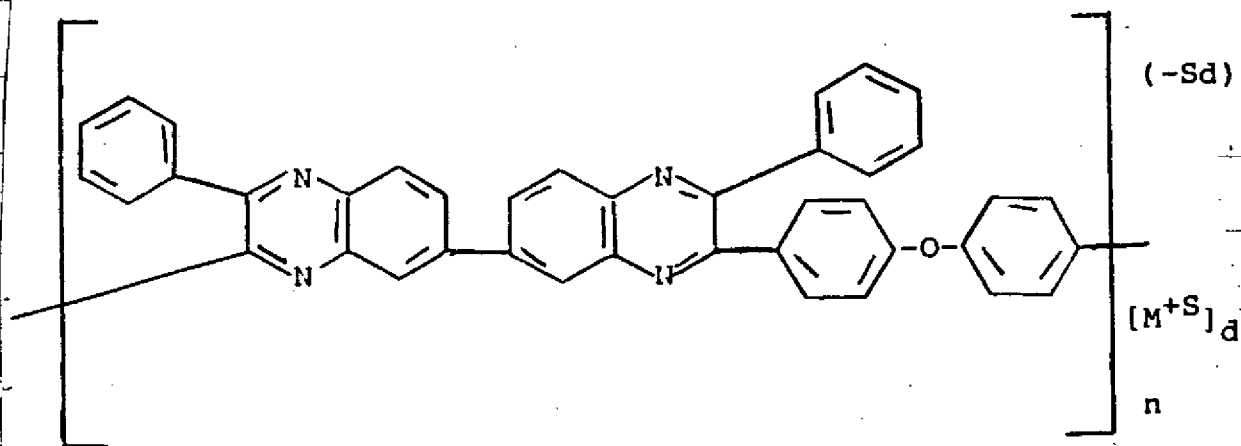
Un altro polimero preferito è ottenuto quando R e R' sono diradicali chinolinici con un gruppo sostituyente Rⁱⁱ in 4^a posizione, e R^{vii} è metile o H; il polimero ha la

formula :



Ancora un altro polimero preferito si ha quando R^{iii} è fenile e R^{vii} è H.

Un polimero preferito di poli(fenilchinossalina) ha la formula:



- 26 -

La descrizione della batteria sarà compresa più chiaramente con riferimento alla fig. 1, che rappresenta una batteria primaria o secondaria 10. Tale batteria 10 presenta un involucro 12 che contiene l'anodo 14 e il catodo 16 separati da un setto separatore 18. La batteria viene caricata riducendo l'anodo e ossidando il catodo mentre gli elettrodi 14 e 16 sono immersi in un elettrolita di supporto disciolto in un solvente. L'elettrolita di supporto implica un sale o altra coppia catione-anione, disciolti in un solvente adatto. L'elettrolito di supporto e il solvente sono rappresentati dall'elettrolita 20. Dei fili 24 e 22 si collegano all'anodo 14 e rispettivamente al catodo 16 per la carica e la scarica della batteria 10.

Quando gli elettrodi 14 o 16 sono prodotti da polimeri, la produzione degli elettrodi stessi avviene sopra o in contatto con un collettore di corrente, non illustrato, quale un filo o foglia di platino, o altro materiale conduttivo a bassa resistenza adatto che non reagisca dannosamente col polimero. Sono adatti materiali quali feltro al carbone, grafite, carbone vetroso, platino, oro, nickel, e simili. Preferibilmente, il collettore di corrente ha una conduttività di circa $100 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o superiore.

I polimeri a sistema ad anelli eterociclici possono essere usati sia come anodo 14, sia come catodo 16. Preferibilmente, vengono usati polimeri tipo n come anodi e po-

limeri tipo p come catodi. Ad esempio, se l'anodo 14 comprende un polimero quale la poli-2,6-chinolina o poli-2,6-(4-fenilohinolina), entrambi essendo polimeri conduttivi tipo n nelle loro forme elettroattive, il catodo 16 comprende polimeri quali: poli-2,5-(fenossazina, poli-3,7-(N-metil-fenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-2,2-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, e simili, essendo questi polimeri tutti del tipo p nelle loro forme elettroattive.

Alternativamente, le batterie secondo l'invenzione possono comprendere polimeri eterociclici tipo p come catodi e metalli alcalini come litio, sodio e simili, come anodo.

Altri materiali i cui potenziali di ossidoriduzione siano più negativi di quelli dei polimeri tipo p scelti per servire da catodi, possono essere usati come anodi e rientrano pertanto anch'essi nell'ambito della presente invenzione.

Un'altra forma di esecuzione preferita dell'invenzione comprende l'uso di polimeri eterociclici tipo n come anodi, e di materiali i cui potenziali ossidoriduttivi sono più positivi di quelli di detti polimeri eterociclici tipo n, come catodi. In tal modo, materiali come Ag, Fe, o altri materiali polimerici come il poliacetilene o il polipirrolo, possono essere utilizzati come catodi.

Un'altra soluzione preferita dell'invenzione riguarda l'uso di polimeri eterociclici tipo n come catodi e di materiali con potenziale di ossidoriduzione più negativo

- 28 -

di quello di detti polimeri eterocicli tipo n, come anodi.

Pertanto, la poli-2,6-(4-fenilchinolina) o il poli-2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio possono essere i catodi, e i metalli alcalini quali litio, e sodio, e simili, possono essere gli anodi.

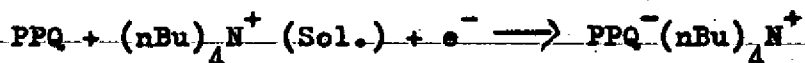
Quando l'anodo 14 è preferibilmente prodotto da polimeri tipo n, quali poli-2,6-chinolina, poli-2,6-(4-fenilchinolina), polichinossalina, i loro derivati sostituiti, e simili, elencati nella domanda di brevetto U.S. serie 370231, detto anodo viene caricato riducendo elettrochimicamente, ossia caricando negativamente, la polichinolina in presenza di cationi elettrolitici di supporto disciolti in un solvente. I cationi si associano al polimero caricato.

Analogamente, quando il catodo 16 è prodotto da polimeri tipo p, come poli-2,5-fenossazina, poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(2,3,4-ossadiazolo), poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, i loro derivati sostituiti, e simili, elencati nelle domande di brevetto U.S. N. 442400, 442393 e 442392, detto catodo viene caricato ossidando elettrochimicamente, cioè caricando positivamente, detti polimeri in presenza di anioni come elettrolita di supporto, disciolti in un solvente. Gli anioni si associano col polimero caricato.

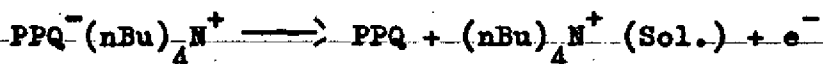
Gli adatti cationi elettrolitici vengono scelti da cationi quali Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$,

e $(C_4H_9)_4N^+$, e simili, come descritto nella domanda di brevetto US 304410. Il catione può essere un qualunque catione il cui sale possa essere disciolto nel solvente e non reagisca dannosamente con i materiali elettrodici. Adatti anioni elettrolitici possono essere: F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , BF_4^- , NO_3^- , PF_6^- , AsF_6^- , e simili. Possono essere usate miscele dei sali.

Ad esempio, la carica di una batteria contenente una polichinolina (PPQ) come anodo, con la parte cationica di un elettrolita, quale tetrabuttilammonio-tetrafluoroborato, $((nBu)_4N^+)$, disciolta in un solvente come l'acetonitrile (Sol.), può essere illustrata dalla seguente reazione:



Durante la scarica della batteria, la reazione anodica si può illustrare come segue:

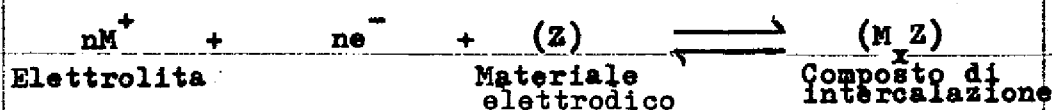


In questo esempio, il catodo 16 può essere qualunque materiale che possa essere ossidato durante la carica della batteria e non reagisca dannosamente con l'anodo.

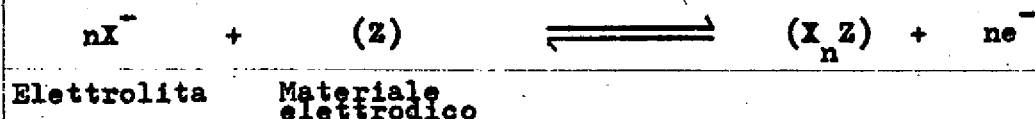
Adatti esempi di materiali catodici comprendono argento rivestito con un alogenuro di argento come AgBr, AgCl, o AgI; polimeri come poliacetilene, polipirrolo, solfuro di polifenilene, polifenilene, o poli-1,6-eptadiene; altri polimeri eterociclici tipo p; oppure un composto di intercalazione avente un potenziale ossidoriduttivo che sia più



positivo di quello dell'anodo. E' definito come elettrodo di intercalazione un materiale elettrodico avente una struttura ospitante reticolare, (Z), la quale partecipa ad una reazione elettrochimica attraverso un meccanismo di intercalazione, dando un composto di intercalazione:



oppure



$Li_x TiS_2$ è un esempio di un adatto materiale catodico agente da composto di intercalazione. Detto $Li_x TiS_2$ ha un dichiarato potenziale di ossidoriduzione di circa -0,8 volt.

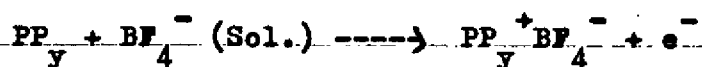
Ulteriori esempi di composti di intercalazione sono i calcogenuri del gruppo IV-B quali TiS_2 , $TiSe_2$; metalli del gruppo V-B come V_2S_5 , $V_2Se_{4.5}$, $(NH_4)_3VS_4$; metalli del gruppo VI-B come $(NH_4)_2MoSe_2$; e metalli del gruppo VIII quali FeS_2 , CoS , CoS_2 , NiS , NiS_2 ; e simili.

Il catodo a sua volta può essere una forma sale del polimero o una forma N-alchilata del polimero, quale: poli-2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio, con un anione.

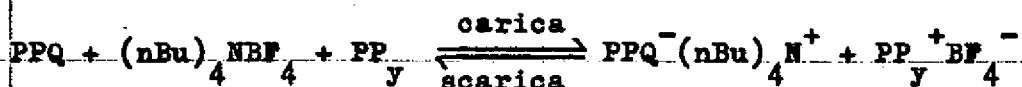
Ioni adatti sono: Cl^- , Br^- , F^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , NO_3^- , e simili.

Seconda una soluzione preferita, il catodo può essere un materiale polipirrolo, PP_y , come suggerito da A.F. Diaz,

J.C.S.Chem. Com., 1979, pagg. 635-636, cui si rimanda col presente riferimento. Il più preferibilmente, i catodi sono rappresentati da qualsiasi dei polimeri eterociclici tipo p precedentemente citati. Se il catodo è polipirrolo (PP_y) con un solvente per l'elettrolita costituito da acetonitrile e con l'elettrolita di supporto costituito da tetrabutylammonio-tetrafluoroborato ivi disciolto, la carica del PP_y nella batteria è illustrata come segue :



La reazione complessiva carica e scarica della batteria secondaria è illustrata come segue :



Per le soluzioni precedentemente illustrate della batteria,

il setto separatore 18 deve solo impedire che si creino

corto circuiti fra l'anodo e il catodo. Un esempio appropriato

sarebbe una griglia di nylon a maglia fine. Secondo l'in-

venzione può essere usato qualsiasi separatore, a condi-

zione che esso sia un isolatore elettrico e non sia solubi-

le nella soluzione di elettrolita, e non impedisca il li-

bero passaggio di ioni. Un altro esempio sarebbe una gri-

glia di teflon. Alternativamente, occorre che il setto se-

paratore sia una membrana ione-selettiva, qualora venga

scelto un elettrolita di supporto o contro-elettrodo che

reagisce chimicamente con l'elettrodo polimerico. La sepa-

razione ione-selettiva verrebbe a dividere la batteria 10

in un compartimento anodico e un compartimento catodico.

Ad esempio, è necessario un setto separatore iono-selettivo quando l'anodo è PPQ e il catodo è Ag, Fe, Cu, Zn, Ni, Pd, Sn, o altro metallo che potrebbe 'placcarsi' sull'anodo.

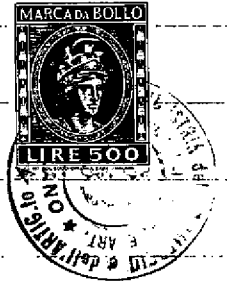
La parte solvente dell'elettrolita 20 può comprendere qualsiasi liquido che discioglie l'elettrolita di supporto portandolo nella sua forma ionica. Solventi adatti possono essere rappresentati da qualunque materiale che non dissolva l'elettrodo, l'involucro, o il setto separatore, quale acetonitrile, carbonato di propilene, tetraidrofuro, propionitrile, butirronitrile, fenil-acetonitrile, dimetilforamide, dimetossietano, dimetilsolfossido, piridina, o loro miscele, e simili. E' appropriato l'uso di qualsiasi agente gelificante noto nel settore, atto ad accrescere la viscosità dell'elettrolita di supporto senza inibire la dissociazione dell'elettrolita stesso o il movimento di ioni attraverso di esso: ad esempio, amido, gomma guarica, e simili.

La tensione in uscita dalla batteria è determinata dalla differenza fra potenziale di ossidoriduzione del materiale anodico e potenziale di ossidoriduzione del materiale catodico. Ad esempio, la poli-2,6-(4-fenilchinolina) riduce con un potenziale di circa -2 volt rispetto allo standard Elettrodo Calomel (SCE), ossia, un potenziale

- 33 -

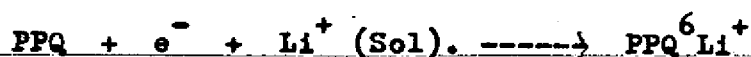
ossidoriduttivo di circa $-2,0$ volt. Il polipirrolo ossida con un potenziale di circa 0 volt, rispetto a SCE. Se viene costruita una batteria mono-pila usando tali due polimeri come anodo e rispettivamente come catodo, con una griglia a maglie di nylon come setto separatore fra gli elettrodi, e una soluzione elettrolitica di tetraetilammonio-tetrafluoroborato disciolto in acetonitrile, allora la tensione in uscita della risultante cella è pari a circa 2 volt., paragonabile alla tensione di una batteria ad una pila al piombo (piombo/ossido di piombo, acido solforico come elettrolita). Il collegamento in serie di 6 pile della batteria fornirebbe un sistema standard 12 volt quale quello usato negli autoveicoli e simili. Qualsiasi numero di pile potrebbero essere collegate in parallelo per dare la necessaria e desiderata corrente in uscita.

In una soluzione alternativa dell'invenzione, il polimero è accoppiato ad un materiale elettrodico avente un potenziale di ossidoriduzione più negativo di quello del polimero. In questo tipo di batteria, il polimero funziona da catodo. Materiali adatti con potenziali ossidoriduttivi più negativi, che possono funzionare da anodo sono i metalli come Li, Na, K, Rb, Cs, o una relativa lega. L'anodo può anche essere un composto di intercalazione avente un potenziale ossidoriduttivo più negativo di quello del catodo polimerico, quale Li_xWO_2 . Quest'ultimo ha un poten-



ziale di ossidoriduzione di circa -2,5 volt.

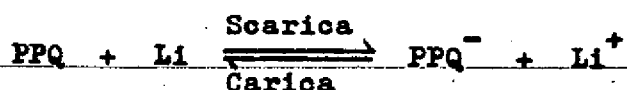
Ad esempio, si può produrre una batteria con un catodo PPQ e un anodo Li. Durante la scarica della batteria, il catodo PPQ viene ridotto, ossia negativamente caricato, e drogato con la parte cationica di un sale elettrolita contenente litio, quale il perclorato di litio, disciolto in carbonato di propilene. L'anodo litio viene ossidato elettrochimicamente. Il catodo può essere ossidato elettrochimicamente, ossia caricato positivamente, e drogato con la parte anionica di un sale elettrolita contenente litio, come il perclorato di litio, disciolto in carbonato di propilene. Durante la scarica, la reazione catodica può essere illustrata come segue:



La reazione anodica può essere rappresentata come segue:



La reazione complessiva si può illustrare come segue :



L'uso dei polimeri eterociclici precedentemente citati per la costruzione dell'anodo e/o catodo, rappresenta un perfezionamento significativo, per quanto riguarda la stabilità elettrochimica della risultante batteria, nei confronti di ciò che si è realizzato col poliacetilene e altri materiali polimerici conduttivi annunciati finora. La caratteristica distintiva dei polimeri secondo l'invenzione

che apporta tale perfezionamento è il fatto che detti polimeri si compongono di unità radicaliche ripetitive, le cui corrispondenti unità monomeriche ripetitive formano cationi o, rispettivamente, anioni stabili, con la ossidazione o la riduzione elettrochimica reversibile. Grazie alla stabilità elettrochimica, la batteria secondo l'invenzione può subire ripetute scariche a fondo. Inoltre, la batteria secondo l'invenzione fornisce un alto ritmo di scarica corrispondente ad una densità di potenza di punta di circa 12kw/lb (12Kw/0,4536Kg).

In aggiunta, la intensità di scarica e carica è quasi del 100%. Con 60 cicli di carica e scarica a fondo, la batteria dell'invenzione non presenta cambiamenti rilevabili nelle sue caratteristiche.

La batteria non è limitata al tipo di costruzione illustrato in figura. Detta batteria può essere prodotta in forma cilindrica, in cui strati alternati di anodo poliochinolinico, un setto separatore incorporante un elettrolita, e un catodo quale un poli-2,2'-(m-fenilene)-bibenzosazolo, vengono arrotolati in una configurazione a spirale -guardando in sezione trasversale- e sono tubolari nel senso della lunghezza. Potrà essere usato un qualunque numero di strati alternati di materiale anodico e materiale catodico, separati da un setto separatore, in modo da aumentare la capacità di immagazzinamento carica

- 36 -

e l'uscita in potenza della batteria.

In appoggio alla descrizione riportata sopra, relativa agli elettroliti, alla batteria e ai suoi metodi di fabbricazione, vengono forniti i seguenti esempi illustrativi e non limitativi dell'ambito dell'invenzione. Sono previste -nell'ambito stesso- tutte quelle modifiche di ovvia concezione per chi abbia una consueta esperienza in questo settore.

Esempio 1

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetrabutylammonio-bromuro, acetonitrile/bromuro di argento/argento, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina serviva da materiale anodico e l'argento/bromuro di argento, da materiale catodico. Uno spezzone di 10 cm di filo di argento venne anodizzato in una soluzione in acetonitrile di Bu_4NBr , passante circa 20 coulomb di carica per formare uno strato di AgBr . Un filo di platino venne rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di meta-cresolo/ P_2O_5 , del polimero, seguita da una neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. La pellicola risultante aveva uno spessore di pochi micron. I due elettrodi vennero immersi in una soluzione ad uno molare di Bu_4NBr in acetonitrile e predisposti in modo da non toccarsi. La pila è stata caricata collegando gli

elettrodi ad una pila a secco da 2,7 volt per alcuni minuti. La batteria risultante ha esibito una tensione a vuoto di 0,75 volt e una corrente di cortocircuito di 340 microampere, corrispondente ad una densità di corrente di 3,5 milliampere per centimetro quadrato.

Esempio 2

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6- (4-fenilchinolina)/polipirrolo/platino, in cui la poli-2,6- (4-fenilchinolina) è servita come materiale anodico e il polipirrolo come materiale catodico. E' stata elettrodepositata una pellicola di polipirrolo su di una foglia di platino dell'area di 10 cmq costituente un primo elettrodo, seguendo le procedure di AiPatDiaz, pubblicate in "J.C.S. Chem. Com.", 1979, pagg. 635-636, cui si rimanda col presente riferimento. Su di un secondo elettrodo in foglia di platino, è stata colata una pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina), in maniera uguale a quanto descritto nell'Esempio 1. Tali due elettrodi sono stati immersi in una soluzione a 0,5 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. Gli elettrodi sono stati separati con una rete di nylon. La pila è stata caricata con una pila a secco da 2,7 volt entro un periodo di alcuni minuti. La risultante batteria ha presentato una tensione a vuoto di 2 volt e una corrente di cortocircuito di 250 milliampere, corrispondente ad una densità di cor-



- 38 -

rente di circa 12 milliampere per cm quadrato. La batteria scaricata venne ricaricata collegandola ad una pila a secco esterna da 2,7 volt per un periodo di pochi minuti. Oltre 100 cicli di carica-scarica sono stati realizzati in questo modo senza alcun cambiamento nella tensione a vuoto, nella corrente di cortocircuito o nella capacità della batteria.

Esempio 3

E' stata prodotta una batteria al litio/perclorato di litio, carbonato di propilene/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) ha servito da materiale catodico e il litio da materiale anodico. L'anodo al litio è stato preparato elettrodepositando un rivestimento fresco di litio su di un elettrodo in foglia di platino misurante 20 cmq, da una soluzione di LiClO_4 in carbonato di propilene, passante un totale di -58 coulomb di carica. Un analogo elettrodo in foglia di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) come all'Esempio 1. La batteria è stata assemblata immergendo i due elettrodi faccia contro faccia in una soluzione di LiClO_4 in carbonato di propilene e separandoli con uno schermo in rete di nylon per evitare cortocircuiti. La tensione a vuoto della batteria era 2,37 volt con una corrente di cortocircuito di 95 milliampere corrispondente ad una densità di corrente

di 5 milliampere/cm². La batteria scaricata è stata ricaricata collegandola per circa un minuto ad una pila a secco esterna da 2,7 volt. I successivi cicli di carica-scarica si sono svolti con risultati analoghi, ma dai quali si è rilevata una graduale riduzione della capacità della batteria.

Esempio 4

E' stata prodotta una batteria al carbonio/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/carbonio, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) ha servito da materiale anodico attivo e la poli-2,5-fenossazina da materiale catodico attivo. Un blocco di carbonio vetroso reticolato venne rivestito di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione in una soluzione del polimero in 5% metacresolo/P₂O₅, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo blocco di carbonio vetroso reticolato è stato rivestito col polimero fenossazina per ossidazione elettrochimica di una soluzione in THF del polimero, che ha dato una pellicola di poli-2,5-fenossazina elettrodepositata e ossidata. L'elettrodo è stato poi risciacquato con THF (tetraidrofurano) e asciugato in atmosfera inerte. Quindi l'elettrodo è stato immerso in una soluzione di 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile, e ridotto elettrochimicamente, dando un elettrodo di carbonio

- 40 -

vetroso neutralizzato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina neutra. I due elettrodi anodo e catodo di carbonio rivestito sono stati immersi in una soluzione a 0,5 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile, e separati con una sottile reticella di nylon. La batteria è stata caricata con due pile a secco da 1,5 volt, ottenendosi una tensione a vuoto di 3,0 volt a piena carica. La scarica di cortocircuito di questa pila ha presentato un plateau -o livello massimo- di corrente di circa 125milliampere per la maggior parte della scarica, cui ha fatto seguito una precipitosa caduta di corrente in vicinanza della scaricacompleta. La pila poi è stata ricaricata con le pile a secco, dando una tensione a vuoto di 3,0 volt e una identica risposta alla scarica di cortocircuito. Ripetuti cicli di carica/scarica non hanno dato a vedere alcun cambiamento in questa curva della scarica di cortocircuito, nella capacità della pila o nella tensione di cortocircuito. La presente batteria ha fornito un rendimento in coulomb maggiore del 95% (ossia, più del 95% della carica iniettata è stata recuperata durante la scarica).

Esempio 5

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli(2,6-(N-metile-4-fenil)chinolinio)/platino

in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servita come materia-
le anodico attivo e il poli-(2,6-(N-metil-4-fenil)chinolinio)
è servito come materiale catodico attivo. Due fili di pla-
tino sono stati rivestiti con la poli-2,6-(4-fenilchinolina)
come descritto all'Esempio 1. Uno di questi fili è stato
trattato con dimetilsolfato bollente per 10 minuti per qua-
ternizzare l'azoto, ottenendosi un filo di platino rivesti-
to con una pellicola del polimero chinolinio. L'anodo e
il catodo in filo rivestito sono stati entrambi immersi
in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoro-
borato in acetonitrile. Il filo rivestito di poli-2,6-(4-
fenilchinolina) è stato collegato ad un potenziostato a
tre elettrodi e ridotto a -1,8 volt rispetto a SCE, con
l'aiuto di un elettrodo ausiliario di platino. Gli elettro-
di di riferimento e ausiliario sono stati rimossi dalla
soluzione in modo che rimanessero solo i due fili rivesti-
ti di polimero. La batteria caricata così assemblata ha
dato una tensione a vuoto di 1,0 volt. La pila poi è stata
scaricata in cortocircuito, e successivamente ricaricata
con una pila a secco da 1,2 volt. La batteria venne carica-
ta e scaricata in questo modo più volte, dando una tensio-
ne a vuoto di 1,0 volt ogni volta. Il rendimento in coulomb
del processo di carica/scarica è stato dell'80%. Entro i
limiti dell'errore sperimentale, la batteria è stata ripe-
tutamente ricaricata al 100% della sua capacità iniziale.



Esempio 6

Venne prodotta una batteria implicante l'impiego di platino/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/platino, in cui il poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo è servito come materiale di anodo attivo, e la poli-2,5-fenossazina è servita come materiale di catodo attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo immergendo il filo in una soluzione del polimero in acido metanosolfonico -5%, e facendo seguire la neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un quadratino di platino di 1 cmq venne rivestito con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina ossidando elettrochimicamente una soluzione in tetraidrofurano del polimero e ottenendo una pellicola ossidata elettrodepositata. Tale elettrodo venne risciacquato in tetraidrofurano ed essiccato in un'atmosfera inerte. L'elettrodo poi è stato immerso in una soluzione di 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile e ridotto elettrochimicamente, dando una laminetta di platino rivestita con una pellicola neutra di poli-2,5-fenossazina. Il filo rivestito di polimero bibenzossazolo costituente l'anodo e il catodo formato dalla laminetta di platino rivestita di polimero fenossazina, sono stati immersi entrambi in una soluzione di 0,1 mole di tetraetilammonio-

tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante venne caricata con una pila a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,0 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata e scaricata in questo modo diverse volte, dando ogni volta una tensione a vuoto di 3,0 volt. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato dell'80%. Entro i limiti dell'errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 100% della sua capacità iniziale.

Esempio 7

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/platino, in cui il polimero benzobisossazolo è servito da materiale anodico attivo, e il polimero fenossazina, da materiale catodico attivo. Un filo di platino venne rivestito con una sottile pellicola del polimero benzobisossazolo immergendo il filo in una soluzione al 5% di acido metansolfonico del polimero e facendo seguire la neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Una laminetta di platino da 1 cmq venne rivestita con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina ossidando elettrochimicamente una soluzione del polimero in tetra-idrofurano, ottenendosi in tal modo una pellicola elettro-

depositata ossidata. Tale elettrodo è stato poi risciacquato in tetraidrofurano ed essiccato in un'atmosfera inerte. L'elettrodo venne poi immerso in una soluzione di 0,1 mole tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile, e ridotto elettrochimicamente, dando una laminetta di platino rivestita con una pellicola neutra di poli-2,5-fenossazina. Il filo anodico rivestito di polimero benzobisossazolo e la laminetta di platino catodico rivestito di polimero fenossazina vennero ambedue immersi in una soluzione di 0,1 mole tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha dato una tensione a vuoto di 3,1 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata e scaricata in questo modo parecchie volte, dando ogni volta una tensione a vuoto di 3,1 volt. Entro limiti d'errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 65% della sua capacità iniziale.

Esempio 8

E' stata prodotta una batteria implicante l'uso di platino/poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bis tiazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/platino, in cui il polimero benzobistiazolo ha servito da materiale anodico attivo, e il polimero fenossazina, da materiale catodico attivo. Un filo di



platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero benzobistiazolo per immersione del filo in una soluzione al 5% di acido metanosolfonico del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Una laminetta da 1 cmq di platino è stata rivestita con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina ossidando elettrochimicamente una soluzione del polimero in tetraidrofurano, il che ha permesso di ottenere una pellicola elettrodepositata ossidata. Tale elettrodo è stato poi risciacquato in tetraidrofurano ed essiccato in un'atmosfera inerte. Quindi l'elettrodo è stato immerso in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile e ridotto elettrochimicamente, ottenendosi una laminetta di platino rivestita con una pellicola neutra di polifenossazina. L'anodo in filo rivestito di polimero benzobistiazolo e il catodo formato dalla laminetta di platino rivestita di polimero fenossazina sono stati entrambi immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante venne caricata con un elemento a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,4 volt. La pila poi venne scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata e scaricata in questo modo più volte e ogni volta ha dato una tensione a vuoto di 3,4 volt. Entro limiti di

errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 97% della sua capacità iniziale.

Esempio 9

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/platino, in cui il poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) ha servito come materiale anodico attivo, e la poli-2,5-fenossazina, come materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) immergendo il filo in una soluzione acido solforico al 5% del polimero, e facendo seguire una neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Una laminetta di platino da 1 cmq è stata rivestita con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina ossidando elettrochimicamente una soluzione del polimero in tetraidrofurano, il che ha dato una pellicola elettrodepositata ossidata. Questo elettrodo è stato poi risciacquato in tetraidrofurano ed essiccato in atmosfera inerte. Poi l'elettrodo è stato immerso in una soluzione a 0,1 mole tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile e ridotto elettrochimicamente, ottenendosi in tal modo una laminetta di platino rivestita con una pellicola neutra di poli-2,5-fenossazina. L'anodo formato dal filo rivestito di polimero ossadiazolo e il catodo formato dalla laminetta di

platino rivestita del polimero fenossazina sono stati entrambi immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con un elemento a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha esibito una tensione a vuoto di 3,4 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria ricaricata e scaricata in questo modo più volte, ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,4 volt. Entro i limiti dell'errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 99% della sua capacità iniziale.

Esempio 10

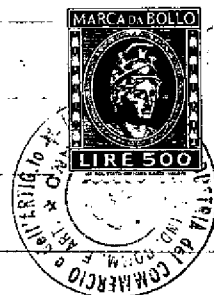
E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il polimero benzobistiazolo è servito da materiale anodico attivo, e il poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo è servito da materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una pellicola sottile del polimero benzobistiazolo per immersione del filo in una soluzione acido metanosolfonico al 5% del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una pellicola sottile del polimero bibenzossazolo nella medesima maniera. L'anodo

di filo rivestito del polimero bibenzossazolo e il catodo di filo rivestito del polimero bibenzossazolo vennero ambedue immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La risultante batteria è stata caricata con un elemento a secco da 4,2 volt. La batteria caricata ha dato una tensione a vuoto di 4,0 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in tal modo più volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 4,0 volt.

Esempio 11

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il polimero poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servito da materiale anodico attivo, e il polimero bibenzossazolo da materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di metacresolo/ P_2O_5 del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo nella maniera descritta all'Esempio 6. L'anodo filo rivestito di polimero chinolina e il catodo filo rivestito di polimero bibenzossazolo vennero

immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco da 4,2 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,8 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria in tal modo caricata e scaricata più volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,8 volt.



Esempio 12

È stata prodotta una batteria al platino/poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo)/platino, in cui il poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) ha servito da materiale anodo attivo, e il poli(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) ha servito da materiale catodo attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) per immersione del filo in una soluzione acido solforico a 5%, del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) in maniera analoga. L'anodo e il catodo in filo rivestito di polimero sono stati entrambi immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile.

La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco da 3,0 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 2,7 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. Caricata e scaricata in tal modo più volte, la batteria ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 2,7 volt.

Esempio 13

E' stata prodotta una batteria al platino/copolimero di poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) - p-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il copolimero poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) - p-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo) è servito come materiale anodico attivo, e il polimero bibenzossazolo, come materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del copolimero per immersione del filo in una soluzione al 5% acido solforico del polimero, seguita da neutralizzazione in bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una pellicola sottile del polimero bibenzossazolo nella maniera descritta nell'Esempio 10. Sia l'anodo che il catodo di filo rivestito di polimero sono stati immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante venne caricata con un elemento a secco da 4,0 volt.

La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,5 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in questo modo parecchie volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,5 volt.

Esempio 14

E' stata prodotta una batteria a partire dai seguenti materiali: platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servita come materiale anodico attivo, e il poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, come materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola della poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di metacresolo/ $P_{25}O_5$ del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilenammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo nella maniera descritta nell'Esempio 6. Sia l'anodo che il catodo, costituiti dal filo rivestito di polimero, sono stati immersi in una soluzione 0,1 molare di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante venne caricata con una pila a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,1 volt. La pila è stata

poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in tal modo parecchie volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,1 volt. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato del 30%. Entro limiti di errore sperimentale, la batteria è stata ripetitivamente ricaricata al 30% della sua capacità iniziale.

Esempio 15

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo è servito sia come materiale anodico attivo che come materiale catodico attivo. Due fili al platino sono stati rivestiti con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo per immersione dei fili in una soluzione a 5% acido metanosolfurico del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Sia l'anodo che il catodo formati dal filo rivestito di polimero vennero immersi in una soluzione 0,1 molare di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco a 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,3 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata

e scaricata in questo modo parecchie volte e ogni volta ha dato una tensione a vuoto di 3,3 volt. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato del 30%. Entro limiti di errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 40% della sua capacità iniziale.



RIVENDICAZIONI

1. Batteria comprendente un involucro che contiene un elettrodo catodico, un elettrodo anodico, un setto separatore separante detti elettrodi catodico e anodico, e un elettrolita, caratterizzata da ciò che almeno uno di detti elettrodi comprende un collettore di corrente e un polimero lineare elettroattivo trattabile; che detto polimero è capace di subire una ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, per formare un polimero lineare caricato incorporante droganti ionici compensatori di carica; che detto polimero comprende unità diradicaliche ripetitive scelte dal gruppo costituito da un sistema di anelli eterociclici comprendente almeno un atomo del gruppo 5B o del gruppo 6B, in cui nessuno degli atomi di carbonio degli anelli è saturo, un sistema di anelli eterociclici comprendente almeno un atomo del gruppo 5B o gruppo 6B in cui nessuno degli atomi di carbonio degli anelli è saturo, e una unità collegante, e relative miscele; da ciò che detta unità ripetitiva diradicalica nella forma di una unità monomerica ripetitiva è capace

di subire una ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, per formare una specie ionica stabile, e da ciò che detta unità collegante è un sistema coniugato o atomo o gruppo di atomi i quali mantengono la sovrapposizione orbitale π col sistema di anelli eterociclici.

2. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che detto eteroatomo del gruppo 5B o 6B è scelto dal gruppo costituito da N, P, As, O, S, Se, Te o miscele dei medesimi.

3. Batteria secondo rivendicazione 2, caratterizzata da ciò che nessuno degli eteroatomi occupa le posizioni di fusione nell'anello.

4. Batteria secondo rivendicazione 3, caratterizzata da ciò che gli eteroatomi costituiti dal gruppo P, As, O, S, Se, Te, non occupano posizioni adiacenti negli anelli.

5. Batteria secondo rivendicazione 3, caratterizzata da ciò che detto eteroatomo è scelto dal gruppo costituito da N, S, O, o relative miscele.

6. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo costituito da : tiantreni, fenossatiine, fenossazina, N-alchilfenotiazina diidrofenzina, dialchil diidrofenzina, dibenzodiossina, i loro derivati sostituiti, e relative miscele.

7. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da

ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo che consiste dei benzoassazolo, benzotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo N-alchil-sostituito, dei loro derivati sostituiti e delle loro miscele.

8. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo che comprende 1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d²)diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d²)bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d²)bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d²)bisselenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d²)bis-selenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d²)bistellurazolo; selenazolo(5,4-f)benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d²)diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d²)bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d²)bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d²)bistiazolo; i loro derivati sostituiti; e miscele dei medesimi.

9. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono scelti dal gruppo comprendente triazolo, tiadiazolo, ossadiazolo, ossazolo e tiazolo, e da ciò che tutti i detti diradicali sono interdispersi con 1,4-fenilene.

10. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che gli eteroatomi sono l'azoto e che non più di due atomi di azoto sono legati sequenzialmente entro il sistema di anelli eterociclici.

11. Batteria secondo rivendicazione 10 caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal

gruppo comprendente cinnolina; chinazolina; chinossalina;
2-fenilchinossalina; ftalazina; 1,5-naftiridina; 1,6-nafti-
ridina; 1-7-naftiridina; 1,8-naftiridina; 2,6-naftiridina;
copirina; 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina;
pirido(4,3-d)pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido-
(2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)-
pirazina; pirido(2,3-d)piridazina; pirido(3,4-d)piridazi-
na; piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina;
pteridina; pirimido(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-d)pir-
imidina; pirazino(2,3-b)pirazina; pirazino(2,3-d)piridazi-
na; piridazino(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-c)piridazi-
na; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido(3,2-d)-as-triazina;
pirimido(4,5-e)-as-triazina; pirido(2,3-e)-as-triazina;
as-triazino(6,5-d)-as-triazina.

12. Batteria secondo rivendicazione 10 caratterizzata da
ciò che detto polimero è un polimero comprendente unità
diradicaliche dei diradicali posizionali della chinolina,
isochinolina, chinossalina -essendo detti diradicali in-
terdispersi con unità colleganti-, derivati sostituiti
dei medesimi, o miscele di essi.

13. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da
ciò che il solvente della soluzione elettrolita è scelto
dal gruppo comprendente acetonitrile; carbonato di poli-
propilene; tetraidrofurano; propionitrile; nitrile butir-
rico; fenilacetonitrile; dimetilformammide; dimetossi-

etano; dimetilsolfossido; piridina; o le loro miscele.

14. Batteria secondo rivendicazione 13, caratterizzata da ciò che l'elettrolita di supporto disciolto nel solvente è un sale scelto dal gruppo che comprende una coppia cation-anionica in cui i cationi sono scelti dal gruppo costituito da Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, oppure $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, e gli anioni sono scelti dal gruppo che comprende F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , oppure NO_3^- .

15. Batteria secondo rivendicazione 14, caratterizzata da ciò che il polimero forma l'anodo, e il catodo è fabbricato da un materiale che possiede un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita più positivo del potenziale ossidoriduttivo del polimero, detto catodo comprendendo un metallo, un metallo rivestito con uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermente solubili, un polimero differente da quello dell'anodo, il quale differente polimero possieda un potenziale ossidoriduttivo nella soluzione di elettrolita che è più positivo del potenziale di ossidoriduzione del polimero anodico, oppure un composto di intercalazione che può intercalare uno ione presente nella soluzione di elettrolita.

16. Batteria secondo rivendicazione 15, caratterizzata da ciò che l'anodo è un polimero scelto dal gruppo comprendente: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo;



poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità di collegamento 1,4-fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina); poli-2,6-(4-fenilchinolina); e poli-2,6-(4-fenilchinolina) più una unità collegante.

17. Batteria secondo rivendicazione 16, caratterizzata da ciò che il catodo è un polimero scelto dal gruppo che comprende: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatiina-4,4'-ditiobifenilene); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); e poli-4,4'-N-metil-amminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo).

18. Batteria secondo rivendicazione 16 caratterizzata da ciò che il catodo è poliacetilene; polipirrolo; solfuro di polifenilene; polifenilene; poli-1,6-eptadiene; o le loro miscele.

19. Batteria secondo rivendicazione 16 caratterizzata da ciò che il catodo è la forma N-alchilata del polimero dell'anodo, detto polimero N-alchilato possedendo un potenziale di ossidoriduzione più positivo di quello dell'anodo polimerico.

20. Batteria secondo rivendicazione 14, caratterizzata da ciò che il polimero forma il catodo, e che l'anodo è fabbricato in un materiale il quale possiede un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita più negativo del potenziale di ossidoriduzione del polimero, comprendendo detto anodo: un metallo; un metallo rivestito con uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermente solubili; un polimero differente da quello del catodo, detto polimero differente possedendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita il quale è più negativo del potenziale di ossidoriduzione del polimero catodico; oppure un composto di intercalazione il quale può intercalare uno ione esistente nella soluzione di elettrolita.

21. Batteria secondo rivendicazione 20, caratterizzata da ciò che il catodo è un polimero scelto dal gruppo compren-

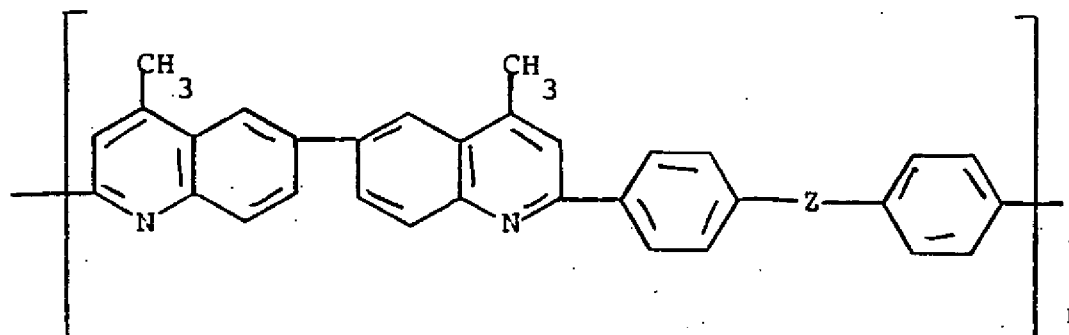
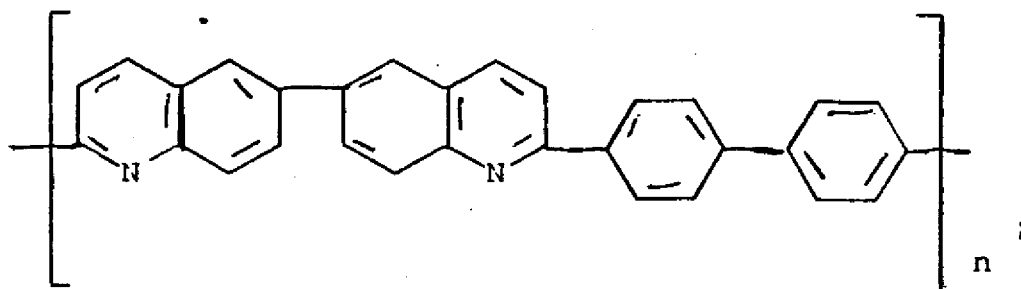
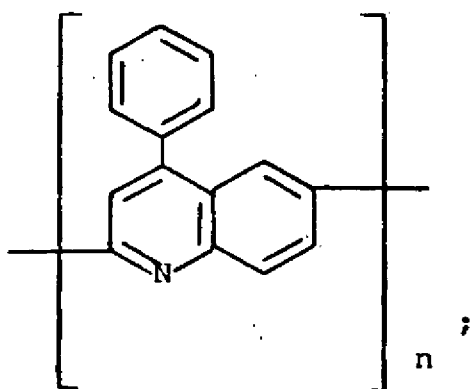
dente : poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metil-fenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatina-4,4'-ditiobifenilene); poli-(1,4-ditio-fenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metilamminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

22. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che il polimero forma l'anodo, e che il catodo è prodotto da un materiale il quale possiede un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita che è più positivo del potenziale ossidoriduttivo del polimero; che detto catodo comprende un metallo il quale possa essere elettrodepositato dalla soluzione di elettrolita; un metallo rivestito con uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermente solubili, il quale possa essere reversibilmente ridotto e ossidato; un polimero differente dal polimero anodico il quale sia reversibilmente ossidabile, detto polimero differente avendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione elettrolitica il quale è più

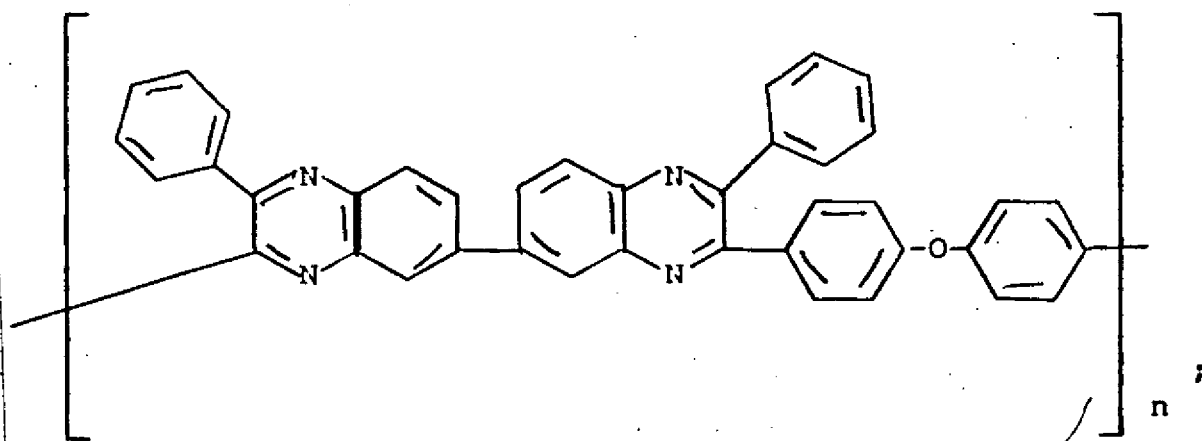
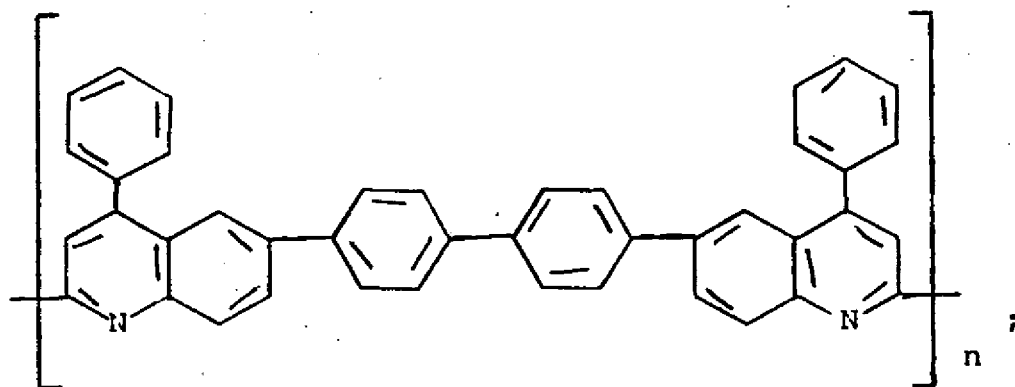
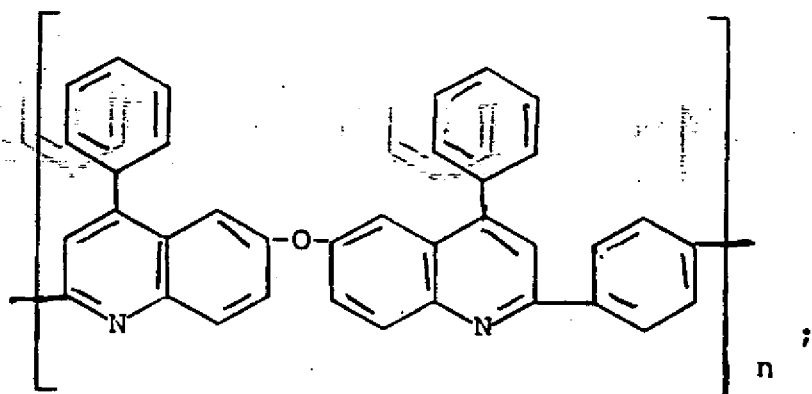
positivo del potenziale di ossidoriduzione dell'anodo;

oppure un composto di intercalazione, il quale può reversibilmente intercalare uno ione dell'elettrolita di supporto presente nella soluzione elettrolitica.

23. Batteria secondo la rivendicazione 12, caratterizzata da ciò che il polimero è scelto dal gruppo che comprende:



dove Z è una unità collegante oppure niente;

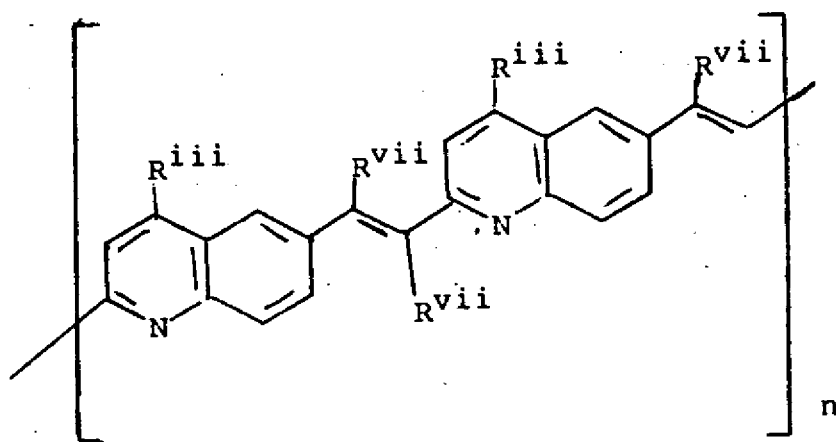


- 63 -

poli-2-2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo;
 poli-2,2'-(p-fenilene-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo-(1,2-d:4,5-d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetilbenzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità colleganti il 1,4 fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); e poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina).

24. Batteria secondo rivendicazione 22, caratterizzata da ciò che Rⁱⁱⁱ è un gruppo sostituente scelto da H, alchile con 1 a 4 atomi di carbonio, alcossi con 2 a 4 atomi di carbonio, un alchiltio con 2 a 4 atomi di carbonio, un gruppo cicloalifatico con 5 o 6 atomi di carbonio, un gruppo alchenile con 2 a 4 atomi di carbonio, un gruppo arile con 6 a 10 atomi di carbonio, un gruppo arile con 6 a 10 atomi di carbonio, un gruppo arile con 6 a 10 atomi di carbonio sostituito con 1 a 3 gruppi alchilici contenenti 1 a 4 atomi di carbonio, gruppi alchenilici con 1 a 4 atomi di carbonio, gruppi alchinilici con 1 a 4 atomi di

carbonio, gruppi alcossi con uno a 4 atomi di carbonio, 1 a 3 ciano gruppi, 1 a 3 atomi alogeni, gruppi dialchilammino con 1 a 4 atomi di carbonio, un alchiltiolo con 1 a 4 atomi di carbonio, un gruppo eterociclico insaturo a 5- o 6- elementi, contenente azoto; R^{vii} è H o CH_3 ; e l'anodo ha la seguente formula :



25. Batteria secondo rivendicazione 23, caratterizzata da ciò che il catodo è Ag, Fe, Cu, Zn, Ni, Pd, Sn, o relative miscele, e che la batteria inoltre incorpora una membrana ionoselettiva la quale separa la batteria in uno scomparto anodico e uno scomparto catodico, detta membrana impedendo agli ioni metallici di diffondersi nella camera anodica e placare di sé l'anodo.

26. Batteria secondo rivendicazione 23, caratterizzata da ciò che il catodo è argento metallo rivestito con uno stra-

- 65 -

to di un alogenuro di argento oppure un composto di intercalazione di Li_xTiS_2 dove x è compreso fra 0 e 1.

27. Batteria secondo rivendicazione 23, caratterizzata da ciò che il catodo è un polimero tipo p reversibile scelto dal gruppo comprendente: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatiina-4,4'-ditiobifenilene); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metilamminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

28. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che il polimero forma il catodo e che l'anodo è fabbricato da un materiale il quale ha un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita che è più negativo del potenziale di ossidoriduzione del polimero, detto anodo comprendendo un metallo che può essere elettrodepositato dalla soluzione di elettrolita, un metallo rivestito di uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermen-



te solubili il quale può essere reversibilmente ridotto e ossidato, un polimero differente dal polimero anodico il quale è reversibilmente ossidabile -detto polimero differente possedendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita il quale è più positivo del potenziale di ossidoriduzione dell'anodo- oppure un composto di intercalazione che può reversibilmente intercalare uno ione di elettrolita di supporto presente nella soluzione elettrolitica.

29. Batteria secondo rivendicazione 28, caratterizzata da ciò che il catodo è un polimero reversibile tipo p scelto dal gruppo costituito da: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatina-4,4'-ditiobifenilene); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metil-amminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

30. Batteria secondo rivendicazione 29, caratterizzata da ciò che l'anodo è scelto dal gruppo costituito da litio,

- 67 -

sodio, potassio, rubidio, cesio, o una lega dei medesimi, e da un composto di intercalazione di Li WO_x dove x è compreso fra 0 e 1.

31. Batteria secondo rivendicazione 29, caratterizzata da ciò che l'anodo è un polimero reversibile tipo n, scelto dal gruppo che comprende: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bis-ossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d') diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bis-tiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità colleganti 1,4 fenilene; copolimero di ossadiazolo e diatiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina); poli-2,6-(4-fenilchinolina); e poli-2,6-(4-fenilchinolina) più una unità di collegamento.

32. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che il catodo e l'anodo sono polimeri reversibili tipo n e tipo p scelti dal gruppo costituito da poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-feni-

lene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

33. Batteria secondo rivendicazione 22 caratterizzata da

ciò che il catodo comprende polipirrolo e l'anodo comprende poli-2,6-(4-fenilchinolina).

34. Batteria secondo rivendicazione 26 caratterizzata da

ciò che il catodo comprende argento rivestito con alogenuro di argento, e l'anodo comprende poli-2,6-(4-fenilchinolina).

35. Batteria secondo rivendicazione 30, caratterizzata da

ciò che l'anodo è litio e il catodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina).

36. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da

ciò che il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina).

37. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da

ciò che il catodo è poli-2,6-N-metil-(4-fenilchinolina) e l'anodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina).

38. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da

ciò che il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bisbenzossazolo.

39. Batteria secondo rivendicazione 31 caratterizzata da

ciò che l'anodo è poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')-bisossazolo e il catodo è poli-2,5-fenossazina.

40. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da

ciò che il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo.

41. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da

ciò che il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossidiazolo).

42. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da

ciò che il catodo è poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo e l'anodo è poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo.

43. Batteria secondo rivendicazione 32, caratterizzata da

ciò che l'anodo e il catodo sono poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo.

per CHEVRON RESEARCH COMPANY

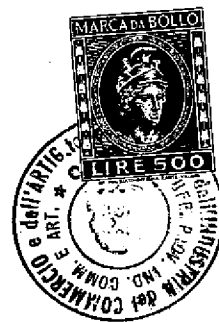
PER INCARICO

Dott. Ing. Alfredo Raimondi



Ufficio R. R. e
(Chia. 2530)

MT/ed



Allegato "A"

Rettifiche alla descrizione della domanda di brevetto depositata il 28 Dicembre 1982 contenute in N° 42 Postille, richieste con istanza depositata il 31.12.1985

Postilla 1 - dopo "secondaria" aggiungere "leggera".

Postilla 2 - dopo "tiazina" aggiungere una virgola.

Postilla 3 - sostituire "fenossatiin-4-4'-" con "fenossatiin-4,4'".

Postilla 4 - sostituire le parole "radicali dei" con "diradicali di 1,7-dialchil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazoli, quali".

Postilla 5 - sostituire "benzo(1,2-d:3,4-d')bis-" con "benzo(1,2-d:5,4-d')bis-".

Postilla 6 - sostituire la parola "bistiazolo" con "bistiazolo, e poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo".

Postilla 7 - sostituire "(4,3-dipirimidina;" con "(4,3-d)pirimidina;".

Postilla 8 - sostituire "cipridazina" con "c)piridazina".

Postilla 9 - sostituire $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\text{N}}-\text{Ar}-$ con $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{Ar}-$.

Postilla 10 - sostituire $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\text{N}}-\text{Ar}-$ con $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{Ar}-$.

Postilla 11 - dopo la parola "metilfeno" aggiungere "-".

Postilla 12 - sostituire "tiazina)-2,5-(2,3,4-" con "tiazina)-2,5-(1,3,4-".

Postilla 13 - sostituire $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ con $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$.

- Postilla 14 - sostituire " $V_2Se_{4.5}$ " con " $V_2Se_{4,5}$ ".
- Postilla 15 - dopo la parola "quali" aggiungere "FeS,".
- Postilla 16 - sostituire " ClO_4^- " con " ClO_4^- ".
- Postilla 17 - sostituire "dimetilforamide" con "dimetilforammide".
- Postilla 18 - sostituire " PPQ^6Li^+ " con " PPQ^-Li^+ ".
- Postilla 19 - dopo "chinolina" aggiungere ") ".
- Postilla 20 - sostituire la parola "passante" con "passando".
- Postilla 21 - sostituire la parola "fenilchinolina)" con
"fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato,
acetonitrile/".
- Postilla 22 - sostituire " $LiClO_4$ " con " $LiClO_4$ " e la parola
"passante" con "passando".
- Postilla 23 - sostituire " $LiClO_4$ " con " $LiClO_4$ ".
- Postilla 24 - sostituire "doluzione" con "soluzione".
- Postilla 25 - sostituire "metanosolforico" con "metansolfonico".
- Postilla 26 - dopo "N-alchilfenotiazina" aggiungere una virgola.
- Postilla 27 - sostituire "benzoassazolo" con "benzossazolo".
- Postilla 28 - dopo "bisossazolo;" aggiungere "benzo(1,2-d:4,5-d')
bisossazolo;".
- Postilla 29 - sostituire "1-7-naftiridina" con "1,7-naftiridina".
- Postilla 30 - sostituire " ClO_4^- " con " ClO_4^- ".
- Postilla 31 - sostituire "-5-5'-bibenzotiazolo" con "-5,5'-
bibenzotiazolo".
- Postilla 32 - sostituire "-2-2'-" con "-2,2'-".

- Postilla 33 - dopo "fenilene" aggiungere ") ".
- Postilla 34 - dopo "zolo);" aggiungere "copolimero di 1,3,4-ossadiazolo con 1,3 e 1,4-fenilene;".
- Postilla 35 - sostituire "2 a 4 atomi" con "1 a 4 atomi".
- Postilla 36 - radiare "un gruppo arile con 6 a 10 atomi di carbonio,".
- Postilla 37 - dopo le parole "alchenilici con" sostituire "1" con "2".
- Postilla 38 - dopo le parole "alchinilici con" sostituire "1" con "2".
- Postilla 39 - sostituire "-1,1-dimetil-6,6'-" con "-1,1'-dimetil-6,6'-".
- Postilla 40 - dopo "poli-2,5-fenossazina;" aggiungere "poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina;".
- Postilla 41 - dopo "-benzo" sostituire "(1,2-d:4,5-d)" con "(1,2-d:4,5-d')".
- Postilla 42 - sostituire "diatiazolo" con "tiadiazolo".

PER INCARICO
Dott. Ing. Alfredo Raimondi

Allegato "B"

Rettifiche alla descrizione della domanda di brevetto depositata il 28 Dicembre 1982 contenute in N° 10 Postille, richieste con istanza depositata il - 9 LUG. 1986

Postilla 43 - sostituire "poli-(2,2'-(m-fenilene))" con
"poli-2,2'-(m-fenilene);

Postilla 44 - prima della parola "bisselenazolo" sostituire
"4,5-d'" con "5,4-d'";

Postilla 45 - sostituire "1,8-dialchil-benzo" con "1,8-dimetil-
benzo";

Postilla 46 - dopo "tiazolo" eliminare il punto ed aggiungere
"sono preferibili";

Postilla 47 - sostituire "s" con "S";

Postilla 48 - sostituire " $((nBu_4)N^+)$ " con " $((nBu)_4N^+)$ ";

Postilla 49 - prima della parola "bisselenazolo" sostituire
"4,5-d'" con "5,4-d'";

Postilla 50 - sostituire "2,2'-(p-fenilene)" con "2,2'-(p-fenilene)";

Postilla 51 - sostituire "(1,3,4-ossidiazolo)" con "(1,3,4-ossadiazolo);

Postilla 52 - radiare "per CHEVRON RESEARCH COMPANY" e aggiungere le seguenti nuove rivendicazioni:

"44. Elettrodo per batteria caratterizzato da ciò
che comprende un collettore di tensione ed un poli-

mero lineare elettroattivo trattabile che costituisce il materiale attivo dell'elettrodo, detto polimero essendo capace di subire un'ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, in modo da formare un polimero lineare caricato incorporante agenti droganti ionici compensatori di carica, detto polimero comprendendo unità diradicaliche ripetitive nello scheletro del polimero scelte dal gruppo costituito da un sistema di anelli eterociclici comprendente almeno un atomo del Gruppo 5B o del Gruppo 6B, in cui nessuno degli atomi di carbonio degli anelli è saturo, un sistema di anelli eterociclici comprendente almeno un atomo del Gruppo 5B o del Gruppo 6B, in cui nessuno degli atomi di carbonio degli anelli è saturo ed una unità collegante e relative miscele, in cui detta unità diradicalica ripetitiva nella forma di unità monomerica ripetitiva è capace di subire un'ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, in modo da formare una specie ionica stabile e in cui detta unità collegante nello scheletro del polimero è un sistema coniugato o un atomo o un gruppo di atomi che mantengono una sovrapposizione orbitale π con il sistema di anelli eterociclici.

45. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 44 caratterizzato da ciò che detto eteroatomo del Gruppo 5B o 6B è scelto dal gruppo costituito da N, P, As, O, S, Se, Te o

loro miscele e nessuno degli eteroatomi occupa le posizioni di fusione nell'anello e gli atomi P, As, O, S, Se, Te non occupano posizioni adiacenti nell'anello.

46. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 45 caratterizzato da ciò che detto eteroatomo viene scelto dal gruppo costituito da N, S, O o loro miscele.

47. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 46 caratterizzato da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo costituito da tiantreni; fenossatiine; fenossazina; N-alchilfenotiazina; diidrofenzina; dialchil-diidrofenzina; dibenzodiossina; benzossazolo; benzotiazolo; benzoselenazolo; benzimidazolo N-alchil-sostituito; 1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bis-selenazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bis-selenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f)benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; triazolo e 1,4-fenilene; tiadiazolo e 1,4-fenilene; ossadiazolo e 1,4-fenilene; ossazolo e 1,4-fenilene; tiazolo e 1,4-fenilene; cinnolina; chinazolina; chinossalina; 2-fenil-chinossalina; 4-fenilchinolina; ftalazina; 1,5-naftiridina; 1,6-naftiridina; 1,7-naftiridina; 1,8-naftiridina; 2,6-

naftiridina; copirina; 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina; pirido(4,3-d)pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido(2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)pirazina; pirido(2,3-d)piridazina; pirido(3,4-d)piridazina; piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina; pteridina; pirimido(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-d)pirimidina; pirazino(2,3-b)pirazina; pirazino(2,3-d)piridazina; piridazino(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-c)piridazina; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido(3,2-d)-as-triazina; pirimido(4,5-e)-as-triazina; e pirido(2,3-e)-as-triazina; as-triazino(6,5-d)-as-triazina; e miscele di questi diradicali.

48. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 47 caratterizzato da ciò che il polimero viene scelto dal gruppo costituito da poli-2,2'(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotriazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con 1,4-fenilene unità di collegamento; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadia-

zolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina); poli-2,6-(4-fenilchinolina); poli-2,6-(4-fenilchinolina) più un'unità di collegamento; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-aminodifenile)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatiina)-4,4'-ditiobibenzo(1,2-d:4,5-d'); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metil-aminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

49. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 46 caratterizzato da ciò che detto polimero è un polimero comprendente unità diradicaliche dei diradicali posizionali di chinolina, isochinolina, chinossalina, detti diradicali essendo interdispersi con unità di collegamento, loro derivati sostituiti o loro miscele.

50. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 49 caratterizzato da ciò che il polimero è scelto dal gruppo costituito da

ti da polimeri di ricorrenti unità diradicaliche multiple le cui corrispondenti unità monomeriche multiple siano capaci di formare cationi o anioni stabilizzati con l'ossidazione o la riduzione elettrochimica reversibile.

Sarebbe pure auspicabile disporre di una batteria stabile, leggera, in cui la morfologia degli elettrodi polimerici si possa controllare e ottimizzare usando tecniche di trattamento dei polimeri le quali siano ben note a chiunque esperto nel settore del trattamento in soluzione o del trattamento in fusione dei materiali polimerici tradizionali.

In aggiunta, è auspicabile disporre di una batteria che si possa far funzionare sotto normali condizioni ambientali e la quale non contenga sostanze altamente tossiche o spontaneamente combustibili.

E' parimenti desiderabile realizzare densità energetiche e densità di potenza più elevate di quelle presentate dalle batterie tradizionali. Inoltre, onde aumentare l'area superficiale di elettrodo e quindi la densità energetica o di potenza, sarebbe interessante disporre una batteria primaria o secondaria leggera comprendente una pluralità di sottili elettrodi polimerici uniti a sandwich fra loro in forma laminare, fabbricabile in una varietà di configurazioni non tradizionali per batterie. Per applicazioni in veicoli a propulsione elettrica, queste configurazioni non tradizionali possono inserirsi in qualunque spazio entro il veicolo

U.S. N. di serie 442531, depositata il 17 novembre 1982 e completamente incorporata qui per riferimento. Detti polimeri sono utili come materiali da elettrodo nelle batterie secondo la presente invenzione.

Le unità diradicali preferite formanti la detta catena polimerica principale lineare comprendono quelle sottocitate.

I polimeri a sistemi ad anelli a 6,6,6 elementi, fusi, adatti secondo l'invenzione sono prodotti con i diradicali di tiantreni, fenossatiine, fenossazina, N-alchilfenotiazina, diidrofenzina, dialchildiidrofenzina, dibenzodiossina, i loro derivati sostituiti e le relative miscele. I diradicali sono collegati attraverso gli anelli carbociclici esterni o un anello carbociclico e un azoto nell'anello centrale. Preferibilmente i diradicali sono interspersi con unità colleganti quali fenilene, vinilene, ditiufenilene e 2,5-(1,3,4-ossadiazolodiile). Più specificamente, polimeri quali poli-2,5-fenossazina, poli-2,5-(3,7-dimetil)-fenossazina, poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina, poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-3,7-(fenossatiin-4,4'-ditiobifenilene), e poli-(1,4-ditiufenilene-2,6-tiantrene). Tali polimeri sono preferibilmente del tipo p, ossia, polimeri atti a subire ossidazione reversibile, e sono i materiali preferiti da usare come catodi ai fini della presente invenzione. Vedere ad esempio domande di brevetto U.S. n. di serie 442400 e

metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo. Questi polimeri sono atti a subire una ossidazione reversibile e formano perciò un polimero tipo p stabile. Sono polimeri preferiti da usare come materiali catodici secondo l'invenzione. Vedere ad esempio domanda di brevetto U.S. N° 442392, depositata il 17/11/82, riportata in completo qui a titolo di riferimento.

Polimeri adatti a sistemi ad anelli a 5,6,5 elementi sono prodotti con i diradicali di 1,7-dialchil-benzo(1,2-d:4,5-d') diimidazoli, quali 1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f) benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazoli, quali 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; i loro derivati sostituiti; e le relative miscele. Ad esempio, poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo, poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo, poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo, e poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo. I polimeri preferiti presentano proprietà tipo n.

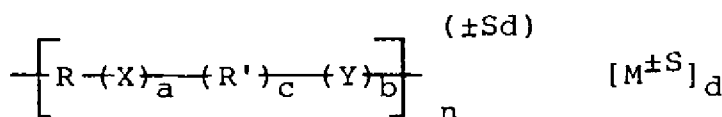
Ad esempio, vedere domanda di brevetto U.S. N° 442.394 depositata il 17 Novembre 1982 e interamente riportata qui come riferimento.

I polimeri adatti a sistemi ad anelli eterociclici mono-

naftiridina; copirina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a tre atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali di 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina; pirido(4,3-d)pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido(2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)pirazina; pirido(2,3-d)piridazina; pirido(3,4-d)piridazina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, con quattro atomi di azoto, sono qualunque dei diradicali di piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina; pteridina; pirimido(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-d)pirimidina; pirazino(2,3-b)pirazina; pirazino(2,3-d)piridazina; piridazino(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-c)piridazina; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido(3,2-d)-astriazina; pirido(2,3-e)-as-triazina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a cinque atomi di azoto sono qualsiasi dei diradicali di pirimido(4,5-e)-as-triazina; pirimido(5,4-d)-as-triazina; e simili. Adatti esempi di sistemi ad anelli fusi, a sei atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali di as-triazino(6,5-d)-as-triazina; e simili. Come precedentemente citato, i sistemi ad anelli con azoto, fusi, sono noti e descritti in "The Ring Index", 2^a edizione e supplementi I, II e III, Patterson et al, American Chemical Society. Tali polimeri sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione. Le molecole sono sintetizzate in polimeri con metodi noti

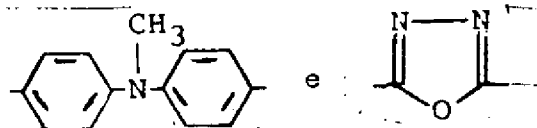
nel settore, quali il trattamento con $ZnCl_2$ o $FeCl_3$ e un alchilioduro, o per diclorurazione seguita da reazione con molecole opportunamente disostituite quali: solfuro disodico, sale disodico o glicole etilenico, e simili. I diradicali possono essere modificati con sostituenti quali i gruppi che donano o tolgono elettroni, secondo metodi noti nel campo, i quali modificano le proprietà del polimero. I diradicali possono anche essere separati da una o più unità colleganti, fra le quali sono preferiti il fenilene, bifenilene, vinilene, e $-Ar-\overset{R_2}{N}-Ar-$ dove Ar è fenilene o bifenilene e R_2 è alchil C_1-C_4 inferiore. Polimeri adatti nei quali gli atomi di azoto dei diradicali sono nella forma ionica comprendono N-alchil-chinolinio e simili per i succitati composti.

I polimeri elettroattivi dell'invenzione hanno la seguente formula:



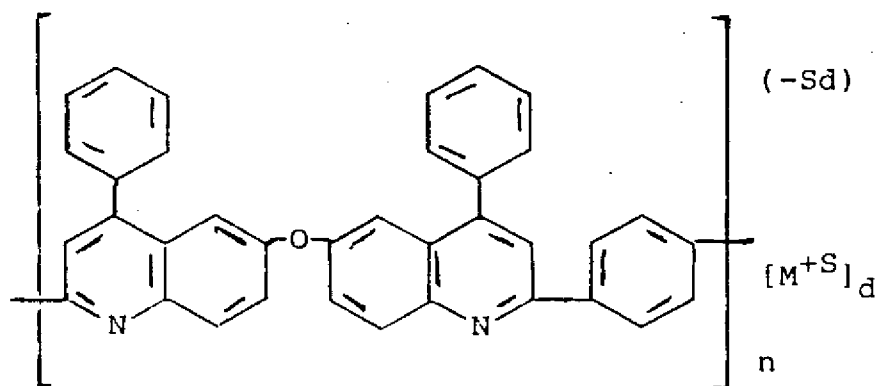
dove a è 0 o 1; b è 0 o 1, c è 0 o 1; n è un numero intero fra 1 e 20.000; d è un numero intero fra 1 e 40.000; s è un numero intero 1, 2 o 3; R è un sistema ad anelli diradicali eterociclici non sostituiti o sostituiti; R' è un

nilene, $-\text{CH}-\text{CH}-$, e $-\text{Ar}-\overset{\text{R}}{\underset{2}{\text{N}}}-\text{Ar}-$ quale

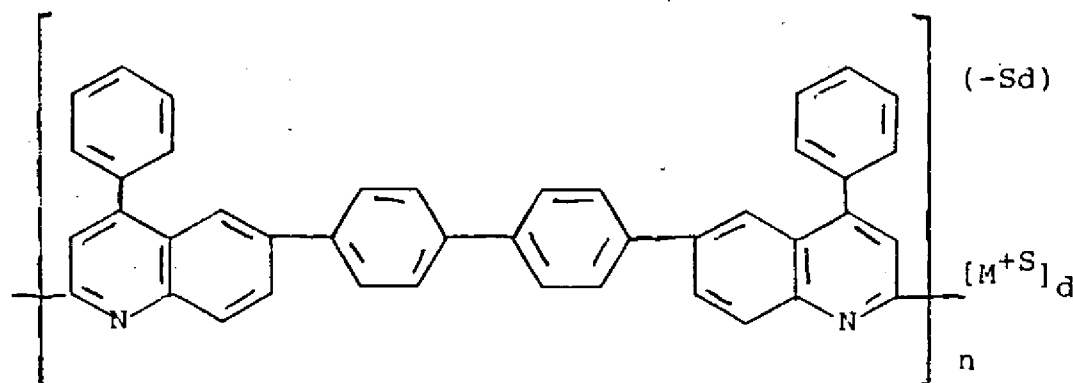


Le seguenti strutture rappresentano polimeri elettroattivi preferiti tipo n che sono unità colleganti sostituite e/o incorporate. Sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione.

Un polimero preferito ha la formula



Un altro polimero preferito ha la formula :



di quello di detti polimeri eterocicli tipo n, come anodi.

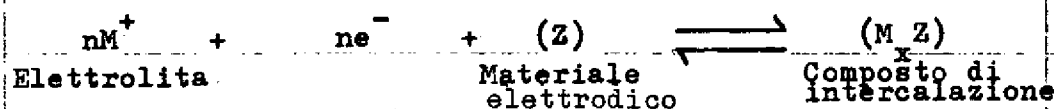
Pertanto, la poli-2,6-(4-fenilchinolina) e il poli-2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio possono essere i catodi, e i metalli alcalini quali litio, e sodio, e simili, possono essere gli anodi.

Quando l'anodo 14 è preferibilmente prodotto da polimeri tipo n, quali poli-2,6-chinolina, poli-2,6-(4-fenilchinolina), polichinossalina, i loro derivati sostituiti, e simili, elencati nella domanda di brevetto U.S. serie 370231, detto anodo viene caricato riducendo elettrochimicamente, ossia caricando negativamente, la polichinolina in presenza di cationi elettrolitici di supporto disciolti in un solvente. I cationi si associano al polimero caricato. Analogamente, quando il catodo 16 è prodotto da polimeri tipo p, come poli-2,5-fenossazina, poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, i loro derivati sostituiti, e simili, elencati nelle domande di brevetto U.S. N. 442400, 442393 e 442392, detto catodo viene caricato ossidando elettrochimicamente, cioè caricando positivamente, detti polimeri in presenza di anioni come elettrolita di supporto, disciolti in un solvente. Gli anioni si associano col polimero caricato.

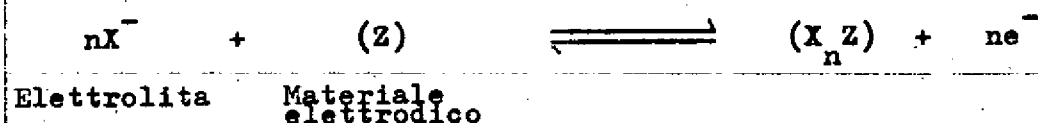
Gli adatti cationi elettrolitici vengono scelti da cationi quali Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$,

- 30 -

positivo di quello dell'anodo. E' definito come elettrodo di intercalazione un materiale elettrodico avente una struttura ospitante reticolare, (Z), la quale partecipa ad una reazione elettrochimica attraverso un meccanismo di intercalazione, dando un composto di intercalazione:



oppure



$Li_x TiS_2$ è un esempio di un adatto materiale catodico agente da composto di intercalazione. Detto $Li_x TiS_2$ ha un dichiarato potenziale di ossidoriduzione di circa -0,8 volt.

Ulteriori esempi di composti di intercalazione sono i calcogenuri del gruppo IV-B quali TiS_2 , $TiSe_2$; metalli del gruppo V-B come V_2S_5 , $V_2Se_{4,5}$, $(NH_4)_3VS_4$; metalli del gruppo VI-B come $(NH_4)_2MoSe_2$; e metalli del gruppo VIII quali FeS , FeS_2 , CoS , CoS_2 , NiS , NiS_2 ; e simili.

Il catodo a sua volta può essere una forma sale del polimero o una forma N-alchilata del polimero, quale: poli-2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio, con un anione.

Ioni adatti sono: Cl^- , Br^- , F^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , NO_3^- , e simili.

Seconda una soluzione preferita, il catodo può essere un materiale polipirrolo, PP_y , come suggerito da A.F. Diaz,

in un compartimento anodico e un compartimento catodico.

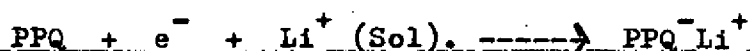
Ad esempio, è necessario un setto separatore iono-selettivo quando l'anodo è PPQ e il catodo è Ag, Fe, Cu, Zn, Ni, Pd, Sn, o altro metallo che potrebbe 'placcarsi' sull'anodo.

La parte solvente dell'elettrolita 20 può comprendere qualsiasi liquido che discioglie l'elettrolita di supporto portandolo nella sua forma ionica. Solventi adatti possono essere rappresentati da qualunque materiale che non dissolva l'elettrodo, l'involucro, o il setto separatore, quale acetonitrile, carbonato di propilene, tetraidrofurano, propionitrile, butirronitrile, fenil-acetonitrile, dimetilforammide, dimetossietano, dimetilsolfossido, piridina, o loro miscele, e simili. E' appropriato l'uso di qualsiasi agente gelificante noto nel settore, atto ad accrescere la viscosità dell'elettrolita di supporto senza inibire la dissociazione dell'elettrolita stesso o il movimento di ioni attraverso di esso: ad esempio, amido, gomma guarica, e simili.

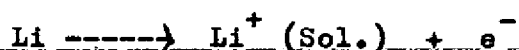
La tensione in uscita dalla batteria è determinata dalla differenza fra potenziale di ossidoriduzione del materiale anodico e potenziale di ossidoriduzione del materiale catodico. Ad esempio, la poli-2,6-(4-fenilchinolina) riduce con un potenziale di circa -2 volt rispetto allo standard Elettrodo Calomel (SCE), ossia, un potenziale

ziale di ossidoriduzione di circa -2,5 volt.

Ad esempio, si può produrre una batteria con un catodo PPQ e un anodo Li. Durante la scarica della batteria, il catodo PPQ viene ridotto, ossia negativamente caricato, e drogato con la parte cationica di un sale elettrolita contenente litio, quale il perclorato di litio, disciolto in carbonato di propilene. L'anodo litio viene ossidato elettrochimicamente. Il catodo può essere ossidato elettrochimicamente, ossia caricato positivamente, e drogato con la parte anionica di un sale elettrolita contenente litio, come il perclorato di litio, disciolto in carbonato di propilene. Durante la scarica, la reazione catodica può essere illustrata come segue:



La reazione anodica può essere rappresentata come segue:



La reazione complessiva si può illustrare come segue :



L'uso dei polimeri sterociclici precedentemente citati per la costruzione dell'anodo e/o catodo, rappresenta un perfezionamento significativo, per quanto riguarda la stabilità elettrochimica della risultante batteria, nei confronti di ciò che si è realizzato col poliacetilene e altri materiali polimerici conduttivi annunciati finora. La caratteristica distintiva dei polimeri secondo l'invenzione

e l'uscita in potenza della batteria.

In appoggio alla descrizione riportata sopra, relativa agli elettroliti, alla batteria e ai suoi metodi di fabbricazione, vengono forniti i seguenti esempi illustrativi e non limitativi dell'ambito dell'invenzione. Sono previste -nell'ambito stesso- tutte quelle modifiche di ovvia concezione per chi abbia una consueta esperienza in questo settore.

Esempio 1

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetrabutylammonio-bromuro, acetonitrile/bromuro di argento/argento, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) serviva da materiale anodico e l'argento/bromuro di argento, da materiale catodico. Uno spezzone di 10 cm di filo di argento venne anodizzato in una soluzione in acetonitrile di Bu_4NBr , passando circa 20 coulomb di carica per formare uno strato di AgBr . Un filo di platino venne rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di meta-cresolo/ P_2O_5 , del polimero, seguita da una neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. La pellicola risultante aveva uno spessore di pochi micron. I due elettrodi vennero immersi in una soluzione ad uno molare di Bu_4NBr in acetonitrile e predisposti in modo da non toccarsi. La pila è stata caricata collegando gli

- 37 -

elettrodi ad una pila a secco da 2,7 volt per alcuni minuti.

La batteria risultante ha esibito una tensione a vuoto di 0,75 volt e una corrente di cortocircuito di 340 microampere, corrispondente ad una densità di corrente di 3,5 milliampere per centimetro quadrato.

Esempio 2

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/polipirrolo/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servita come materiale anodico e il polipirrolo come materiale catodico. E' stata elettrodepositata una pellicola di polipirrolo su di una foglia di platino dell'area di 10 cmq costituente un primo elettrodo, seguendo le procedure di A. F. Diaz, pubblicate in "J.C.S. Chem. Com.", 1979, pagg. 635-636, cui si rimanda col presente riferimento. Su di un secondo elettrodo in foglia di platino, è stata colata una pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina), in maniera uguale a quanto descritto nell'Esempio 1. Tali due elettrodi sono stati immersi in una soluzione a 0,5 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. Gli elettrodi sono stati separati con una rete di nylon. La pila è stata caricata con una pila a secco da 2,7 volt entro un periodo di alcuni minuti. La risultante batteria ha presentato una tensione a vuoto di 2 volt e una corrente di cortocircuito di 250 milliampere, corrispondente ad una densità di cor-

rente di circa 12 milliampere per cm quadrato. La batteria scaricata venne ricaricata collegandola ad una pila a secco esterna da 2,7 volt per un periodo di pochi minuti.

Oltre 100 cicli di carica-scarica sono stati realizzati in questo modo senza alcun cambiamento nella tensione a vuoto, nella corrente di cortocircuito o nella capacità della batteria.

Esempio 3

E' stata prodotta una batteria al litio/perclorato di litio, carbonato di propilene/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) ha servito da materiale catodico e il litio da materiale anodico.

L'anodo al litio è stato preparato elettrodepositando un rivestimento fresco di litio su di un elettrodo in foglia di platino misurante 20 cmq, da una soluzione di

LiClO_4 in carbonato di propilene, passando un totale di -58 coulomb di carica. Un analogo elettrodo in foglia di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) come all'Esempio 1. La batteria è stata assemblata immergendo i due elettrodi faccia contro faccia in una soluzione di LiClO_4 in carbonato di propilene e separandoli con uno schermo in rete di nylon per evitare cortocircuiti. La tensione a vuoto della batteria era 2,37 volt con una corrente di cortocircuito di 95 milliampere corrispondente ad una densità di corrente

di filo rivestito del polimero bibenzossazolo e il catodo di filo rivestito del polimero bibenzossazolo vennero ambedue immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La risultante batteria è stata caricata con un elemento a secco da 4,2 volt. La batteria caricata ha dato una tensione a vuoto di 4,0 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in tal modo più volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 4,0 volt.

Esempio 11

È stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il polimero poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servito da materiale anodico attivo, e il polimero bibenzossazolo da materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di metacresolo/ $P_{25}O_5$ del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo nella maniera descritta all'Esempio 6. L'anodo filo rivestito di polimero chinolina e il catodo filo rivestito di polimero bibenzossazolo vennero

poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in tal modo parecchie volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,1 volt. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato del 30%. Entro limiti di errore sperimentale, la batteria è stata ripetitivamente ricaricata al 30% della sua capacità iniziale.

Esempio 15

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo è servito sia come materiale anodico attivo che come materiale catodico attivo. Due fili al platino sono stati rivestiti con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo per immersione dei fili in una soluzione a 5% acido metansolfonico del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Sia l'anodo che il catodo formati dal filo rivestito di polimero vennero immersi in una soluzione 0,1 molare di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco a 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,3 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata

di subire una ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, per formare una specie ionica stabile, e da ciò che detta unità collegante è un sistema coniugato o atomo o gruppo di atomi i quali mantengono la sovrapposizione orbitale π col sistema di anelli eterociclici.

2. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che detto eteroatomo del gruppo 5B o 6B è scelto dal gruppo costituito da N, P, As, O, S, Se, Te o miscele dei medesimi.

3. Batteria secondo rivendicazione 2, caratterizzata da ciò che nessuno degli eteroatomi occupa le posizioni di fusione nell'anello.

4. Batteria secondo rivendicazione 3, caratterizzata da ciò che gli eteroatomi costituiti dal gruppo P, As, O, S, Se, Te, non occupano posizioni adiacenti negli anelli.

5. Batteria secondo rivendicazione 3, caratterizzata da ciò che detto eteroatomo è scelto dal gruppo costituito da N, S, O, o relative miscele.

6. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo costituito da : tiantreni, fenossatiine, fenossazina, N-alchilfenotiazina, diidrofenzina, dialchil-diidrofenzina, dibenzodiossina, i loro derivati sostituiti, e relative miscele.

7. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da

ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo che consiste dei benzossazolo, benzotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo N-alchil-sostituito, dei loro derivati sostituiti e delle loro miscele.

8. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo che comprende 1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d') diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo-(1,2-d:4,5-d')bis-selenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f) benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; i loro derivati sostituiti; e miscele dei medesimi.

9. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono scelti dal gruppo comprendente triazolo, tiadiazolo, ossadiazolo, ossazolo e tiazolo, e da ciò che tutti i detti diradicali sono interdispersi con 1,4-fenilene.

10. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che gli eteroatomi sono l'azoto e che non più di due atomi di azoto sono legati sequenzialmente entro il sistema di anelli eterociclici.

11. Batteria secondo rivendicazione 10 caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal

gruppo comprendente cinnolina; chinazolina; chinossalina; 2-fenilchinossalina; ftalazina; 1,5-naftiridina; 1,6-naftiridina; 1,7-naftiridina; 1,8-naftiridina; 2,6-naftiridina; copirina; 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina; pirido(4,3-d)pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido(2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)pirazina; pirido(2,3-d)piridazina; pirido(3,4-d)piridazina; piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina; pteridina; pirimido(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-d)pirimidina; pirazino(2,3-b)pirazina; pirazino(2,3-d)piridazina; piridazino(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-c)piridazina; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido(3,2-d)-as-triazina; pirimido(4,5-e)-as-triazina; pirido(2,3-e)-as-triazina; e as-triazino(6,5-d)-as-triazina.

12. Batteria secondo rivendicazione 10 caratterizzata da ciò che detto polimero è un polimero comprendente unità diradicaliche dei diradicali posizionali della chinolina, isochinolina, chinossalina -essendo detti diradicali interdispersi con unità colleganti-, derivati sostituiti dei medesimi, o miscele di essi.

13. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che il solvente della soluzione elettrolita è scelto dal gruppo comprendente acetonitrile; carbonato di polipropilene; tetraidrofurano; propionitrile; nitrile butirrico; fenilacetonitrile; dimetilformammide; dimetossi-

etano; dimetilsolfossido; piridina; o le loro miscele.

14. Batteria secondo rivendicazione 13, caratterizzata da ciò che l'elettrolita di supporto disciolto nel solvente è un sale scelto dal gruppo che comprende una coppia cation-anionica in cui i cationi sono scelti dal gruppo costituito da Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, oppure $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, e gli anioni sono scelti dal gruppo che comprende F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , oppure NO_3^- .

15. Batteria secondo rivendicazione 14, caratterizzata da ciò che il polimero forma l'anodo, e il catodo è fabbricato da un materiale che possiede un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita più positivo del potenziale ossidoriduttivo del polimero, detto catodo comprendendo un metallo, un metallo rivestito con uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermente solubili, un polimero differente da quello dell'anodo, il quale differente polimero possieda un potenziale ossidoriduttivo nella soluzione di elettrolita che è più positivo del potenziale di ossidoriduzione del polimero anodico, oppure un composto di intercalazione che può intercalare uno ione presente nella soluzione di elettrolita.

16. Batteria secondo rivendicazione 15, caratterizzata da ciò che l'anodo è un polimero scelto dal gruppo comprendente: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo;

poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità di collegamento di 1,4-fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina); poli-2,6-(4-fenilchinolina); e poli-2,6-(4-fenilchinolina) più una unità collegante.

17. Batteria secondo rivendicazione 16, caratterizzata da ciò che il catodo è un polimero scelto dal gruppo che comprende: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatiina-4,4'-ditiobifenilene); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); e poli-4,4'-N-metil-amminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo).

poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo;
 poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo-(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetilbenzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo-(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di 1,3,4-ossadiazolo con 1,3 e 1,4-fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità colleganti il 1,4 fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); e poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina).

24. Batteria secondo rivendicazione 22, caratterizzata da ciò che R^{iii} è un gruppo sostituyente scelto da H, alchile con 1 a 4 atomi di carbonio, alcossi con 1 a 4 atomi di carbonio, un alchiltio con 1 a 4 atomi di carbonio, un gruppo cicloalifatico con 5 o 6 atomi di carbonio, un gruppo alchenile con 2 a 4 atomi di carbonio, un gruppo arile con 6 a 10 atomi di carbonio, un gruppo arile con 6 a 10 atomi di carbonio sostituito con 1 a 3 gruppi alchilici contenenti 1 a 4 atomi di carbonio, gruppi alchenilici con 2 a 4 atomi di carbonio, gruppi alchinilici con 2 a 4 atomi di

te solubili il quale può essere reversibilmente ridotto e ossidato, un polimero differente dal polimero anodico il quale è reversibilmente ossidabile -detto polimero differente possedendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita il quale è più positivo del potenziale di ossidoriduzione dell'anodo- oppure un composto di intercalazione che può reversibilmente intercalare uno ione di elettrolita di supporto presente nella soluzione elettrolitica.

29. Batteria secondo rivendicazione 28, caratterizzata da ciò che il catodo è un polimero reversibile tipo p scelto dal gruppo costituito da: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metil-fenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatiina-4,4'-ditiobifenilene); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metil-amminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

30. Batteria secondo rivendicazione 29, caratterizzata da ciò che l'anodo è scelto dal gruppo costituito da litio,

- 67 -

sodio, potassio, rubidio, cesio, o una lega dei medesimi, e da un composto di intercalazione di Li WO_x dove x è compreso fra 0 e 1.

31. Batteria secondo rivendicazione 29, caratterizzata da ciò che l'anodo è un polimero reversibile tipo n, scelto dal gruppo che comprende: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bis-ossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d') diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bis-tiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità colleganti 1,4 fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina); poli-2,6-(4-fenilchinolina); e poli-2,6-(4-fenilchinolina) più una unità di collegamento.

32. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che il catodo e l'anodo sono polimeri reversibili tipo n e tipo p scelti dal gruppo costituito da poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-feni-



ON.LE MINISTERO INDUSTRIA COMMERCIO E ARTIGIANATO

Ufficio Centrale Brevetti

R O M A

Istanza di correzione e integrazione a norma Art.

26 R.D. 05/02/1940 N° 244 e D.P.R. del 22/06/1979

N° 338 - - -

Il sottoscritto Dott.Ing.Prof. ALFREDO RAIMONDI,
mandatario della CHEVRON RESEARCH COMPANY, ha depo-
sitato presso l'UPICA di Milano, in data 28 Dicem-
bre 1982, la domanda di brevetto per invenzione in-
dustriale N° 25007 A/82, dal titolo: "Batterie rica-
ricabili fabbricate con polimeri elettroattivi".

Con la presente, il sottoscritto mandatario

CHIEDE

che vengano apportate, sul testo della descrizione
e rivendicazioni, le seguenti correzioni ed inte-
grazioni:

- A pag. 15, riga 23, sostituire "poli-(2,2'-(m-feni-
lene)" con "poli-2,2'-(m-fenilene);

A pag. 16, riga 11, prima della parola "bisselenazo-
lo" sostituire "4,5-d'" con "5,4-d'";

- A pag. 16, riga 14, sostituire "1,8-dialchil-benzo"
con "1,8-dimetil-benzo";

A pag. 16, riga 21, dopo "tiazolo" eliminare il punto
ed aggiungere "sono preferibili.";

MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO D.G.P.I. - UCB - Ufficio Protocollo	- 9 LUG 1986	Prot. N° 922178

Provenza
56

A pag. 20, riga 22, sostituire "s" con "S";

A pag. 29, riga 11, sostituire " $((nBu)_4N^+)$ " con " $((nBu)_4N^+)$ ";

A pag. 55, riga 9, prima della parola "bisselenazolo" sostituire "4,5-d'" con "5,4-d'";

A pag. 68, riga 21, sostituire "2,2'-(-p-fenilene)" con "2,2'-(p-fenilene)";

A pag. 69, riga 5, sostituire "(1,3,4-ossidiazolo)" con "(1,3,4-ossadiazolo";

A pag. 69, riga 13, radiare "per CHEVRON RESEARCH COMPANY" e aggiungere le seguenti nuove rivendicazioni:

"44. Elettrodo per batteria caratterizzato da ciò che comprende un collettore di tensione ed un polimero lineare elettroattivo trattabile che costituisce il materiale attivo dell'elettrodo, detto polimero essendo capace di subire un'ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, in modo da formare un polimero lineare caricato incorporante agenti droganti ionici compensatori di carica, detto polimero comprendendo unità diradicaliche ripetitive nello scheletro del polimero scelte dal gruppo costituito da un sistema di anelli eterociclici comprendente almeno un atomo del Gruppo 5B o del Gruppo 6B, in cui nessuno degli atomi di carbonio degli anelli è

saturo, un sistema di anelli eterociclici comprendente almeno un atomo del Gruppo 5B o del Gruppo 6B, in cui nessuno degli atomi di carbonio degli anelli è saturo ed una unità collegante e relative miscele, in cui detta unità diradicalica ripetitiva nella forma di unità monomerica ripetitiva è capace di subire un'ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, in modo da formare una specie ionica stabile e in cui detta unità collegante nello scheletro del polimero è un sistema coniugato o un atomo o un gruppo di atomi che mantengono una sovrapposizione orbitale π con il sistema di anelli eterociclici.

45. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 44

caratterizzato da ciò che detto eteroatomo del Gruppo 5B o 6B è scelto dal gruppo costituito da N, P, As, O, S, Se, Te o loro miscele e nessuno degli eteroatomi occupa le posizioni di fusione nell'anello e gli atomi P, As, O, S, Se, Te non occupano posizioni adiacenti nell'anello.

46. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 45

caratterizzato da ciò che detto eteroatomo viene scelto dal gruppo costituito da N, S, O o loro miscele.

47. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 46

caratterizzato da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo costituito da tiantreni; fenossatiine; fenossazina; N-alchilfenotiazina; diidrofenzazina; dialchil-diidrofenzazina; dibenzodiossina; benzossazolo; benzotiazolo; benzoselenazolo; benzimidazolo N-alchil-sostituito; 1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bis-selenazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bis-selenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f)benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; triazolo e 1,4-fenilene; tiadiazolo e 1,4-fenilene; ossadiazolo e 1,4-fenilene; ossazolo e 1,4-fenilene; tiazolo e 1,4-fenilene; cinnolina; chinazolina; chinossalina; 2-fenilchinossalina; 4-fenilchinolina; ftalazina; 1,5-naftiridina; 1,6-naftiridina; 1,7-naftiridina; 1,8-naftiridina; 2,6-naftiridina; copirina; 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina; pirido(4,3-d)pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido(2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)pirazina; pirido(2,3-d)piridazina; pirido(3,4-d)piridazina; piridazino(4,5-c)piridazina;



pirimido(5,4-d)pirimidina; pteridina; pirimido(4,5-d)
 piridazina; pirimido(4,5-d)pirimidina; pirazino(2,3-b)
 pirazina; pirazino(2,3-d)piridazina; piridazino(4,5-d)
 piridazina; pirimido(4,5-c)piridazina; pirazino
 (2,3-c)piridazina; pirido(3,2-d)-as-triazina; piri-
 mido(4,5-e)-as-triazina; e pirido(2,3-e)-as-triazina;
 as-triazino(6,5-d)-as-triazina; e miscele di questi
 diradicali.

48. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 47

caratterizzato da ciò che il polimero viene scelto
 dal gruppo costituito da poli-2,2'(p-fenilene)-1,1'-
 dimetil-5,5'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-
 5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-
 bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:
 5,4-d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-
 benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-
 benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)
 benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-
 2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e
 tiadiazolo con 1,4-fenilene unità di collegamento;
 copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-
 fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-
 2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-
 1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina);
 poli-2,6-(4-fenilchinolina); poli-2,6-(4-fenilchino-

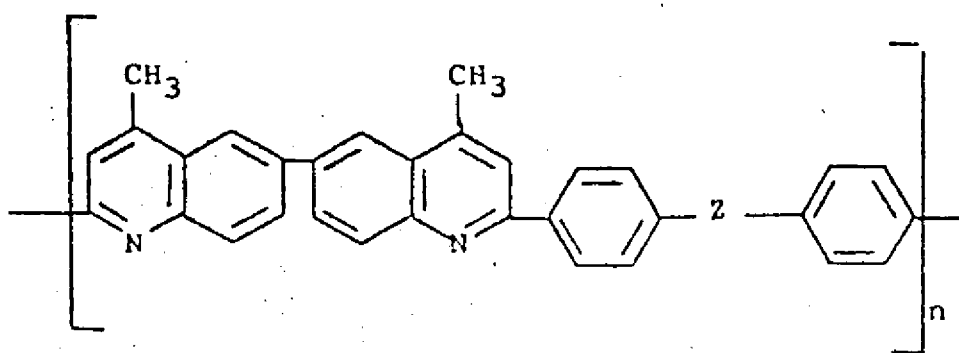
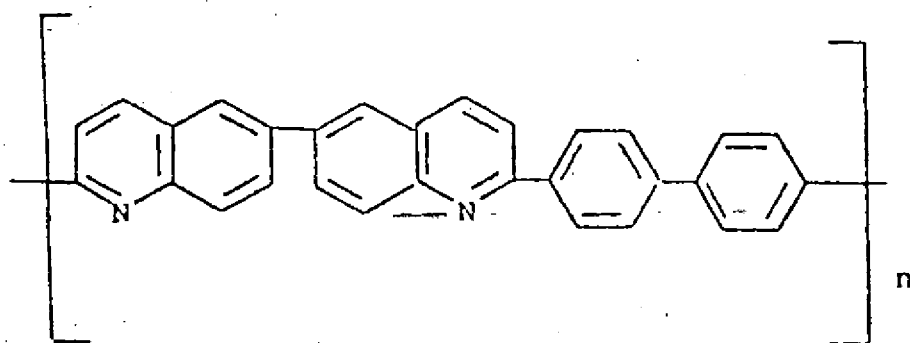
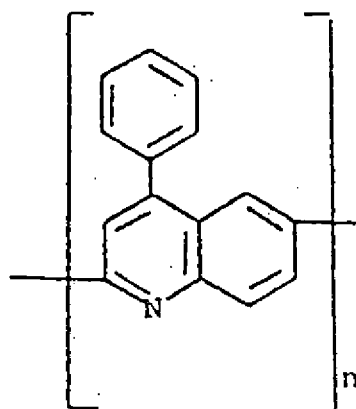
lina) più un'unità di collegamento; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-aminodifenile)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metil-fenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatina)-4,4'-ditiobibenzo(1,2-d:4,5-d'); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metil-aminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

49. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 46

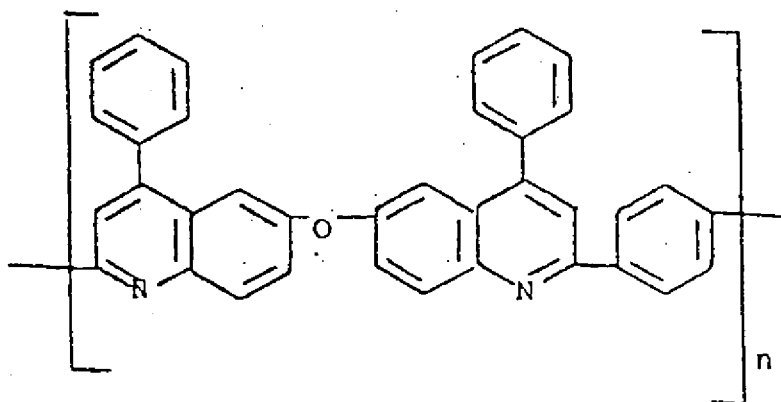
caratterizzato da ciò che detto polimero è un polimero comprendente unità diradicaliche dei diradicali posizionali di chinolina, isochinolina, chinossalina, detti diradicali essendo interdispersi con unità di collegamento, loro derivati sostituiti o loro miscele.

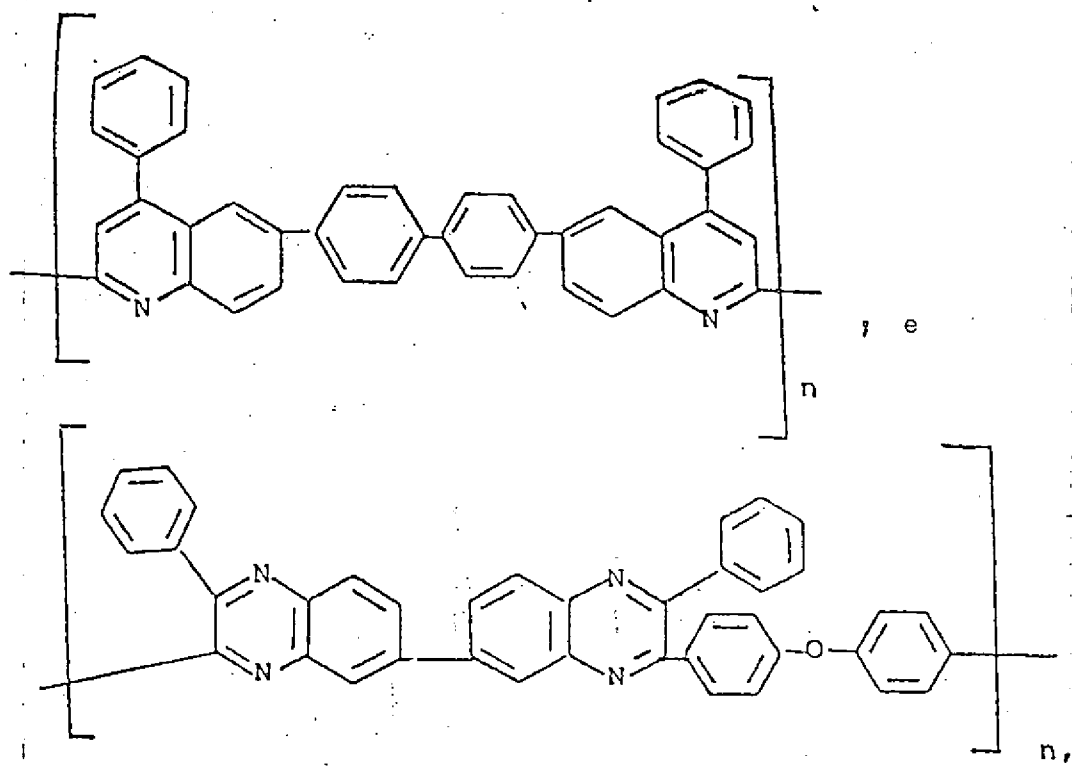
50. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 49

caratterizzato da ciò che il polimero è scelto dal gruppo costituito da _____



in cui Z è un'unità di collegamento o niente;





in cui n è il grado di polimerizzazione."

per CHEVRON RESEARCH COMPANY

- 8 LUG. 1986

Allegati:

7 pagine della descrizione con postille, in duplo.

Allegato "B" in duplo.

1 copia ex-novo dell'intera descrizione contenente le rettifiche incorporate nel testo.

per CHEVRON RESEARCH COMPANY

- 8 LUG. 1986

PER INCARICO

Dott. Ing. Alfredo Raimondi

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Batterie ricaricabili fabbricate con polimeri elettroattivi"
di CHEVRON RESEARCH COMPANY, di nazionalità statunitense,
con sede a Wilmington, Delaware (U.S.A.) , 100 West Tenth
Street.

Inventore designato: Yoram S. PAPIR

Depositata il: 28 Dicembre 1982 - N° 25007 A/82

Descrizione modificata
(art. 49 D.P.R. n. 338/1979)
istanza dep. il 9.7.1986

RIASSUNTO

L'invenzione riguarda gli elettrodi delle batterie e le
batterie fabbricate con polimeri a sistema di anelli etero-
ciclici singoli e fusi, insaturi. I polimeri formano l'anodo
o il catodo della batteria. I polimeri trattabili permet-
tono la fabbricazione delle batterie in qualunque confi-
gurazione o forma desiderata.

DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce alle batterie. Più
specificamente, l'invenzione riguarda le batterie nelle
quali sono incorporati, come elettrodi, dei polimeri con-
duttivi, stabili, trattabili.

Sono attualmente in corso ricerche estensive nel campo
dei sistemi di batterie ricaricabili, ossia secondarie,
con alta densità di energia stabili e leggere. Due appli-

cazioni importanti di tali batterie secondarie sono, fra l'altro, l'accumulazione di energia elettrica per la propulsione dei veicoli elettrici, e il livellamento del carico per servizi utilitari elettrici.

Le attuali tecnologie di produzione delle batterie, attivamente oggetto di studio, presentano diversi inconvenienti.

Parecchie delle nuove, leggere batterie secondarie che sono allo studio, fanno uso di materiali che sono spontaneamente combustibili o altamente tossici, quali il litio, il sodio, lo zolfo allo stato fuso e simili. Altri sistemi, quali le batterie depolarizzate ad aria, utilizzano elettroliti al carbonato fuso, i quali richiedono il lavaggio dal CO_2 della corrente di gas addotta all'elettrodo ad aria per evitare l'accumulo di acido. Diversi altri materiali potenzialmente utili per gli elettrodi delle batterie vanno soggetti a formazioni dendritiche con l'elettrodeposizione, e sono perciò inadeguati per una ripetuta carica-scarica.

Questi fattori hanno indotto ad una ricerca incessante volta a tecnologie alternative di produzione delle batterie.

Recentemente è stato reso noto un nuovo approccio verso le batterie secondarie incorporanti il polimero elettricamente conduttivo poliacetilene. Il polimero poliacetilene è stato descritto nei brevetti US N. 4222903 e N. 4204216, ad entrambi i quali si rimanda col presente riferimento. Il poliacetilene è un esempio di polimero organico che può essere reso condut-

tivo mediante adatte procedure di drogaggio. In un processo di drogaggio elettrochimico, i polimeri conduttori si possono usare come elettrodi in una batteria. La possibilità di ripetutamente caricare e scaricare tali polimeri permette l'uso dei medesimi come elettrodi in batterie secondarie o batterie di accumulatori. Il modo in cui la carica è incorporata nel poliacetilene non implica elettrodeposizione né richiede materiali pericolosi, il che rende questa tecnologia alternativa, attrattiva di massima.

Tuttavia, il materiale poliacetilene presenta diversi inconvenienti. Nella sua forma caricata, il poliacetilene non è chimicamente stabile, limitando perciò fortemente il periodo di vita dell'eventuale dispositivo a batteria secondaria fabbricato da tale polimero. Inoltre, il materiale non può essere prodotto in una forma trattabile.

Un polimero organico trattabile è definito come un polimero che può essere facilmente sagomato, formato, stampato, pressato, colato, ecc., in articoli desiderati dalla soluzione dopo il completamento della reazione di polimerizzazione del materiale polimerico organico, o dallo stato liquido, ossia, tanto dalla massa fusa o stato vetroso fluido, quanto dalla soluzione.

Altri polimeri elettricamente conduttivi, poli-p-fenilene, polifenilene vinilene, e simili, presentano le stesse deficienze del poliacetilene. Le deficienze in trattabilità

limitano la configurazione della batteria, e la instabilità chimica fortemente limita la stabilità di elettrodo di una batteria fabbricata da detti polimeri. La stabilità elettrochimica di una batteria è in rapporto alla capacità di mantenere il desiderato livello di carica dopo immagazzinamento prolungato (durata di inutilizzo) e dopo ripetuti cicli di carica-scarica (durata ciclica).

Sarebbe pertanto desiderabile disporre di una batteria primaria (di pile) o secondaria (di accumulatori), leggera, comprendente elettrodi prodotti da polimeri elettroattivi trattabili, i quali possano essere fabbricati sia da una soluzione, sia da una massa fusa, nella sagoma di elettrodo desiderata. Gli elettrodi devono poter essere caricati elettrochimicamente, per dare materiali elettrodici conduttivi, stabili, utilizzabili come il catodo o l'anodo di una batteria primaria a densità di alta energia, di basso peso, e reversibilmente caricati per dare una batteria secondaria.

Inoltre, sarebbe anche altamente desiderabile disporre di uno o più materiali che permettano ampie sostituzioni di atomi o gruppi di atomi lungo la catena polimerica principale, o come sostituenti di gruppi laterali alla catena polimerica principale, per influenzare le proprietà elettriche, morfologiche e meccaniche degli elettrodi polimerici della batteria. Di più, per accrescere la stabilità elettrica, sarebbe preferibile che gli elettrodi fossero fabbrica-

ti da polimeri di ricorrenti unità diradicaliche multiple le cui corrispondenti unità monomeriche multiple siano capaci di formare cationi o anioni stabilizzati con l'ossidazione o la riduzione elettrochimica reversibile.

Sarebbe pure auspicabile disporre di una batteria stabile, leggera, in cui la morfologia degli elettrodi polimerici si possa controllare e ottimizzare usando tecniche di trattamento dei polimeri le quali siano ben note a chiunque esperto nel settore del trattamento in soluzione o del trattamento in fusione dei materiali polimerici tradizionali.

In aggiunta, è auspicabile disporre di una batteria che si possa far funzionare sotto normali condizioni ambientali e la quale non contenga sostanze altamente tossiche o spontaneamente combustibili.

E' parimenti desiderabile realizzare densità energetiche e densità di potenza più elevate di quelle presentate dalle batterie tradizionali. Inoltre, onde aumentare l'area superficiale di elettrodo e quindi la densità energetica o di potenza, sarebbe interessante disporre una batteria primaria o secondaria leggera comprendente una pluralità di sottili elettrodi polimerici uniti a sandwich fra loro in forma laminare, fabbricabile in una varietà di configurazioni non tradizionali per batterie. Per applicazioni in veicoli a propulsione elettrica, queste configurazioni non tradizionali possono inserirsi in qualunque spazio entro il veicolo

ad esempio nei pannelli interni di porta, nella bagagliaia, nel cofano, sotto o entro i sedili, ecc.

Ora, secondo l'invenzione viene fornita una batteria primaria o secondaria incorporante almeno un elettrodo in polimero organico elettroattivo, la quale possiede le proprietà auspicabili precedentemente elencate. L'elettrodo(o elettrodi) incorporati nella batteria, nella loro forma più semplice comprendono un collettore di corrente, quale filo o foglia metallici o altro qualsiasi conduttore elettrico, e un polimero lineare elettroattivo trattabile in contatto con, o circondante il collettore di corrente.

Il polimero lineare è capace di subire una ossidazione reversibile o una riduzione reversibile, o ambedue, fino ad uno stato caricato conduttivo. Il polimero esibisce una considerevole stabilità nello stato conduttivo caricato, cioè come polimero elettroattivo. Un polimero elettroattivo è un polimero avente una conduttività la quale è stata modificata con droganti elettronaccettori o elettronadatori portandola ad un grado più alto di quella del polimero allo stato vergine o non modificato.

Il polimero lineare comprende unità diradicali ripetitive scelte dal gruppo costituito da un sistema ad anello eterociclico comprendente almeno un atomo del Gruppo 5B o del Gruppo 6B (IUPAC), dove nessuno degli atomi di carbonio dell'anello è saturo; un sistema ad anello eterociclico com-

prendente almeno un atomo del Gruppo 5B o del Gruppo 6B dove nessuno degli atomi di carbonio dell'anello sia saturo, e una unità collegante, nonché le loro miscele, in cui detta unità diradicalica ripetitiva nella forma di una unità ripetitiva monomerica è capace di subire ossidazione reversibile o riduzione reversibile o entrambe, per formare una specie ionica stabile, e in cui detta unità collegante è un sistema coniugato o atomo o gruppo di atomi i quali conservano la sovrapposizione orbitale π col sistema ad anello eterociclico.

E' definito come unità diradicalica ripetitiva il più piccolo blocco di edificazione strutturale della catena polimerica principale, che abbia due posizioni non soddisfatte disponibili per legami. Questi sono utilizzati per propagare la catena principale. Le unità radicaliche ripetitive sono scelte dal gruppo costituito da un sistema ad anello eterociclico, un sistema ad anello eterociclico e una unità collegante, o relative miscele.

I sistemi ad anello eterociclico includono almeno un atomo del Gruppo 5B o 6B (Sistema IUPAC). Nessuno degli atomi di carbonio nel sistema ad anello eterociclico è saturo. Più specificamente, gli eteroatomi sono scelti dal gruppo costituito da N, P, As, Sb, e Bi, per gli atomi Gruppo 5B, e da O, S, Se, e Te per gli atomi del Gruppo 6B. N, O, S sono gli eteroatomi preferiti.

Gli eteroatomi sono distribuiti nel sistema ad anelli in modo tale che, quando il sistema ad anelli è costituito da anelli fusi, gli eteroatomi non occupano le posizioni di fusione degli anelli. Inoltre, quando viene scelto più di un eteroatomo per un sistema eterociclico singolo o fuso, in nessun caso due eteroatomi possono essere adiacenti fra loro a meno che gli eteroatomi siano ambedue azoto, nel qual caso sono ammessi non più di due atomi di azoto adiacenti.

E' definita come unità monomerica ripetitiva una unità diradicalica ripetitiva dove le posizioni non soddisfatte sono sostituite da atomi di azoto. L'unità monomerica ripetitiva deve essere capace di subire ossidazione reversibile o riduzione reversibile fino ad una specie ionica stabile. E' definita come specie ionica stabile una specie atomica o molecolare caricata, nella fase condensata, la quale mantenga la sua integrità chimica per tutto il corso del processo chimico che interessa.

E' definito come unità collegante qualsiasi atomo o gruppo di atomi il quale possa legare fra loro i sistemi ad anelli eterociclici in una catena polimerica senza negativamente influire sulla ossidazione reversibile o la riduzione reversibile del polimero. L'unità collegante deve essere coniugata o mantenere la sovrapposizione orbitale $\uparrow$ col sistema di anelli eterociclici.

I polimeri vergini trattabili possono essere resi elettroattivi assogettandoli a reazioni di ossidazione reversibile elettrochimica o di riduzione reversibile elettrochimica. Ciò si ottiene immergendo il polimero vergine in una adatta soluzione di elettrolita e usando il polimero come uno degli elettrodi di una cella elettrochimica. E' preferibile che la soluzione elettrolita rigonfi la matrice polimerica. Al passaggio di una corrente elettrica attraverso una tale cella, il polimero diventa o parzialmente o totalmente ridotto oppure ossidato (in dipendenza della direzione del flusso di corrente) e i droganti cationici o ionici compensatori di carica dall'elettrolita di supporto vengono incorporati nel polimero. Il risultante polimero elettroattivo è conduttivo e consiste di una catena polimerica principale caricata, incorporante droganti ionici compensatori di carica. Le cariche del polimero e i droganti ionici compensatori di carica si equilibrano in modo che il polimero elettroattivo risulta elettricamente neutro. Inoltre, l'ossidazione o la riduzione elettrochimica procede semplicemente per trasferimento di un elettrone. I cationi o anioni carica-compensatori vengono associati alla catena polimerica principale caricata, ma non reagiscono chimicamente con detta catena principale né la modificano.

Il polimero elettroattivo ha una conduttività la quale è maggiore della conduttività del polimero vergine. Preferi-

bilmente, la conduttività è di parecchi ordini di grandezza maggiore di quella del polimero vergine.

Il procedimento mediante il quale il polimero è reso elettroattivo può anche essere usato per immagazzinare carica quando il polimero è usato come un elettrodo di una batteria primaria o secondaria. La carica viene immagazzinata con la identica procedura descritta sopra, in cui il polimero vergine è sia ossidato, sia ridotto per formare una catena polimerica principale caricata con la quale si associano i droganti anionici o cationici compensatori di carica. In tal modo, i polimeri della presente invenzione possono formare l'uno e l'altro elettrodo di una batteria.

Il polimero è un catodo quando vengono scelti materiali anodici che hanno un potenziale di ossidoriduzione più negativo di quello del polimero, quali litio, sodio, e simili. Il polimero è un anodo quando vengono scelti materiali catodici i quali hanno un potenziale di ossidoriduzione meno negativo di quello del polimero, quali rame, polipirrol, e simili. La tensione della batteria è determinata dalla differenza fra i singoli potenziali di ossidoriduzione di elettrodo dei materiali elettrodici. Pertanto, preferibilmente l'anodo ha un potenziale di riduzione negativo e il catodo ha un potenziale di ossidazione positivo.

I polimeri che sono reversibilmente riducibili sono noti come polimeri tipo-n. Questi sono specialmente adatti per

l'uso come anodi. Un polimero organico elettroattivo tipo n secondo la presente invenzione si ottiene per riduzione elettrochimica del polimero vergine ad un polianione e incorporando in esso cationi neutralizzanti la carica.

I polimeri che sono reversibilmente ossidabili sono noti come polimeri tipo p. Questi sono specialmente adatti per l'uso come catodi. Un polimero organico elettroattivo tipo p è ottenuto ossidando elettrochimicamente il polimero vergine ad un policatione e incorporandovi anioni di neutralizzazione della carica.

I polimeri come elettrodi sono stabili nei loro stati elettroattivi o caricati, in quanto essi sono composti di unità ripetitive radicaliche le cui unità ripetitive monomeriche formano rispettivamente cationi e anioni stabili, con l'ossidazione o la riduzione elettrochimica. Ciò conferisce stabilità elettrica alla batteria che viene fabbricata da detti polimeri.

La densità di energia di una batteria fabbricata con questi polimeri come uno o l'altro elettrodo o entrambi gli elettrodi può essere calcolata dai pesi molecolari del polimero e dai potenziali di ossidoriduzione dell'unità ripetitiva elettrochimicamente attiva. Dai succitati polimeri si possono fabbricare batterie che forniscono energia le cui densità sono maggiori di 50 watt-ora/kg e preferibilmente maggiori di 100 watt-ora/kg.

Gli elettrodi possono essere strettamente spaziati e prodotti sotto forma di pellicole sottili, giacché i polimeri conservano la loro integrità strutturale e dimensionale durante i cicli di carica e scarica. Viceversa, i convenzionali elettrodi inorganici richiedono robusti supporti di elettrodo per fornire una superficie per la dissoluzione e la rideposizione del metallo di elettrodo attivo, e esigono più ampie spaziature fra gli elettrodi onde evitare cortocircuitamento della batteria per effetto della crescita irregolare o crescita dendritica dei materiali metallici degli elettrodi.

Gli elettrodi polimerici richiedono soltanto la quantità di soluzione elettrolita necessaria per far gonfiare i polimeri quanto basta perché si abbia una diffusione dei droganti ionici compensatori di carica, entro e fuori la matrice polimerica, sufficientemente elevata a garantire un ritmo di scarica ragionevole. Gli ioni di elettrolita possono essere presenti in gran parte nello stato solido come una sospensione in un volume minimo di una soluzione di elettrolita satura fra i due elettrodi.

Queste proprietà consentono di realizzare valori di densità di energia i quali superano quelli della maggior parte delle batterie prodotte con tecniche convenzionali.

Il fatto che con questi elettrodi di batteria polimerici non siano necessari supporti di elettrodo estremamente

robusti, né ampie spaziature fra gli elettrodi permette anche di aumentare l'area superficiale degli elettrodi in modo sostanziale, senza significativo aumento del peso totale della batteria. Ciò si può ottenere fabbricando la batteria da una serie di sottili elettrodi uniti assieme in forma laminare. Una batteria prodotta con una pluralità di sottili elettrodi nella forma a più strati presenta un elevato rapporto area superficiale/volume e può raggiungere densità di potenza sostanzialmente più elevate di quanto possibile con i materiali convenzionali per elettrodi di batteria. Tale caratteristica combinata alla possibilità di formare e sagomare i polimeri trattabili in qualsivoglia geometria di elettrodo desiderata, consente di progettare batterie dalle configurazioni estremamente originali e utili. Ad esempio, batterie quali quelle usate per fornire energia a veicoli elettrici, non richiedono di essere alloggiate in un grande spazio rettangolare nel bagagliaio, ma potrebbero essere stampate secondo forme complementari al profilo della carrozzeria del veicolo. Nel disegno allegato, la fig. 1 rappresenta una batteria incorporante un elettrodo in polimero elettroattivo. I polimeri elettroattivi trattabili, a sistema ad anelli eterociclici insaturi atti ad incorporare modificanti ionici della conduttività, e la modifica elettrochimica del polimero, sono descritti nella domanda di brevetto

U.S. N. di serie 442531, depositata il 17 novembre 1982 e completamente incorporata qui per riferimento. Detti

polimeri sono utili come materiali da elettrodo nelle batterie secondo la presente invenzione.

Le unità diradicali preferite formanti la detta catena polimerica principale lineare comprendono quelle sottocitate.

I polimeri a sistemi ad anelli a 6,6,6 elementi, fusi, adatti secondo l'invenzione sono prodotti con i diradicali di tiantreni, fenossatiine, fenossazina, N-alchilfenotiazina, diidrofenzina, dialchildiidrofenzina, dibenzodiossina, i loro derivati sostituiti e le relative miscele. I diradicali sono collegati attraverso gli anelli carbociclici esterni o un anello carbociclico e un azoto nell'anello centrale. Preferibilmente i diradicali sono interspersi con unità colleganti quali fenilene, vinilene, ditiofenilene e 2,5-(1,3,4-ossadiazole). Più specificamente, polimeri quali poli-2,5-fenossazina, poli-2,5-(3,7-dimetil)-fenossazina, poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina, poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-3,7-(fenossatiin-4,4'-ditiobifenilene), e poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene). Tali polimeri sono preferibilmente del tipo p, ossia, polimeri atti a subire ossidazione reversibile, e sono i materiali preferiti da usare come catodi ai fini della presente invenzione. Vedere ad esempio domande di brevetto U.S. n. di serie 442400 e

442393, ambedue depositate il 17/11/82 e completamente incorporate qui per riferimento.

Adatti polimeri a sistemi ad anelli a 5,6-elementi fusi sono prodotti con i diradicali di benzossazolo, benzotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo N-alchil-sostituito, i loro derivati sostituiti, e simili. Esempi particolari sono: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo, poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo, e poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo. I polimeri sono capaci di subire riduzione reversibile e in tal modo formano polimeri tipo n stabili. Questi polimeri sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione.

Polimeri particolarmente preferiti sono: poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo, e poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo. Tali polimeri sono in grado di subire una ossidazione reversibile e riduzione reversibile, cioè hanno caratteristiche tipo n e tipo p. Detti polimeri sono specialmente preferiti per l'uso sia come materiali anodici (ossia, quando detto polimero è del tipo n), sia come materiali catodici (cioè, quando detto polimero è del tipo p) secondo la presente invenzione. Altri polimeri preferiti sono: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo, poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-(bibenzotiazolo), e poli-2,2'-(N-

metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo. Questi polimeri sono atti a subire una ossidazione reversibile e formano perciò un polimero tipo p stabile. Sono polimeri preferiti da usare come materiali catodici secondo l'invenzione. Vedere ad esempio domanda di brevetto U.S. N° 442392, depositata il 17/11/82, riportata in completo qui a titolo di riferimento.

Polimeri adatti a sistemi ad anelli a 5,6,5 elementi sono prodotti con i diradicali di 1,7-dialchil-benzo(1,2-d:4,5-d') diimidazoli, quali 1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisselenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f) benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazoli, quali 1,8-dimetil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; i loro derivati sostituiti; e le relative miscele. Ad esempio, poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo, poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo, poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo, e poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo sono preferibili. I polimeri preferiti presentano proprietà tipo n. Ad esempio, vedere domanda di brevetto U.S. N° 442.394 depositata il 17 Novembre 1982 e interamente riportata qui come riferimento.

I polimeri adatti a sistemi ad anelli eterociclici mono-

- 17 -

ciclici comprendono diradicali ricorrenti dei triazoli, eterodiazoli, quale tiadiazolo, ossadiazolo, e simili, e eteroazoli quale ossazolo e tiazolo, tutti i detti sistemi eterociclici monociclici incorporando 1,4-fenilene come unità collegante. Facoltativamente questi sistemi possono incorporare altre unità colleganti preferite.

Polimeri adatti sono: poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo, poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo), poli-4,4'-N-metilamminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo), poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenile-1,3,4-triazolo, e poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina)

I polimeri preferiti presentano caratteristiche tipo n.

Sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione. Vedere ad esempio domande di brevetto U.S.

442396; 442397; 442398; e 442399 depositate il 17/11/82 e

qui completamente riportate come riferimento. Nel caso dei

sistemi monociclici, rientrano nell'ambito dell'invenzione

solo quei composti le cui corrispondenti unità monomeriche

ripetitive sono atte a subire una riduzione reversibile

o una ossidazione reversibile verso una specie ionica sta-

bile. Ovviamente, qualunque dei succitati sistemi eterocicli-

ci singoli o fusi possono essere sostituiti con uno o più

sostituenti a condizione che gli atomi di carbonio degli

anelli rimangano insaturi.

Ad esempio, polimeri adatti sono composti di unità diradicali ricorrenti di sistemi ad anelli eterociclici, contenenti azoto, a 6,6 elementi, fusi. Gli anelli fusi contengono da 1 a 6 atomi di azoto e preferibilmente 1-4 atomi di azoto. Gli atomi di azoto sono distribuiti fra gli anelli fusi con 2 o meno atomi di azoto legati sequenzialmente in un anello e nessuno degli atomi di azoto che occupi le posizioni di fusione dell'anello. Questi polimeri presentano caratteristiche tipo n e sono da preferire per l'uso come materiali anodici della presente invenzione.

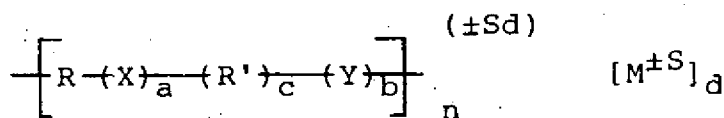
Polimeri adatti sono descritti nelle precedenti domande di brevetto dello stesso Richiedente, N. 264915, depositata il 18/5/81, N. 304410, depositata il 21/9/81 e N.370231, depositata il 22/4/82. Tutti gli insegnamenti e tutte le descrizioni di dette domande sono da intendersi completamente e a tutti fini riportate qui a titolo di riferimento.

Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, ad un solo atomo di azoto sono rappresentati da qualsiasi dei diradicali della chinolina e isochinolina. I polimeri chinolinici preferiti presentano una conduttività tipo n. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a due atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali della cinnolina; chinazolina; chinosalina; 2-fenilchinossalina; ftalazina; 1,5-naftiridina; 1,6-naftiridina; 1,7-naftiridina; 1,8-naftiridina; 2,6-

naftiridina; copirina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a tre atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali di 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina; pirido(4,3-d)pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido(2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)pirazina; pirido(2,3-d)piridazina; pirido(3,4-d)piridazina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, con quattro atomi di azoto, sono qualunque dei diradicali di piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina; pteridina; pirimido(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-d)pirimidina; pirazino(2,3-b)pirazina; pirazino(2,3-d)piridazina; piridazino(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-c)piridazina; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido(3,2-d)-astriazina; pirido(2,3-e)-as-triazina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a cinque atomi di azoto sono qualsiasi dei diradicali di pirimido(4,5-e)-as-triazina; pirimido(5,4-d)-as-triazina; e simili. Adatti esempi di sistemi ad anelli fusi, a sei atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali di as-triazino(6,5-d)-as-triazina; e simili. Come precedentemente citato, i sistemi ad anelli con azoto, fusi, sono noti e descritti in "The Ring Index", 2ª edizione e supplementi I, II e III, Patterson et al., American Chemical Society. Tali polimeri sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione. Le molecole sono sintetizzate in polimeri con metodi noti

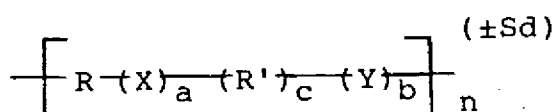
nel settore, quali il trattamento con ZnCl_2 o FeCl_3 e un alchilioduro, o per diclorurazione seguita da reazione con molecole opportunamente disostituite quali: solfuro disodico, sale disodico o glicole etilenico, e simili. I diradicali possono essere modificati con sostituenti quali i gruppi che donano o tolgono elettroni, secondo metodi noti nel campo, i quali modificano le proprietà del polimero. I diradicali possono anche essere separati da una o più unità colleganti, fra le quali sono preferiti il fenilene, bifenilene, vinilene, e $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\text{N}}-\text{Ar}-$ dove Ar è fenilene o bifenilene e R_2 è alchil C_1-C_4 inferiore, Polimeri adatti nei quali gli atomi di azoto dei diradicali sono nella forma ionica comprendono N-alchil-chinolinio e simili per i succitati composti.

I polimeri elettroattivi dell'invenzione hanno la seguente formula:



dove a è 0 o 1; b è 0 o 1, c è 0 o 1; n è un numero intero fra 1 e 20.000; d è un numero intero fra 1 e 40.000; S è un numero intero 1, 2 o 3; R è un sistema ad anelli diradicali eterociclici non sostituiti o sostituiti; R' è un

identico sistema ad anelli diradicalici oppure è uno differente da R; X è una unità collegante costituita da un singolo atomo, o da un gruppo di atomi; Y è una unità collegante la quale è identica a, o differente da X; e M è un atomo o gruppo di atomi agente come uno ione compensatore di carica, la cui carica elettrica è opposta alla carica esibita dalla ricorrente unità ripetitiva:



Le unità ripetitive formano il polianione o policatione del polimero elettroattivo.

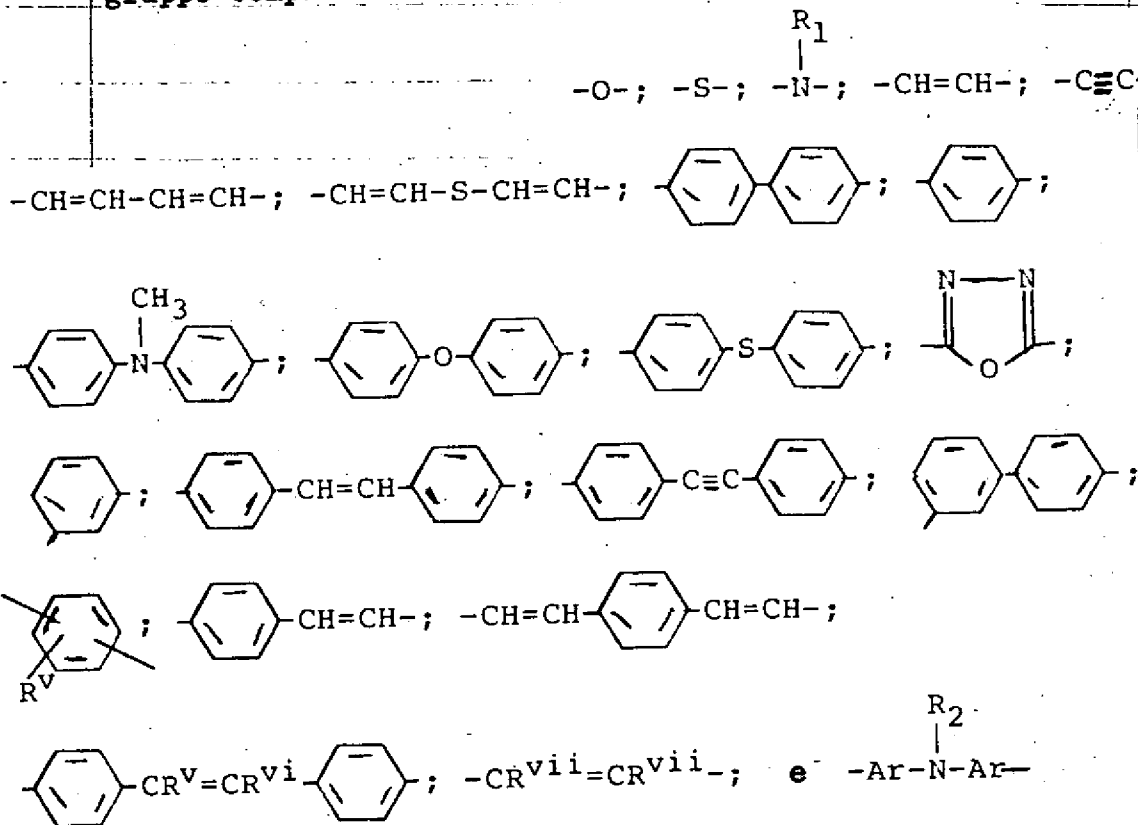
Il gruppo diradicalico R è un sistema eterociclico sostituito o non sostituito come precedentemente indicato.

Ad esempio, sono preferiti chinolina, isochinolina, derivati sostituiti o relative miscele. I polimeri chinolinici preferiti hanno i diradicali collegati alle posizioni 2,6 e 3,6. E' preferita la sostituzione nella posizione 4, quale poli-2,6-(4-fenilchinolina). Un altro polimero preferito si compone di unità chinossaliniche, chinossalina sostituita, o relative miscele.

Facoltativamente, i diradicali possono essere separati da una o più unità colleganti X o Y le quali siano un atomo o gruppo di atomi capace di legare i diradicali nel-

la catena polimerica.

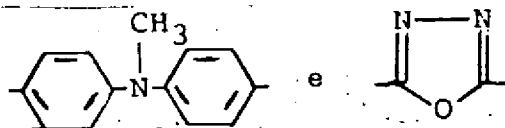
Altre unità colleganti X e Y possono essere scelte dal gruppo comprendente



dove R_1 è C_1-C_6 alchile inferiore, arile, e cicloalchile, e R^{V} , R^{VI} e R^{VII} sono H o metile, metossi, alogeno e relative miscele; R_2 è alchile inferiore C_1-C_4 e fenile P-sostituito; e Ar è fenilene o bifenilene.

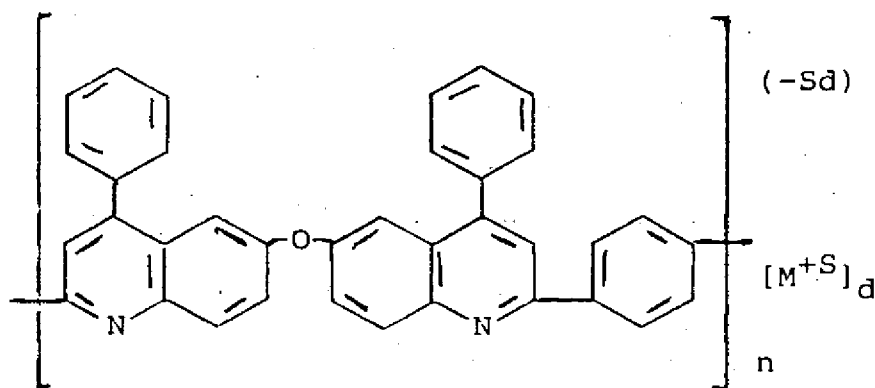
Altre unità colleganti adatte sono descritte sopra e nelle domande di brevetto precedentemente citate. Preferibilmente, le unità colleganti sono fenilene, -O-, -S-, bife-

nilene, $-\text{CH}=\text{CH}-$, e $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{Ar}-$ quale

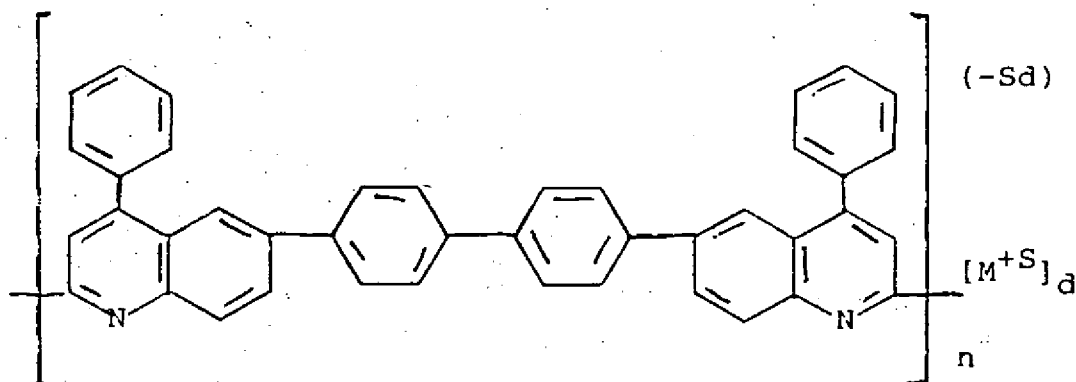


Le seguenti strutture rappresentano polimeri elettroattivi preferiti tipo n che sono unità colleganti sostituite e/o incorporate. Sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione.

Un polimero preferito ha la formula



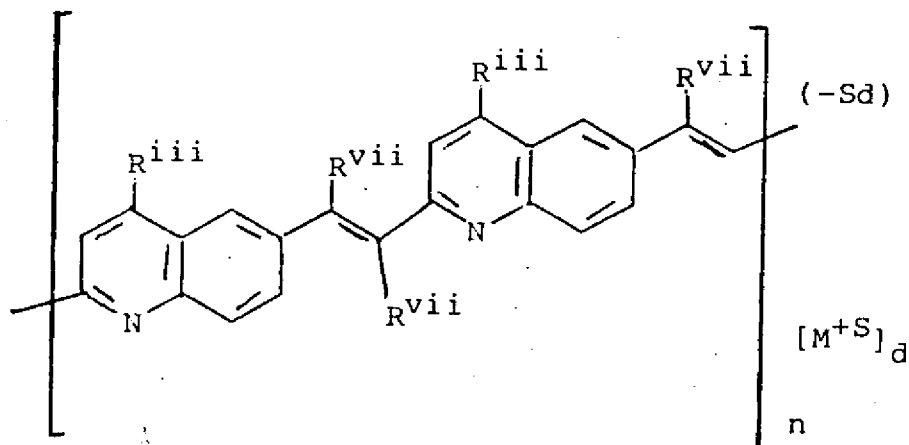
Un altro polimero preferito ha la formula :



$$\left[\text{Quinoline-2,8-diyl} - \text{Quinoline-2,8-diyl} - \text{1,4-phenylene} - \text{1,4-phenylene} \right]_n \quad \begin{matrix} (-Sd) \\ [M^+S]_d \end{matrix}$$
$$\left[\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-N-C}_6\text{H}_4\text{-N-CH}_3 \text{---} \text{C}_6\text{H}_4\text{---Z---C}_6\text{H}_4 \right]_n \quad \left(\text{---Sd} \right) \quad \left[\text{M}^+\text{S} \right]_d$$

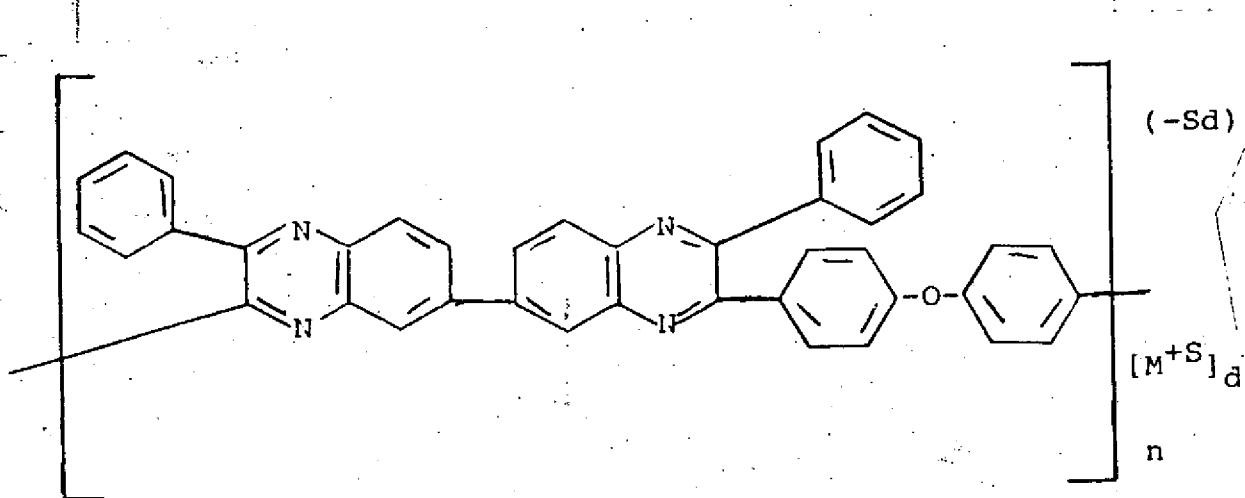
4^a posizione, -e R^{vii} è metile o H; il polimero ha la

formula :



Ancora un altro polimero preferito si ha quando R^{iii} è fenile e R^{vii} è H.

Un polimero preferito di poli(fenilchinossalina) ha la formula:



- 26 -

La descrizione della batteria sarà compresa più chiaramente con riferimento alla fig. 1, che rappresenta una batteria primaria o secondaria 10. Tale batteria 10 presenta un involucro 12 che contiene l'anodo 14 e il catodo 16 separati da un setto separatore 18. La batteria viene caricata riducendo l'anodo e ossidando il catodo mentre gli elettrodi 14 e 16 sono immersi in un elettrolita di supporto disciolto in un solvente. L'elettrolita di supporto implica un sale o altra coppia catione-anione, disciolti in un solvente adatto. L'elettrolito di supporto e il solvente sono rappresentati dall'elettrolita 20. Dei fili 24 e 22 si collegano all'anodo 14 e rispettivamente al catodo 16 per la carica e la scarica della batteria 10.

Quando gli elettrodi 14 o 16 sono prodotti da polimeri, la produzione degli elettrodi stessi avviene sopra o in contatto con un collettore di corrente, non illustrato, quale un filo o foglia di platino, o altro materiale conduttivo a bassa resistenza adatto che non reagisca dannosamente col polimero. Sono adatti materiali quali feltro al carbone, grafite, carbone vetroso, platino, oro, nickel, e simili. Preferibilmente, il collettore di corrente ha una conduttività di circa $100 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o superiore.

I polimeri a sistema ad anelli eterociclici possono essere usati sia come anodo 14, sia come catodo 16. Preferibilmente, vengono usati polimeri tipo n come anodi e po-

- 27 -

limeri tipo p come catodi. Ad esempio, se l'anodo 14 comprende un polimero quale la poli-2,6-chinolina o poli-2,6-(4-fenilchinolina), entrambi essendo polimeri conduttivi tipo n nelle loro forme elettroattive, il catodo 16 comprende polimeri quali: poli-2,5-(fenossazina, poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-2,2-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, e simili, essendo questi polimeri tutti del tipo p nelle loro forme elettroattive.

Alternativamente, le batterie secondo l'invenzione possono comprendere polimeri eterociclici tipo p come catodi e metalli alcalini come litio, sodio e simili, come anodo.

Altri materiali i cui potenziali di ossidoriduzione siano più negativi di quelli dei polimeri tipo p scelti per servire da catodi, possono essere usati come anodi e rientrano pertanto anch'essi nell'ambito della presente invenzione.

Un'altra forma di esecuzione preferita dell'invenzione comprende l'uso di polimeri eterociclici tipo n come anodi, e di materiali i cui potenziali ossidoriduttivi sono più positivi di quelli di detti polimeri eterociclici tipo n, come catodi. In tal modo, materiali come Ag, Fe, o altri materiali polimerici come il poliacetilene o il polipirrolo, possono essere utilizzati come catodi.

Un'altra soluzione preferita dell'invenzione riguarda l'uso di polimeri eterociclici tipo n come catodi e di materiali con potenziale di ossidoriduzione più negativo

di quello di detti polimeri eterocicli tipo n, come anodi. Pertanto, la poli-2,6-(4-fenilchinolina) o il poli-2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio possono essere i catodi, e i metalli alcalini quali litio, e sodio, e simili, possono essere gli anodi.

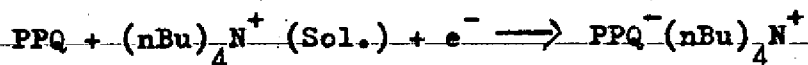
Quando l'anodo 14 è preferibilmente prodotto da polimeri tipo n, quali poli-2,6-chinolina, poli-2,6-(4-fenilchinolina), polichinossalina, i loro derivati sostituiti, e simili, elencati nella domanda di brevetto U.S. serie 370231, detto anodo viene caricato riducendo elettrochimicamente, ossia caricando negativamente, la polichinolina in presenza di cationi elettrolitici di supporto disciolti in un solvente. I cationi si associano al polimero caricato.

Analogamente, quando il catodo 16 è prodotto da polimeri tipo p, come poli-2,5-fenossazina, poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, i loro derivati sostituiti, e simili, elencati nelle domande di brevetto U.S. N. 442400, 442393 e 442392, detto catodo viene caricato ossidando elettrochimicamente, cioè caricando positivamente, detti polimeri in presenza di anioni come elettrolita di supporto, disciolti in un solvente. Gli anioni si associano col polimero caricato.

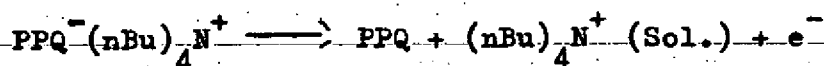
Gli adatti cationi elettrolitici vengono scelti da cationi quali Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$,

e $(C_4H_9)_4N^+$, e simili, come descritto nella domanda di brevetto US 304410. Il catione può essere un qualunque catione il cui sale possa essere disciolto nel solvente e non reagisca dannosamente con i materiali elettrodici. Adatti anioni elettrolitici possono essere: F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , BF_4^- , NO_3^- , PF_6^- , AsF_6^- , e simili. Possono essere usate miscele dei sali.

Ad esempio, la carica di una batteria contenente una polichinolina (PPQ) come anodo, con la parte cationica di un elettrolita, quale tetrabuttilammonio-tetrafluoroborato, $((nBu)_4N^+)$, disciolta in un solvente come l'acetonitrile, (Sol.), può essere illustrata dalla seguente reazione:



Durante la scarica della batteria, la reazione anodica si può illustrare come segue:

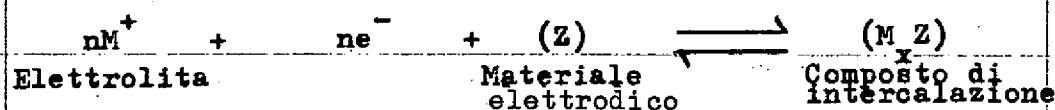


In questo esempio, il catodo 16 può essere qualunque materiale che possa essere ossidato durante la carica della batteria e non reagisca dannosamente con l'anodo.

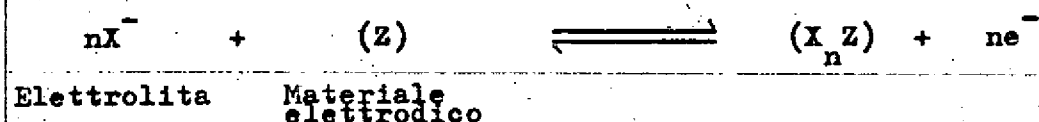
Adatti esempi di materiali catodici comprendono argento rivestito con un alogenuro di argento come AgBr, AgCl, o AgI; polimeri come poliacetilene, polipirrolo, solfuro di polifenilene, polifenilene, o poli-1,6-eptadiene; altri polimeri eterociclici tipo p; oppure un composto di intercalazione avente un potenziale ossidoriduttivo che sia più

- 30 -

positivo di quello dell'anodo. E' definito come elettrodo di intercalazione un materiale elettrodico avente una struttura ospitante reticolare, (Z), la quale partecipa ad una reazione elettrochimica attraverso un meccanismo di intercalazione, dando un composto di intercalazione:



oppure



$Li_x TiS_2$ è un esempio di un adatto materiale catodico agente da composto di intercalazione. Detto $Li_x TiS_2$ ha un dichiarato potenziale di ossidoriduzione di circa -0,8 volt.

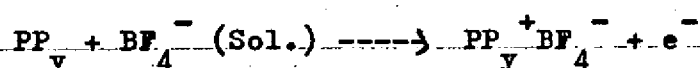
Ulteriori esempi di composti di intercalazione sono i calcogenuri del gruppo IV-B quali TiS_2 , $TiSe_2$; metalli del gruppo V-B come V_2S_5 , $V_2Se_{4,5}$, $(NH_4)_3VS_4$; metalli del gruppo VI-B come $(NH_4)_2MoSe_2$; e metalli del gruppo VIII quali FeS , FeS_2 , CoS , CoS_2 , NiS , NiS_2 ; e simili.

Il catodo a sua volta può essere una forma sale del polimero o una forma N-alchilata del polimero, quale: poli-2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio, con un anione.

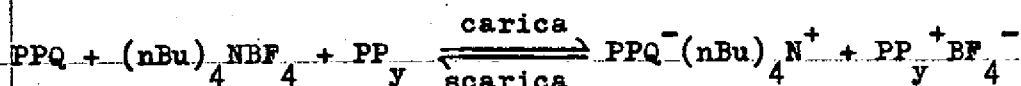
Ioni adatti sono: Cl^- , Br^- , F^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , NO_3^- , e simili.

Secondo una soluzione preferita, il catodo può essere un materiale polipirrolo, PP_y , come suggerito da A.F. Diaz,

J.C.S.Chem. Com., 1979, pagg. 635-636, cui si rimanda col presente riferimento. Il più preferibilmente, i catodi sono rappresentati da qualsiasi dei polimeri eterociclici tipo p precedentemente citati. Se il catodo è polipirrolo (PP_y) con un solvente per l'elettrolita costituito da acetone nitrile e con l'elettrolita di supporto costituito da tetrabuttilammonio-tetrafluoroborato ivi disciolto, la carica del PP_y nella batteria è illustrata come segue :



La reazione complessiva carica e scarica della batteria secondaria è illustrata come segue :



Per le soluzioni precedentemente illustrate della batteria,

il setto separatore 18 deve solo impedire che si creino

corto circuiti fra l'anodo e il catodo. Un esempio appropriato

sarebbe una griglia di nylon a maglia fine. Secondo l'in-

venzione può essere usato qualsiasi separatore, a condi-

zione che esso sia un isolatore elettrico e non sia solubi-

le nella soluzione di elettrolita, e non impedisca il li-

bero passaggio di ioni. Un altro esempio sarebbe una gri-

glia di teflon. Alternativamente, occorre che il setto se-

paratore sia una membrana iono-selettiva, qualora venga

scelto un elettrolita di supporto o contro-elettrodo che

reagisce chimicamente con l'elettrodo polimerico. La sepa-

razione iono-selettiva verrebbe a dividere la batteria 10

in un compartimento anodico e un compartimento catodico. Ad esempio, è necessario un setto separatore iono-selettivo quando l'anodo è PPQ e il catodo è Ag, Fe, Cu, Zn, Ni, Pd, Sn, o altro metallo che potrebbe 'placcarsi' sull'anodo.

La parte solvente dell'elettrolita 20 può comprendere qualsiasi liquido che discioglie l'elettrolita di supporto portandolo nella sua forma ionica. Solventi adatti possono essere rappresentati da qualunque materiale che non dissolva l'elettrodo, l'involucro, o il setto separatore, quale acetonitrile, carbonato di propilene, tetraidrofurano, propionitrile, butirronitrile, fenil-acetonitrile, dimetilformamide, dimetossietano, dimetilsolfossido, piridina, o loro miscele, e simili. E' appropriato l'uso di qualsiasi agente gelificante noto nel settore, atto ad accrescere la viscosità dell'elettrolita di supporto senza inibire la dissociazione dell'elettrolita stesso o il movimento di ioni attraverso di esso: ad esempio, amido, gomma guarica, e simili.

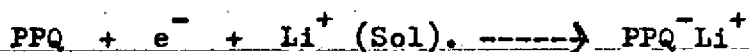
La tensione in uscita dalla batteria è determinata dalla differenza fra potenziale di ossidoriduzione del materiale anodico e potenziale di ossidoriduzione del materiale catodico. Ad esempio, la poli-2,6-(4-fenilchinolina) riduce con un potenziale di circa -2 volt rispetto allo standard Elettrodo Calomel (SCE), ossia, un potenziale

ossidoriduttivo di circa $-2,0$ volt. Il polipirrolo ossida con un potenziale di circa 0 volt, rispetto a SCE. Se viene costruita una batteria mono-pila usando tali due polimeri come anodo e rispettivamente come catodo, con una griglia a maglie di nylon come setto separatore fra gli elettrodi, e una soluzione elettrolitica di tetraetilammonio-tetrafluoroborato disciolto in acetonitrile, allora la tensione in uscita della risultante cella è pari a circa 2 volt., paragonabile alla tensione di una batteria ad una pila al piombo (piombo/ossido di piombo, acido solforico come elettrolita). Il collegamento in serie di 6 pile della batteria fornirebbe un sistema standard 12 volt quale quello usato negli autoveicoli e simili. Qualsiasi numero di pile potrebbero essere collegate in parallelo per dare la necessaria e desiderata corrente in uscita.

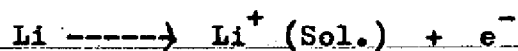
In una soluzione alternativa dell'invenzione, il polimero è accoppiato ad un materiale elettrodico avente un potenziale di ossidoriduzione più negativo di quello del polimero. In questo tipo di batteria, il polimero funziona da catodo. Materiali adatti con potenziali ossidoriduttivi più negativi, che possono funzionare da anodo sono i metalli come Li , Na , K , Rb , Cs , o una relativa lega. L'anodo può anche essere un composto di intercalazione avente un potenziale ossidoriduttivo più negativo di quello del catodo polimerico, quale LiWO_x . Quest'ultimo ha un poten-

ziale di ossidoriduzione di circa -2,5 volt.

Ad esempio, si può produrre una batteria con un catodo PPQ e un anodo Li. Durante la scarica della batteria, il catodo PPQ viene ridotto, ossia negativamente caricato, e drogato con la parte cationica di un sale elettrolita contenente litio, quale il perclorato di litio, disciolto in carbonato di propilene. L'anodo litio viene ossidato elettrochimicamente. Il catodo può essere ossidato elettrochimicamente, ossia caricato positivamente, e drogato con la parte anionica di un sale elettrolita contenente litio, come il perclorato di litio, disciolto in carbonato di propilene. Durante la scarica, la reazione catodica può essere illustrata come segue:



La reazione anodica può essere rappresentata come segue:



La reazione complessiva si può illustrare come segue :



L'uso dei polimeri eterociclici precedentemente citati per la costruzione dell'anodo e/o catodo, rappresenta un perfezionamento significativo, per quanto riguarda la stabilità elettrochimica della risultante batteria, nei confronti di ciò che si è realizzato col poliacetilene e altri materiali polimerici conduttivi annunciati finora. La caratteristica distintiva dei polimeri secondo l'invenzione

che apporta tale perfezionamento è il fatto che detti polimeri si compongono di unità radicaliche ripetitive, le cui corrispondenti unità monomeriche ripetitive formano cationi o,rispettivamente,anioni stabili, con la ossidazione o la riduzione elettrochimica reversibile. Grazie alla stabilità elettrochimica, la batteria secondo l'invenzione può subire ripetute scariche a fondo. Inoltre, la batteria secondo l'invenzione fornisce un alto ritmo di scarica corrispondente ad una densità di potenza di punta di circa 12kw/lb (12Kw/0,4536Kg).

In aggiunta, la intensità di scarica e carica è quasi del 100%. Con 60 cicli di carica e scarica a fondo, la batteria dell'invenzione non presenta cambiamenti rilevabili nelle sue caratteristiche.

La batteria non è limitata al tipo di costruzione illustrato in figura. Detta batteria può essere prodotta in forma cilindrica, in cui strati alternati di anodo polichinolinico, un setto separatore incorporante un elettrolita, e un catodo quale un poli-2,2'-(m-fenilene)-bibenzosazolo, vengono arrotolati in una configurazione a spirale -guardando in sezione trasversale- e sono tubolari nel senso della lunghezza. Potrà essere usato un qualunque numero di strati alternati di materiale anodico e materiale catodico, separati da un setto separatore, in modo da aumentare la capacità di immagazzinamento carica

- 36 -

e l'uscita in potenza della batteria.

In appoggio alla descrizione riportata sopra, relativa agli elettroliti, alla batteria e ai suoi metodi di fabbricazione, vengono forniti i seguenti esempi illustrativi e non limitativi dell'ambito dell'invenzione. Sono previste -nell'ambito stesso- tutte quelle modifiche di ovvia concezione per chi abbia una consueta esperienza in questo settore.

Esempio 1

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetrabutylammonio-bromuro, acetonitrile/bromuro di argento/argento, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) serviva da materiale anodico e l'argento/bromuro di argento, da materiale catodico. Uno spezzone di 10 cm di filo di argento venne anodizzato in una soluzione in acetonitrile di Bu_4NBr , passando circa 20 coulomb di carica per formare uno strato di AgBr. Un filo di platino venne rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di meta-cresolo/ P_2O_5 , del polimero, seguita da una neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. La pellicola risultante aveva uno spessore di pochi micron. I due elettrodi vennero immersi in una soluzione ad un molar di Bu_4NBr in acetonitrile e predisposti in modo da non toccarsi. La pila è stata caricata collegando gli

elettrodi ad una pila a secco da 2,7 volt per alcuni minuti.

La batteria risultante ha esibito una tensione a vuoto di 0,75 volt e una corrente di cortocircuito di 340 microampere, corrispondente ad una densità di corrente di 3,5 milliampere per centimetro quadrato.

Esempio 2

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/polipirrolo/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servita come materiale anodico e il polipirrolo come materiale catodico. E' stata elettrodepositata una pellicola di polipirrolo su di una foglia di platino dell'area di 10 cmq costituente un primo elettrodo, seguendo le procedure di A. F. Diaz, pubblicate in "J.C.S. Chem. Com.", 1979, pagg. 635-636, cui si rimanda col presente riferimento. Su di un secondo elettrodo in foglia di platino, è stata colata una pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina), in maniera uguale a quanto descritto nell'Esempio 1. Tali due elettrodi sono stati immersi in una soluzione a 0,5 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. Gli elettrodi sono stati separati con una rete di nylon. La pila è stata caricata con una pila a secco da 2,7 volt entro un periodo di alcuni minuti. La risultante batteria ha presentato una tensione a vuoto di 2 volt e una corrente di cortocircuito di 250 milliampere, corrispondente ad una densità di cor-

rente di circa 12 milliampere per cm quadrato. La batteria scaricata venne ricaricata collegandola ad una pila a secco esterna da 2,7 volt per un periodo di pochi minuti.

Oltre 100 cicli di carica-scarica sono stati realizzati in questo modo senza alcun cambiamento nella tensione a vuoto, nella corrente di cortocircuito o nella capacità della batteria.

Esempio 3

E' stata prodotta una batteria al litio/perclorato di litio, carbonato di propilene/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) ha servito da materiale catodico e il litio da materiale anodico.

L'anodo al litio è stato preparato elettrodepositando un rivestimento fresco di litio su di un elettrodo in foglia di platino misurante 20 cmq, da una soluzione di LiClO_4 in carbonato di propilene, passando un totale di -58 coulomb di carica. Un analogo elettrodo in foglia di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) come all'Esempio 1. La batteria è stata assemblata immergendo i due elettrodi faccia contro faccia in una soluzione di LiClO_4 in carbonato di propilene e separandoli con uno schermo in rete di nylon per evitare cortocircuiti. La tensione a vuoto della batteria era 2,37 volt con una corrente di cortocircuito di 95 milliampere corrispondente ad una densità di corrente

di 5 milliampere/cm². La batteria scaricata è stata ricaricata collegandola per circa un minuto ad una pila a secco esterna da 2,7 volt. I successivi cicli di carica-scarica si sono svolti con risultati analoghi, ma dai quali si è rilevata una graduale riduzione della capacità della batteria.

Esempio 4

E' stata prodotta una batteria al carbonio/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/carbonio, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) ha servito da materiale anodico attivo e la poli-2,5-fenossazina da materiale catodico attivo. Un blocco di carbonio vetroso reticolato venne rivestito di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione in una soluzione del polimero in 5% metacresolo/ P_2O_5 , seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo blocco di carbonio vetroso reticolato è stato rivestito col polimero fenossazina per ossidazione elettrochimica di una soluzione in THF del polimero, che ha dato una pellicola di poli-2,5-fenossazina elettrodepositata e ossidata. L'elettrodo è stato poi risciacquato con THF (tetraidrofurano) e asciugato in atmosfera inerte. Quindi l'elettrodo è stato immerso in una soluzione di 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile, e ridotto elettrochimicamente, dando un elettrodo di carbonio

- 40 -

vetroso neutralizzato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina neutra. I due elettrodi anodo e catodo di carbonio rivestito sono stati immersi in una soluzione a 0,5 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile, e separati con una sottile reticella di nylon. La batteria è stata caricata con due pile a secco da 1,5 volt, ottenendosi una tensione a vuoto di 3,0 volt a piena carica. La scarica di cortocircuito di questa pila ha presentato un plateau -o livello massimo- di corrente di circa 125milliampere per la maggior parte della scarica, cui ha fatto seguito una precipitosa caduta di corrente in vicinanza della scarica completa. La pila poi è stata ricaricata con le pile a secco, dando una tensione a vuoto di 3,0 volt e una identica risposta alla scarica di cortocircuito. Ripetuti cicli di carica/scarica non hanno dato a vedere alcun cambiamento in questa curva della scarica di cortocircuito, nella capacità della pila o nella tensione di cortocircuito. La presente batteria ha fornito un rendimento in coulomb maggiore del 95% (ossia, più del 95% della carica iniettata è stata recuperata durante la scarica).

Esempio 5

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli(2,6-(N-metile-4-fenil)chinolinio)/platino

in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servita come materiale anodico attivo e il poli-(2,6-(N-metil-4-fenil)chinolinio) è servito come materiale catodico attivo. Due fili di platino sono stati rivestiti con la poli-2,6-(4-fenilchinolina) come descritto all'Esempio 1. Uno di questi fili è stato trattato con dimetilsolfato bollente per 10 minuti per quaternizzare l'azoto, ottenendosi un filo di platino rivestito con una pellicola del polimero chinolinio. L'anodo e il catodo in filo rivestito sono stati entrambi immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. Il filo rivestito di poli-2,6-(4-fenilchinolina) è stato collegato ad un potenziostato a tre elettrodi e ridotto a -1,8 volt rispetto a SCE, con l'aiuto di un elettrodo ausiliario di platino. Gli elettrodi di riferimento e ausiliario sono stati rimossi dalla soluzione in modo che rimanessero solo i due fili rivestiti di polimero. La batteria caricata così assemblata ha dato una tensione a vuoto di 1,0 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito, e successivamente ricaricata con una pila a secco da 1,2 volt. La batteria venne caricata e scaricata in questo modo più volte, dando una tensione a vuoto di 1,0 volt ogni volta. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato dell'80%. Entro i limiti dell'errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 100% della sua capacità iniziale.

Esempio 6

Venne prodotta una batteria implicante l'impiego di platino/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/platino, in cui il poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo è servito come materiale di anodo attivo, e la poli-2,5-fenossazina è servita come materiale di catodo attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo immergendo il filo in una soluzione del polimero in acido metanosolfonico -5%, e facendo seguire la neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un quadratino di platino di 1 cmq venne rivestito con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina ossidando elettrochimicamente una soluzione in tetraidrofurano del polimero e ottenendo una pellicola ossidata elettrodepositata. Tale elettrodo venne risciacquato in tetraidrofurano ed essiccato in un'atmosfera inerte. L'elettrodo poi è stato immerso in una soluzione di 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile e ridotto elettrochimicamente, dando una laminetta di platino rivestita con una pellicola neutra di poli-2,5-fenossazina. Il filo rivestito di polimero bibenzossazolo costituente l'anodo e il catodo formato dalla laminetta di platino rivestita di polimero fenossazina, sono stati immersi entrambi in una soluzione di 0,1 mole di tetraetilammonio-

tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante venne caricata con una pila a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,0 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata e scaricata in questo modo diverse volte, dando ogni volta una tensione a vuoto di 3,0 volt. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato dell'80%. Entro i limiti dell'errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 100% della sua capacità iniziale.

Esempio 7

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo/tetraetilammonietetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/platino, in cui il polimero benzbisossazolo è servito da materiale anodico attivo, e il polimero fenossazina, da materiale catodico attivo. Un filo di platino venne rivestito con una sottile pellicola del polimero benzbisossazolo immergendo il filo in una soluzione al 5% di acido metansolfonico del polimero e facendo seguire la neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Una laminetta di platino da 1 cmq venne rivestita con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina ossidando elettrochimicamente una soluzione del polimero in tetra-idrofurano, ottenendosi in tal modo una pellicola elettro-

depositata ossidata. Tale elettrodo è stato poi risciacquato in tetraidrofurano ed essiccato in un'atmosfera inerte. L'elettrodo venne poi immerso in una soluzione di 0,1 mole tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile, e ridotto elettrochimicamente, dando una laminetta di platino rivestita con una pellicola neutra di poli-2,5-fenossazina. Il filo anodico rivestito di polimero benzobisossazolo e la laminetta di platino catodico rivestito di polimero fenossazina vennero ambedue immersi in una soluzione di 0,1 mole tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha dato una tensione a vuoto di 3,1 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata e scaricata in questo modo parecchie volte, dando ogni volta una tensione a vuoto di 3,1 volt. Entro limiti d'errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 65% della sua capacità iniziale.

Esempio 8

E' stata prodotta una batteria implicante l'uso di platino/poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bis tiazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/platino, in cui il polimero benzobistiazolo ha servito da materiale anodico attivo, e il polimero fenossazina, da materiale catodico attivo. Un filo di

platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero benzobistiazolo per immersione del filo in una soluzione al 5% di acido metanosolfonico del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/tri-etilammina. Una laminetta da 1 cmq di platino è stata rivestita con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina ossidando elettrochimicamente una soluzione del polimero in tetraidrofurano, il che ha permesso di ottenere una pellicola elettrodepositata ossidata. Tale elettrodo è stato poi risciacquato in tetraidrofurano ed essiccato in un'atmosfera inerte. Quindi l'elettrodo è stato immerso in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile e ridotto elettrochimicamente, ottenendosi una laminetta di platino rivestita con una pellicola neutra di polifenossazina. L'anodo in filo rivestito di polimero benzobistiazolo e il catodo formato dalla laminetta di platino rivestita di polimero fenossazina sono stati entrambi immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante venne caricata con un elemento a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,4 volt. La pila poi venne scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata e scaricata in questo modo più volte e ogni volta ha dato una tensione a vuoto di 3,4 volt. Entro limiti di

- 46 -

errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 97% della sua capacità iniziale.

Esempio 9

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/platino, in cui il poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) ha servito come materiale anodico attivo, e la poli-2,5-fenossazina, come materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) immergendo il filo in una soluzione acido solforico al 5% del polimero, e facendo seguire una neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Una laminetta di platino da 1 cmq è stata rivestita con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina ossidando elettrochimicamente una soluzione del polimero in tetraidrofurano, il che ha dato una pellicola elettrodepositata ossidata. Questo elettrodo è stato poi risciacquato in tetraidrofurano ed essiccato in atmosfera inerte. Poi l'elettrodo è stato immerso in una soluzione a 0,1 mole tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile e ridotto elettrochimicamente, ottenendosi in tal modo una laminetta di platino rivestita con una pellicola neutra di poli-2,5-fenossazina. L'anodo formato dal filo rivestito di polimero ossadiazolo e il catodo formato dalla laminetta di

platino rivestita del polimero fenossazina sono stati entrambi immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con un elemento a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha esibito una tensione a vuoto di 3,4 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria ricaricata e scaricata in questo modo più volte, ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,4 volt. Entro i limiti dell'errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 99% della sua capacità iniziale.

Esempio 10

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il polimero benzobistiazolo è servito da materiale anodico attivo, e il poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo è servito da materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una pellicola sottile del polimero benzobistiazolo per immersione del filo in una soluzione acido metanosolfonico al 5% del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una pellicola sottile del polimero bibenzossazolo nella medesima maniera. L'anodo

di filo rivestito del polimero bibenzossazolo e il catodo di filo rivestito del polimero bibenzossazolo vennero ambedue immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La risultante batteria è stata caricata con un elemento a secco da 4,2 volt. La batteria caricata ha dato una tensione a vuoto di 4,0 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in tal modo più volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 4,0 volt.

Esempio 11

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il polimero poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servito da materiale anodico attivo, e il polimero bibenzossazolo da materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di metacresolo/ $P_{25}O_5$ del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo nella maniera descritta all'Esempio 6. L'anodo filo rivestito di polimero chinolina e il catodo filo rivestito di polimero bibenzossazolo vennero

immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco da 4,2 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,8 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria in tal modo caricata e scaricata più volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,8 volt.

Esempio 12

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo)/platino, in cui il poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) ha servito da materiale anodo attivo, e il poli(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) ha servito da materiale catodo attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) per immersione del filo in una soluzione acido solforico a 5%, del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) in maniera analoga. L'anodo e il catodo in filo rivestito di polimero sono stati entrambi immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile.

La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco da 3,0 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 2,7 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. Caricata e scaricata in tal modo più volte, la batteria ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 2,7 volt.

Esempio 13

E' stata prodotta una batteria al platino/copolimero di poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) - p-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il copolimero poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) - p-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo) è servito come materiale anodico attivo, e il polimero bibenzossazolo, come materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del copolimero per immersione del filo in una soluzione al 5% acido solforico del polimero, seguita da neutralizzazione in bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una pellicola sottile del polimero bibenzossazolo nella maniera descritta nell'Esempio 10. Sia l'anodo che il catodo di filo rivestito di polimero sono stati immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante venne caricata con un elemento a secco da 4,0 volt.

- 51 -

La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,5 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in questo modo parecchie volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,5 volt.

Esempio 14

E' stata prodotta una batteria a partire dai seguenti materiali: platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servita come materiale anodico attivo, e il poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, come materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola della poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di metacresolo/ $P_{25}O_5$ del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilenammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo nella maniera descritta nell'Esempio 5. Sia l'anodo che il catodo, costituiti dal filo rivestito di polimero, sono stati immersi in una soluzione 0,1 molare di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante venne caricata con una pila a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,1 volt. La pila è stata

poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in tal modo parecchie volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,1 volt. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato del 30%. Entro limiti di errore sperimentale, la batteria è stata ripetitivamente ricaricata al 30% della sua capacità iniziale.

Esempio 15

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo è servito sia come materiale anodico attivo che come materiale catodico attivo. Due fili al platino sono stati rivestiti con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo per immersione dei fili in una soluzione a 5% acido metansolfonico del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Sia l'anodo che il catodo formati dal filo rivestito di polimero vennero immersi in una soluzione 0,1 molare di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco a 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,3 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata

e scaricata in questo modo parecchie volte e ogni volta ha dato una tensione a vuoto di 3,3 volt. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato del 30%. Entro limiti di errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 40% della sua capacità iniziale.

RIVENDICAZIONI

1. Batteria comprendente un involucro che contiene un elettrodo catodico, un elettrodo anodico, un setto separatore separante detti elettrodi catodico e anodico, e un elettrolita, caratterizzata da ciò che almeno uno di detti elettrodi comprende un collettore di corrente e un polimero lineare elettroattivo trattabile; che detto polimero è capace di subire una ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, per formare un polimero lineare caricato incorporante droganti ionici compensatori di carica; che detto polimero comprende unità diradicaliche ripetitive scelte dal gruppo costituito da un sistema di anelli eterociclici comprendente almeno un atomo del gruppo 5B o del gruppo 6B, in cui nessuno degli atomi di carbonio degli anelli è saturo, un sistema di anelli eterociclici comprendente almeno un atomo del gruppo 5B o gruppo 6B in cui nessuno degli atomi di carbonio degli anelli è saturo, e una unità collegante, e relative miscele; da ciò che detta unità ripetitiva diradicalica nella forma di una unità monomerica ripetitiva è capace

di subire una ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, per formare una specie ionica stabile, e da ciò che detta unità collegante è un sistema coniugato o atomo o gruppo di atomi i quali mantengono la sovrapposizione orbitale π col sistema di anelli eterociclici.

2. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che detto eteroatomo del gruppo 5B o 6B è scelto dal gruppo costituito da N, P, As, O, S, Se, Te o miscele dei medesimi.

3. Batteria secondo rivendicazione 2, caratterizzata da ciò che nessuno degli eteroatomi occupa le posizioni di fusione nell'anello.

4. Batteria secondo rivendicazione 3, caratterizzata da ciò che gli eteroatomi costituiti dal gruppo P, As, O, S, Se, Te, non occupano posizioni adiacenti negli anelli.

5. Batteria secondo rivendicazione 3, caratterizzata da ciò che detto eteroatomo è scelto dal gruppo costituito da N, S, O, o relative miscele.

6. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo costituito da : tiantreni, fenossatiine, fenossazina, N-alchilfenotiazina, diidrofenzazina, dialchil-diidrofenzazina, dibenzodiossina, i loro derivati sostituiti, e relative miscele.

7. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da

ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo che consiste dei benzossazolo, benzotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo N-alchil-sostituito, dei loro derivati sostituiti e delle loro miscele.

8. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo che comprende 1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d') diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisselenazolo; benzo-(1,2-d:4,5-d')bis-selenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f) benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; i loro derivati sostituiti; e miscele dei medesimi.

9. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono scelti dal gruppo comprendente triazolo, tiadiazolo, ossadiazolo, ossazolo e tiazolo, e da ciò che tutti i detti diradicali sono interdispersi con 1,4-fenilene.

10. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che gli eteroatomi sono l'azoto e che non più di due atomi di azoto sono legati sequenzialmente entro il sistema di anelli eterociclici.

11. Batteria secondo rivendicazione 10 caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal

gruppo comprendente cinnolina; chinazolina; chinossalina;
2-fenilchinossalina; ftalazina; 1,5-naftiridina; 1,6-nafti-
ridina; 1,7-naftiridina; 1,8-naftiridina; 2,6-naftiridina;
copirina; 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina;
pirido(4,3-d)pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido-
(2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)-
pirazina; pirido(2,3-d)piridazina; pirido(3,4-d)piridazi-
na; piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina;
pteridina; pirimido(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-d)pir-
imidina; pirazino(2,3-b)pirazina; pirazino(2,3-d)piridazi-
na; piridazino(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-c)piridazi-
na; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido(3,2-d)-as-triazina;
pirimido(4,5-e)-as-triazina; pirido(2,3-e)-as-triazina;
as-triazino(6,5-d)-as-triazina.

12. Batteria secondo rivendicazione 10 caratterizzata da
ciò che detto polimero è un polimero comprendente unità
diradicaliche dei diradicali posizionali della chinolina,
isochinolina, chinossalina -essendo detti diradicali in-
terdispersi con unità colleganti-, derivati sostituiti
dei medesimi, o miscele di essi.

13. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da
ciò che il solvente della soluzione elettrolita è scelto
dal gruppo comprendente acetonitrile; carbonato di poli-
propilene; tetraidrofurano; propionitrile; nitrile butir-
rico; fenilacetonitrile; dimetilformammide; dimetossi-

etano; dimetilsolfossido; piridina; o le loro miscele.

14. Batteria secondo rivendicazione 13, caratterizzata da ciò che l'elettrolita di supporto disciolto nel solvente è un sale scelto dal gruppo che comprende una coppia cation-anionica in cui i cationi sono scelti dal gruppo costituito da Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, oppure $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, e gli anioni sono scelti dal gruppo che comprende F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , oppure NO_3^- .

15. Batteria secondo rivendicazione 14, caratterizzata da ciò che il polimero forma l'anodo, e il catodo è fabbricato da un materiale che possiede un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita più positivo del potenziale ossidoriduttivo del polimero, detto catodo comprendendo un metallo, un metallo rivestito con uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermente solubili, un polimero differente da quello dell'anodo, il quale differente polimero possieda un potenziale ossidoriduttivo nella soluzione di elettrolita che è più positivo del potenziale di ossidoriduzione del polimero anodico, oppure un composto di intercalazione che può intercalare uno ione presente nella soluzione di elettrolita.

16. Batteria secondo rivendicazione 15, caratterizzata da ciò che l'anodo è un polimero scelto dal gruppo comprendente: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo;

poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità di collegamento di 1,4-fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina); poli-2,6-(4-fenilchinolina); e poli-2,6-(4-fenilchinolina) più una unità collegante.

17. Batteria secondo rivendicazione 16, caratterizzata da ciò che il catodo è un polimero scelto dal gruppo che comprende: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatiina-4,4'-ditiobifenilene); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); e poli-4,4'-N-metil-amminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo).

18. Batteria secondo rivendicazione 16 caratterizzata da ciò che il catodo è poliacetilene; polipirrolo; solfuro di polifenilene; polifenilene; poli-1,6-eptadiene; o le loro miscele.

19. Batteria secondo rivendicazione 16 caratterizzata da ciò che il catodo è la forma N-alchilata del polimero dell'anodo, detto polimero N-alchilato possedendo un potenziale di ossidoriduzione più positivo di quello dell'anodo polimerico.

20. Batteria secondo rivendicazione 14, caratterizzata da ciò che il polimero forma il catodo, e che l'anodo è fabbricato in un materiale il quale possiede un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita più negativo del potenziale di ossidoriduzione del polimero, comprendendo detto anodo: un metallo; un metallo rivestito con uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermente solubili; un polimero differente da quello del catodo, detto polimero differente possedendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita il quale è più negativo del potenziale di ossidoriduzione del polimero catodico; oppure un composto di intercalazione il quale può intercalare uno ione esistente nella soluzione di elettrolita.

21. Batteria secondo rivendicazione 20, caratterizzata da ciò che il catodo è un polimero scelto dal gruppo compren-

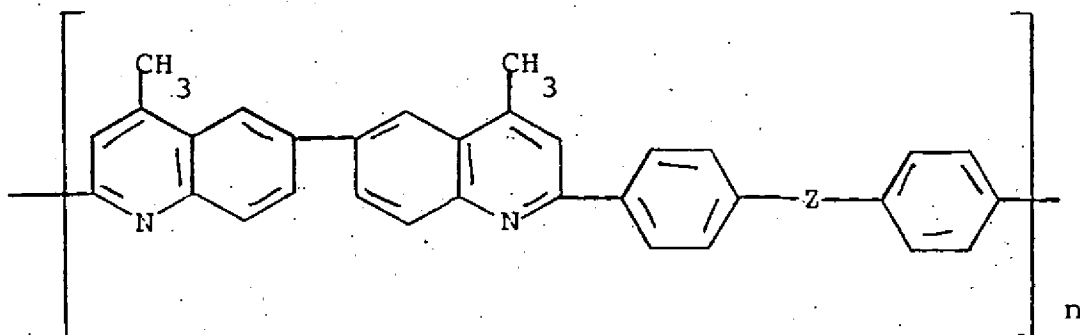
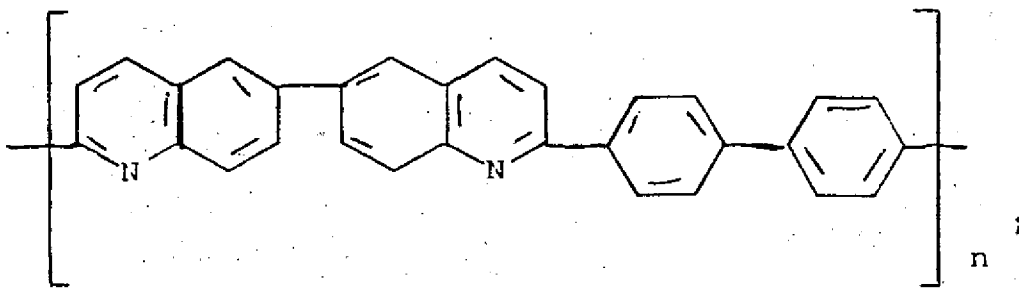
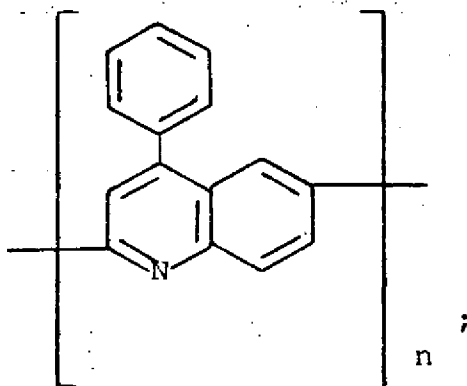
dente : poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metil-fenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatina-4,4'-ditio-bifenilene); poli-(1,4-ditio-fenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metilamminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

22. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che il polimero forma l'anodo, e che il catodo è prodotto da un materiale il quale possiede un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita che è più positivo del potenziale ossidoriduttivo del polimero; che detto catodo comprende un metallo il quale possa essere elettrodepositato dalla soluzione di elettrolita; un metallo rivestito con uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermente solubili, il quale possa essere reversibilmente ridotto e ossidato; un polimero differente dal polimero anodico il quale sia reversibilmente ossidabile, detto polimero differente avendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione elettrolitica il quale è più

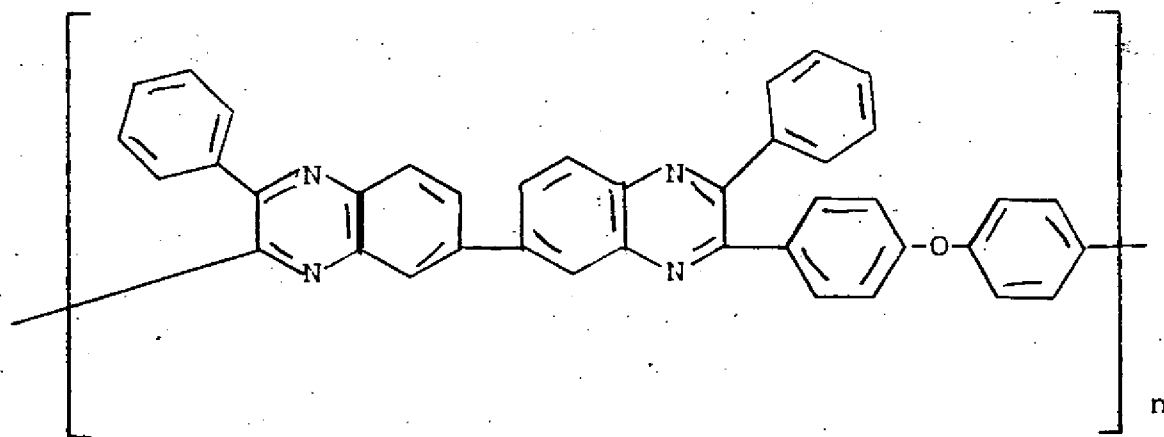
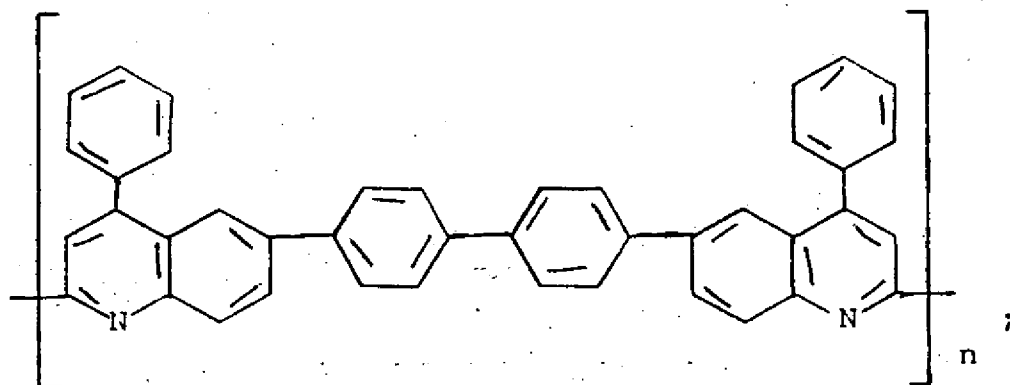
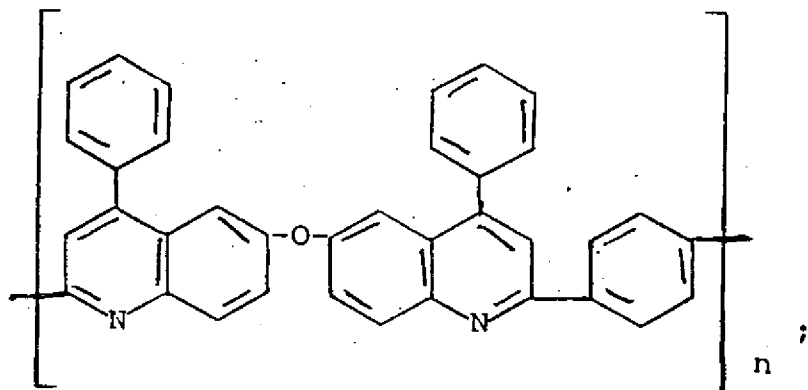
positivo del potenziale di ossidoriduzione dell'anodo;

oppure un composto di intercalazione, il quale può reversibilmente intercalare uno ione dell'elettrolita di supporto presente nella soluzione elettrolitica.

23. Batteria secondo la rivendicazione 12, caratterizzata da ciò che il polimero è scelto dal gruppo che comprende:



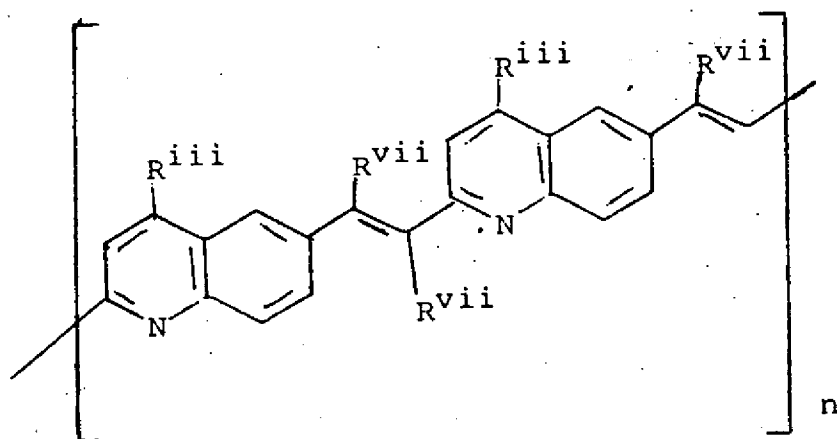
dove Z è una unità collegante oppure niente;



poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo;
 poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-
 fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo-
 (1,2-d:5,4-d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-
 benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo-
 (1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:
 4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadia-
 zolo); copolimero di 1,3,4-ossadiazolo con 1,3 e 1,4-feni-
 lene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità col-
 leganti il 1,4 fenilene; copolimero di ossadiazolo e tia-
 diazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-
 1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-
 (1-fenil-1,3,4-triazolo); e poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-
 ditiina).

24. Batteria secondo rivendicazione 22, caratterizzata da
 ciò che Rⁱⁱⁱ è un gruppo sostituyente scelto da H, alchile
 con 1 a 4 atomi di carbonio, alcossi con 1 a 4 atomi di
 carbonio, un alchiltio con 1 a 4 atomi di carbonio, un
 gruppo cicloalifatico con 5 o 6 atomi di carbonio, un
 gruppo alchenile con 2 a 4 atomi di carbonio, un gruppo
 arile con 6 a 10 atomi di carbonio, un gruppo arile con 6 a
 10 atomi di carbonio sostituito con 1 a 3 gruppi alchilici
 contenenti 1 a 4 atomi di carbonio, gruppi alchenilici con 2
 a 4 atomi di carbonio, gruppi alchinilici con 2 a 4 atomi di

carbonio, gruppi alcossi con uno a 4 atomi di carbonio, 1 a 3 ciano gruppi, 1 a 3 atomi alogeni, gruppi dialchilammino con 1 a 4 atomi di carbonio, un alchiltiolo con 1 a 4 atomi di carbonio, un gruppo eterociclico insaturo a 5 o 6 elementi, contenente azoto; R^{vii} è H o CH_3 ; e l'anodo ha la seguente formula:



25. Batteria secondo rivendicazione 23, caratterizzata da ciò che il catodo è Ag, Fe, Cu, Zn, Ni, Pd, Sn, o relative miscele, e che la batteria inoltre incorpora una membrana ionoselettiva la quale separa la batteria in uno scomparto anodico e uno scomparto catodico, detta membrana impedendo agli ioni metallici di diffondersi nella camera anodica e placcare di sé l'anodo.

26. Batteria secondo rivendicazione 23, caratterizzata da ciò che il catodo è argento metallo rivestito con uno stra-

to di un alogenuro di argento oppure un composto di intercalazione di Li-TiS_2^x dove x è compreso fra 0 e 1.

27. Batteria secondo rivendicazione 23, caratterizzata da ciò che il catodo è un polimero tipo p reversibile scelto dal gruppo comprendente: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatiina-4,4'-ditiobifenilene); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metilamminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

28. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che il polimero forma il catodo anche l'anodo è fabbricato da un materiale il quale ha un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita che è più negativo del potenziale di ossidoriduzione del polimero, detto anodo comprendendo un metallo che può essere elettrodepositato dalla soluzione di elettrolita, un metallo rivestito di uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermen-

te solubili il quale può essere reversibilmente ridotto e ossidato, un polimero differente dal polimero anodico il quale è reversibilmente ossidabile -detto polimero differente possedendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita il quale è più positivo del potenziale di ossidoriduzione dell'anodo- oppure un composto di intercalazione che può reversibilmente intercalare uno ione di elettrolita di supporto presente nella soluzione elettrolitica.

29. Batteria secondo rivendicazione 28, caratterizzata da ciò che il catodo è un polimero reversibile tipo p scelto dal gruppo costituito da: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metil-fenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatiina-4,4'-ditiobifenilene); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metil-amminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

30. Batteria secondo rivendicazione 29, caratterizzata da ciò che l'anodo è scelto dal gruppo costituito da litio,

- 67 -

sodio, potassio, rubidio, cesio, o una lega dei medesimi, e da un composto di intercalazione di Li_xWO_2 dove x è compreso fra 0 e 1.

31. Batteria secondo rivendicazione 29, caratterizzata da ciò che l'anodo è un polimero reversibile tipo n, scelto dal gruppo che comprende: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bis-ossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità colleganti 1,4 fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina); poli-2,6-(4-fenilchinolina); e poli-2,6-(4-fenilchinolina) più una unità di collegamento.

32. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che il catodo e l'anodo sono polimeri reversibili tipo n e tipo p scelti dal gruppo costituito da poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-feni-

lene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

33. Batteria secondo rivendicazione 22 caratterizzata da ciò che il catodo comprende polipirrolo e l'anodo comprende poli-2,6-(4-fenilchinolina).

34. Batteria secondo rivendicazione 26 caratterizzata da ciò che il catodo comprende argento rivestito con alogenuro di argento, e l'anodo comprende poli-2,6-(4-fenilchinolina).

35. Batteria secondo rivendicazione 30, caratterizzata da ciò che l'anodo è litio e il catodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina).

36. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da ciò che il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina).

37. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da ciò che il catodo è poli-2,6-N-metil-(4-fenilchinolina) e l'anodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina).

38. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da ciò che il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bisbenzossazolo.

39. Batteria secondo rivendicazione 31 caratterizzata da ciò che l'anodo è poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')-bisossazolo e il catodo è poli-2,5-fenossazina.

40. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da

ciò che il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo.

41. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da ciò che il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo).

42. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da ciò che il catodo è poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo e l'anodo è poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo.

43. Batteria secondo rivendicazione 32, caratterizzata da ciò che l'anodo e il catodo sono poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo.

44. Elettrodo per batteria caratterizzato da ciò che comprende un collettore di tensione ed un polimero lineare elettroattivo trattabile che costituisce il materiale attivo dell'elettrodo, detto polimero essendo capace di subire un'ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, in modo da formare un polimero lineare caricato incorporante agenti droganti ionici compensatori di carica, detto polimero comprendendo unità diradicaliche ripetitive nello scheletro del polimero scelte dal gruppo costituito da un sistema di anelli eterociclici comprendente almeno un atomo del Gruppo 5B o del Gruppo 6B, in cui nessuno degli atomi di carbonio degli anelli è saturo, un sistema di anelli eterociclici comprendente almeno un atomo del Gruppo 5B o del Gruppo 6B, in cui nessuno degli atomi

di carbonio degli anelli è saturo ed una unità collegante e relative miscele, in cui detta unità diradicalica ripetitiva nella forma di unità monomerica ripetitiva è capace di subire un'ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, in modo da formare una specie ionica stabile e in cui detta unità collegante nello scheletro del polimero è un sistema coniugato o un atomo o un gruppo di atomi che mantengono una sovrapposizione orbitale π con il sistema di anelli eterociclici.

45. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 44 caratterizzato da ciò che detto eteroatomo del Gruppo 5B o 6B è scelto dal gruppo costituito da N, P, As, O, S, Se, Te o loro miscele e nessuno degli eteroatomi occupa le posizioni di fusione nell'anello e gli atomi P, As, O, S, Se, Te non occupano posizioni adiacenti nell'anello.

46. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 45 caratterizzato da ciò che detto eteroatomo viene scelto dal gruppo costituito da N, S, O o loro miscele.

47. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 46 caratterizzato da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo costituito da tiantreni; fenossatline; fenossazina; N-alchilfenotiazina; diidrofenzina; dialchil-diidrofenzina; dibenzodiossina; benzossazolo; benzotiazolo; benzoselenazolo; benzimidazolo N-alchil-sostituito; 1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo

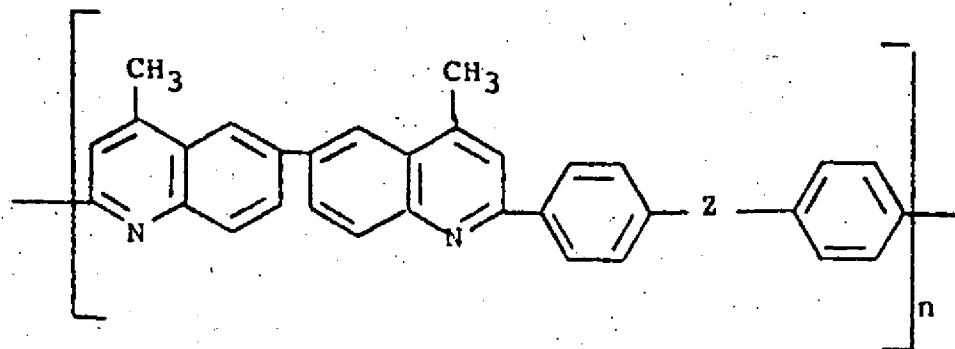
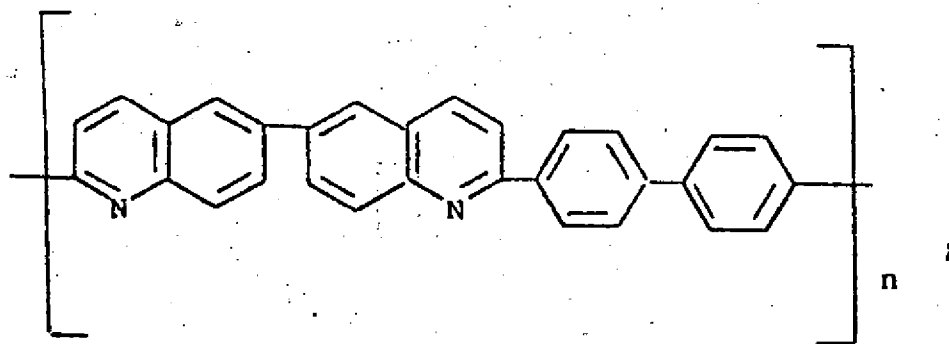
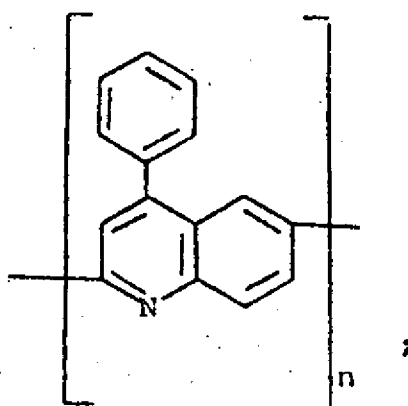
(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bis-selenazolo;
benzo(1,2-d:5,4-d')bis-selenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')
bistellurazolo; selenazolo(5,4-f)benzotiazolo; 1,8-dialchil-
benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisos-
sazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')
bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; triazolo e 1,4-
fenilene; tiadiazolo e 1,4-fenilene; ossadiazolo e 1,4-feni-
lene; ossazolo e 1,4-fenilene; tiazolo e 1,4-fenilene; cinno-
lina; chinazolina; ohinossalina; 2-fenilchinossalina; 4-
fenilchinolina; ftalazina; 1,5-naftiridina; 1,6-naftiridina;
1,7-naftiridina; 1,8-naftiridina; 2,6-naftiridina; copirina;
1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina; pirido(4,3-d)
pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido(2,3-d)pirimidina;
pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)pirazina; pirido(2,3-d)
piridazina; pirido(3,4-d)piridazina; piridazino(4,5-c)piri-
dazina; pirimido(5,4-d)pirimidina; pteridina; pirimido(4,5-d)
piridazina; pirimido(4,5-d)pirimidina; pirazino(2,3-b)pirazi-
na; pirazino(2,3-d)piridazina; piridazino(4,5-d)piridazina;
pirimido(4,5-c)piridazina; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido
(3,2-d)-as-triazina; pirimido(4,5-e)-as-triazina; e pirido
(2,3-e)-as-triazina; as-triazino(6,5-d)-as-triazina; e misce-
le di questi diradicali.

48. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 47 ca-
ratterizzato da ciò che il polimero viene scelto dal gruppo
costituito da poli-2,2'(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bi-

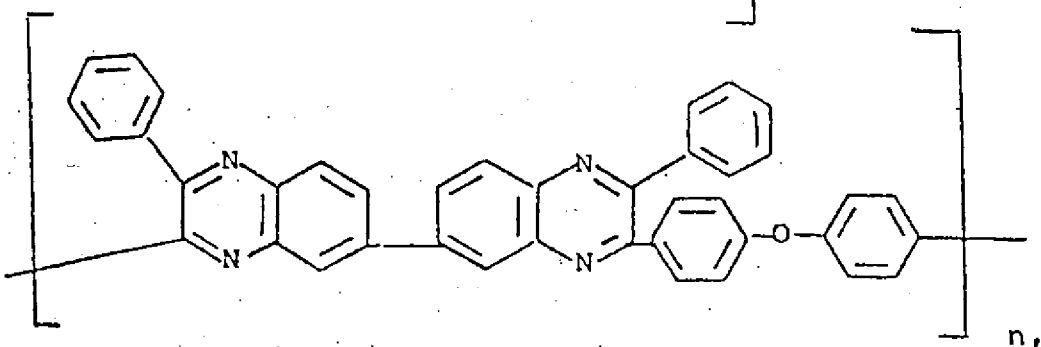
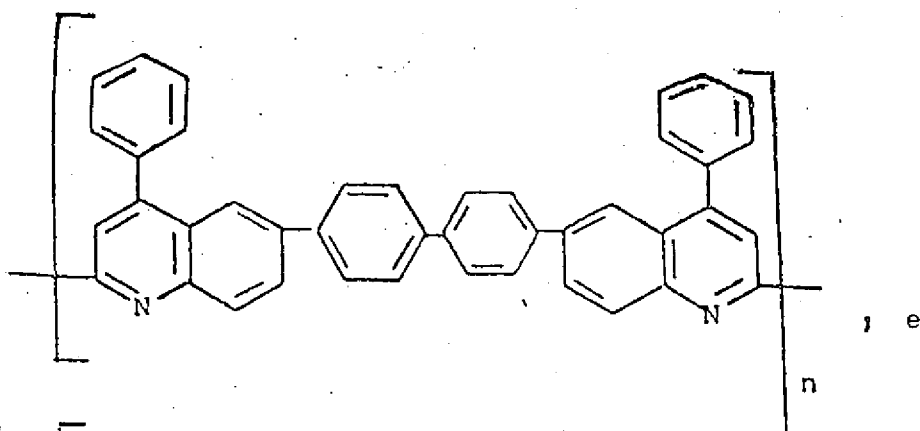
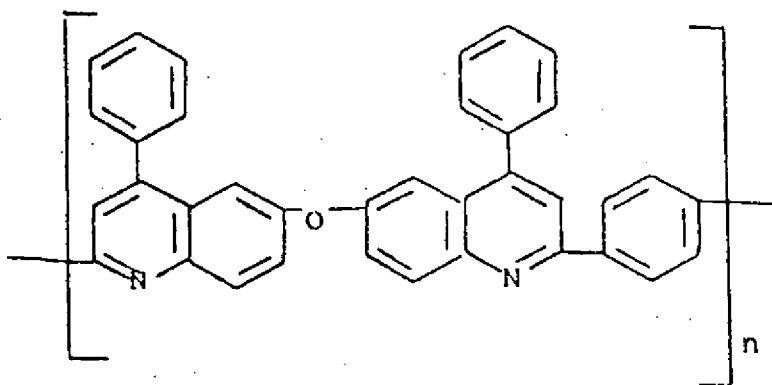
benzimidazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo;
 poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con 1,4-fenilene unità di collegamento; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina); poli-2,6-(4-fenilchinolina); poli-2,6-(4-fenilchinolina) più un'unità di collegamento; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-aminodifenile)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatiina)-4,4'-ditiobibenzo(1,2-d:4,5-d'); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metil-aminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

rizzato da ciò che detto polimero è un polimero comprendente unità diradicaliche dei diradicali posizionali di chinolina, isochinolina, chinossalina, detti diradicali essendo interdispersi con unità di collegamento, loro derivati sostituiti o loro miscele.

50. Elettrodo per batteria secondo rivendicazione 49 caratterizzato da ciò che il polimero è scelto dal gruppo costituito da



in cui Z è un'unità di collegamento o niente;



in cui n è il grado di polimerizzazione.

per CHEVRON RESEARCH COMPANY

PER INCARICO

Dott. Ing. Alfredo Raimondi

442393, ambedue depositate il 17/11/82 e completamente incorporate qui per riferimento.

Adatti polimeri a sistemi ad anelli a 5,6-elementi fusi sono prodotti con i diradicali di benzossazolo, benzotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo N-alchil-sostituito, i loro derivati sostituiti, e simili. Esempi particolari sono: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo, poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo, e poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo. I polimeri sono capaci di subire riduzione reversibile e in tal modo formano polimeri tipo n stabili. Questi polimeri sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione.

Polimeri particolarmente preferiti sono: poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo, e poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo. Tali polimeri sono in grado di subire una ossidazione reversibile e riduzione reversibile, cioè hanno caratteristiche tipo n e tipo p. Detti polimeri sono specialmente preferiti per l'uso sia come materiali anodici (ossia, quando detto polimero è del tipo n), sia come materiali catodici (cioè, quando detto polimero è del tipo p) secondo la presente invenzione. Altri polimeri preferiti sono: poli-(2,2'-(m-fenilene))-6,6'-bibenzossazolo, poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo, poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-(bibenzotiazolo), e poli-2,2'-(N-

metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo. Questi polimeri sono atti a subire una ossidazione reversibile e formano perciò un polimero tipo p stabile. Sono polimeri preferiti da usare come materiali catodici secondo l'invenzione. Vedere ad esempio domanda di brevetto U.S. N° 442392, depositata il 17/11/82, riportata in completo qui a titolo di riferimento.

Polimeri adatti a sistemi ad anelli a 5,6,5 elementi sono prodotti con i diradicali di 1,7-dialchil-benzo(1,2-d:4,5-d') diimidazoli, quali 1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f) benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazoli, quali 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; i loro derivati sostituiti; e le relative miscele.

POSTILLA 44

POSTILLA 45

Ad esempio, poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo, poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d)diimidazolo, poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo, e poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo. I polimeri preferiti presentano proprietà tipo n.

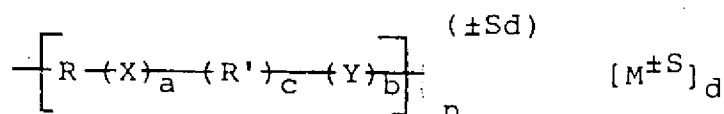
POSTILLA 46

Ad esempio, vedere domanda di brevetto U.S. N° 442.394 depositata il 17 Novembre 1982 e interamente riportata qui come riferimento.

I polimeri adatti a sistemi ad anelli eterociclici mono-

nel settore, quali il trattamento con ZnCl_2 o FeCl_3 e un alchilioduro, o per diclorurazione seguita da reazione con molecole opportunamente disostituite quali: solfuro disodico, sale disodico o glicole etilenico, e simili. I diradicali possono essere modificati con sostituenti quali i gruppi che donano o tolgono elettroni, secondo metodi noti nel campo, i quali modificano le proprietà del polimero. I diradicali possono anche essere separati da una o più unità colleganti, fra le quali sono preferiti il fenilene, bifenilene, vinilene, e $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\text{N}}-\text{Ar}-$ dove Ar è fenilene o bifenilene e R_2 è alchil C_1-C_4 inferiore, Polimeri adatti nei quali gli atomi di azoto dei diradicali sono nella forma ionica comprendono N-alchil-chinolinio e simili per i succitati composti.

I polimeri elettroattivi dell'invenzione hanno la seguente formula:

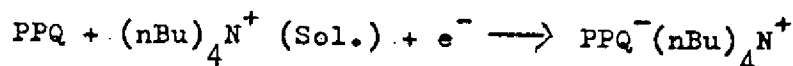


dove a è 0 o 1; b è 0 o 1, c è 0 o 1; n è un numero intero fra 1 e 20.000; d è un numero intero fra 1 e 40.000; $\boxed{s}$ è un numero intero 1, 2 o 3; R è un sistema ad anelli diradicali eterociclici non sostituiti o sostituiti; R' è un

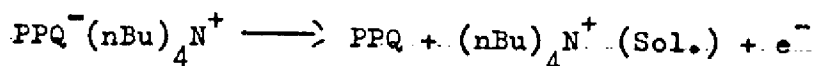
e $(C_4H_9)_4N^+$, e simili, come descritto nella domanda di brevetto US 304410. Il catione può essere un qualunque catione il cui sale possa essere disciolto nel solvente e non reagisca dannosamente con i materiali elettrodici. Adatti anioni elettrolitici possono essere: F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , BF_4^- , NO_3^- , PF_6^- , AsF_6^- , e simili. Possono essere usate miscele dei sali.

Ad esempio, la carica di una batteria contenente una polichinolina (PPQ) come anodo, con la parte cationica di un elettrolita, quale tetrabuttilammonio-tetrafluoroborato, $((nBu)_4N^+)$, disciolta in un solvente come l'acetonitrile, (Sol.), può essere illustrata dalla seguente reazione:

POSTILLA 48



Durante la scarica della batteria, la reazione anodica si può illustrare come segue:



In questo esempio, il catodo 16 può essere qualunque materiale che possa essere ossidato durante la carica della batteria e non reagisca dannosamente con l'anodo.

Adatti esempi di materiali catodici comprendono argento rivestito con un alogenuro di argento come AgBr, AgCl, o AgI; polimeri come poliacetilene, polipirrolo, solfuro di polifenilene, polifenilene, o poli-1,6-eptadiene; altri polimeri eterociclici tipo p; oppure un composto di intercalazione avente un potenziale ossidoriduttivo che sia più

ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo che consiste dei benzossazolo, benzotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo N-alchil-sostituito, dei loro derivati sostituiti e delle loro miscele.

8. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo che comprende 1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d') diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo-(1,2-d:4,5-d')bis-selenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f) benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; i loro derivati sostituiti; e miscele dei medesimi.

POSTILLA 49

9. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono scelti dal gruppo comprendente triazolo, tiadiazolo, ossadiazolo, ossazolo e tiazolo, e da ciò che tutti i detti diradicali sono interdispersi con 1,4-fenilene.

10. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che gli eteroatomi sono l'azoto e che non più di due atomi di azoto sono legati sequenzialmente entro il sistema di anelli eterociclici.

11. Batteria secondo rivendicazione 10 caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal

- 68 -

lene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

33. Batteria secondo rivendicazione 22 caratterizzata da ciò che il catodo comprende polipirrolo e l'anodo comprende poli-2,6-(4-fenilchinolina).

34. Batteria secondo rivendicazione 26 caratterizzata da ciò che il catodo comprende argento rivestito con alogenuro di argento, e l'anodo comprende poli-2,6-(4-fenilchinolina).

35. Batteria secondo rivendicazione 30, caratterizzata da ciò che l'anodo è litio e il catodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina).

36. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da ciò che il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina).

37. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da ciò che il catodo è poli-2,6-N-metil-(4-fenilchinolina) e l'anodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina).

38. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da ciò che il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bisbenzossazolo.

39. Batteria secondo rivendicazione 31 caratterizzata da ciò che l'anodo è poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')-bisossazolo e il catodo è poli-2,5-fenossazina.

40. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da

POSTILLA 50

- 69 -

ciò che il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo.

41. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da ciò che il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossidiazolo).

POSTILLA 54

42. Batteria secondo rivendicazione 31, caratterizzata da ciò che il catodo è poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo e l'anodo è poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo.

43. Batteria secondo rivendicazione 32, caratterizzata da ciò che l'anodo e il catodo sono poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo.

per CHEVRON RESEARCH COMPANY

POSTILLA 52

MT/eb



ON.LE MINISTERO INDUSTRIA COMMERCIO E ARTIGIANATO

Ufficio Centrale Brevetti

R O M A

MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL
COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
D.G.P.I. - UC3 - Ufficio Brevetti

31 DIC 1982

Prot. N. 925249

Istanza di correzione formale - 1.810.110-1

Il sottoscritto Dott.Ing.Prof. ALFREDO RAIMONDI,
mandatario della CHEVRON RESEARCH COMPANY, ha depo-
sitato, presso l'UPICA di Milano, in data 28 Dicem-
bre 1982, la domanda di brevetto per invenzione in-
dustriale N° 25007-A/82, dal titolo: "Batterie rica-
ricabili fabbricate con polimeri elettroattivi".

Con la presente, il sottoscritto mandatario

chiede

che, a causa di errori materiali di trascrizione,
vengano apportate, sul testo della descrizione, le
seguenti modifiche:

A pag. 5, riga 20, dopo "secondaria" aggiungere
"leggera";

A pag. 14, riga 10, dopo "tiazina" aggiungere una
virgola;

A pag. 14, riga 20, sostituire "fenossatiin-4-4'-"
con "fenossatiin-4,4'";

A pag. 16, riga 9, sostituire le parole "radicali
dei" con "diradicali di 1,7-dialchil-benzo(1,2-d:
4,5-d')diimidazoli, quali";

A pag. 16, riga 18, sostituire "benzo(1,2-d:3,4-d')

*Manfredi 56
p. 92*

bis-" con "benzo(1,2-d:5,4-d')bis-";

A pag. 16, riga 21, sostituire la parola "bistiazolo"
con "bistiazolo, e poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:
4,5-d')bistiazolo";

A pag. 19, riga 4, sostituire "(4,3-dipirimidina;"
con "(4,3-d)pirimidina;"

A pag. 19, riga 13, sostituire "cipridazina" con
"c)piridazina";

A pag. 20, riga 10, sostituire " $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\text{N}}-\text{Ar}-$ " con
" $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\text{N}}-\text{Ar}-$ ";

A pag. 23, riga 1, sostituire " $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\text{N}}-\text{Ar}-$ " con " $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\text{N}}-\text{Ar}-$ ";

A pag. 28, riga 15, dopo la parola "metilfeno" aggiun-
gere "-";

A pag. 28, riga 16, sostituire "tiazina)-2,5-(2,3,4-"
con "tiazina)-2,5-(1,3,4-";

A pag. 28, riga 25, sostituire " $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ " con
 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ ";

A pag. 30, riga 16, sostituire " $\text{VSe}_{2,4,5}$ " con " $\text{VSe}_{2,4,5}$ ";

A pag. 30, riga 18, dopo la parola "quali" aggiungere
"FeS,";

A pag. 30, riga 22, sostituire " ClO_4^- " con " ClO_4^- ";

A pag. 32, riga 13, sostituire "dimetilforamide" con
"dimetilforammide";

A pag. 34, riga 14, sostituire " PPQ^6Li^+ " con " PPQ^-Li^+ ";

A pag. 36, riga 13, dopo "chinolina" aggiungere ") ";

A pag. 36, riga 16, sostituire la parola "passante" con "passando";

A pag. 37, riga 8, sostituire la parola "fenilchinolina)" con "fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/";

A pag. 38, riga 16, sostituire " LiClO_4 " con " LiClO_4 " e la parola "passante" con "passando";

A pag. 38, riga 21, sostituire " LiClO_4 " con " LiClO_4 ";

A pag. 48, riga 19, sostituire "doluzione" con "soluzione";

A pag. 52, riga 17, sostituire "metanosolforico" con "metansolfonico";

A pag. 54, riga 22, dopo "N-alchilfenotiazina" aggiungere una virgola;

A pag. 55, riga 2, sostituire "benzoassazolo" con "benzossazolo";

A pag. 55, riga 12, dopo "bisossazolo;" aggiungere "benzo(1,2-d:4,5-d')bisossazolo;";

A pag. 56, riga 3, sostituire "1-7-naftiridina" con "1,7-naftiridina";

A pag. 57, riga 8, sostituire " ClO_4^- " con " ClO_4^- ";

A pag. 58, riga 2, sostituire "-5-5'-bibenzotiazolo" con "-5,5'-bibenzotiazolo";

A pag. 63, riga 1, sostituire "-2-2'-" con "-2,2'-";

A pag. 63, riga 2, dopo "fenilene" aggiungere ") ";

A pag. 63, riga 8, dopo "zolo);" aggiungere "copolimero di 1,3,4-ossadiazolo con 1,3 e 1,4-fenilene;"

A pag. 63, righe 16-17, sostituire "2 a 4 atomi" con "1 a 4 atomi";

A pag. 63, righe 20-21, radiare "un gruppo arile con 6 a 10 atomi di carbonio,";

A pag. 63, riga 23, dopo le parole "alchenilici con" sostituire "1" con "2";

A pag. 63, riga 24, dopo le parole "alchinilici con" sostituire "1" con "2";

A pag. 66, riga 13, sostituire "-1,1-dimetil-6,6'-" con "-1,1'-dimetil-6,6'-";

A pag. 66, riga 16, dopo "poli-2,5-fenossazina;" aggiungere "poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina;"

A pag. 67, riga 11, dopo "-benzo" sostituire "(1,2-d:4,5-d)" con "(1,2-d:4,5-d)";

A pag. 67, riga 15, sostituire "diatiazolo" con "tiadiazolo".

Si allegano:

23 pagine della descrizione con postille in duplo;

Allegato "A" in duplo;

1 copia ex-novo delle pagine corrette.

Con osservanza.

per CHEVRON RESEARCH COMPANY

PER INCARICO

Dott. Ing. Alfredo Reimondi

ti da polimeri di ricorrenti unità diradicaliche multiple
le cui corrispondenti unità monomeriche multiple siano ca-
paci di formare cationi o anioni stabili con l'ossidazione o la ridu-
zione elettrochimica reversibile.

Sarebbe pure auspicabile disporre di una batteria stabile,
leggera, in cui la morfologia degli elettrodi polimerici
si possa controllare e ottimizzare usando tecniche di trat-
tamento dei polimeri le quali siano ben note a chiunque
esperto nel settore del trattamento in soluzione o del trat-
tamento in fusione dei materiali polimerici tradizionali.

In aggiunta, è auspicabile disporre di una batteria che si
possa far funzionare sotto normali condizioni ambientali
e la quale non contenga sostanze altamente tossiche o
spontaneamente combustibili.

E' parimenti desiderabile realizzare densità energetiche
e densità di potenza più elevate di quelle presentate dal-
le batterie tradizionali. Inoltre, onde aumentare l'area
superficiale di elettrodo e quindi la densità energetica
o di potenza, sarebbe interessante disporre una batteria
primaria o secondaria [□]comprendente una pluralità di sotti-
li elettrodi polimerici uniti a sandwich fra loro in forma
laminare, fabbricabile in una varietà di configurazioni
non tradizionali per batterie. Per applicazioni in veicoli
a propulsione elettrica, queste configurazioni non tradizio-
nali possono inserirsi in qualunque spazio entro il veicolo

☐ POSTILLA 1

U.S. N. di serie 442531, depositata il 17 novembre 1982 e completamente incorporata qui per riferimento. Detti polimeri sono utili come materiali da elettrodo nelle batterie secondo la presente invenzione.

Le unità diradicali preferite formanti la detta catena polimerica principale lineare comprendono quelle sottocitate.

I polimeri a sistemi ad anelli a 6,6,6 elementi, fusi, adatti secondo l'invenzione sono prodotti con i diradicali di tiantreni, fenossatiine, fenossazina, N-alchilfenotiazina, diidrofenzina, dialchildiidrofenzina, dibenzodiossina, i loro derivati sostituiti e le relative miscele. I diradicali sono collegati attraverso gli anelli carbociclici esterni o un anello carbociclico e un azoto nell'anello centrale. Preferibilmente i diradicali sono interspersi con unità colleganti quali fenilene, vinilene, ditiufenilene e 2,5-(1,3,4-ossadiazole). Più specificamente, polimeri quali poli-2,5-fenossazina, poli-2,5-(3,7-dimetil)-fenossazina, poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina, poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-3,7-(fenossatiin-4-4'-ditiobifenilene), e poli-(1,4-ditiufenilene-2,6-tiantrene). Tali polimeri sono preferibilmente del tipo p, ossia, polimeri atti a subire ossidazione reversibile, e sono i materiali preferiti da usare come catodi ai fini della presente invenzione. Vedere ad esempio domande di brevetto U.S. n. di serie 442400 e

POSTILLA 2

POSTILLA 3

metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo. Questi polimeri sono atti a subire una ossidazione reversibile e formano perciò un polimero tipo p stabile. Sono polimeri preferiti da usare come materiali catodici secondo l'invenzione. Vedere ad esempio domanda di brevetto U.S. N.442392, depositata il 17/11/82, riportata in completo qui a titolo di riferimento.

Polimeri adatti a sistemi ad anelli a 5,6,5 elementi sono prodotti con i radicali dei 1,7-dimetil-benzo (1,2-d:4,5-d')-diimidazolo; benzo (1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo (1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f)benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo (1,2-d:3,4-d')diimidazoli, quale 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; i loro derivati sostituiti; e le relative miscele.

Ad esempio, poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:3,4-d')bis-ossazolo, poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo, poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo. I polimeri preferiti presentano pro-

prietà tipo n. Ad esempio, vedere domanda di brevetto S.U. N.442394 depositata il 17/11/82 e interamente riportata qui come riferimento.

I polimeri adatti a sistemi ad anelli eterociclici mono-

☐ POSTILLA 4

☐ POSTILLA 5

☐ POSTILLA 6

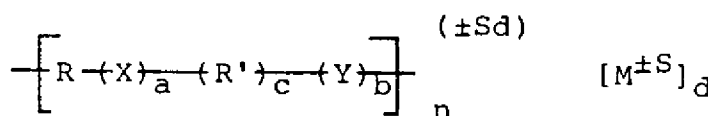
naftiridina; copirina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a tre atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali di 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina; pirido(4,3-dipirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido(2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)pirazina; pirido(2,3-d)piridazina; pirido(3,4-d)piridazina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, con quattro atomi di azoto, sono qualunque dei diradicali di piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina; pteridina; pirimido(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-d)pirimidina; pirazino(2,3-b)pirazina; pirazino(2,3-d)piridazina; piridazino(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-cipridazina; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido(3,2-d)-astriazina; pirido(2,3-e)-as-triazina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a cinque atomi di azoto sono qualsiasi dei diradicali di pirimido(4,5-e)-as-triazina; pirimido(5,4-d)-as-triazina; e simili. Adatti esempi di sistemi ad anelli fusi, a sei atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali di as-triazino(6,5-d)-as-triazina; e simili. Come precedentemente citato, i sistemi ad anelli con azoto, fusi, sono noti e descritti in "The Ring Index", 2^a edizione e supplementi I, II e III, Patterson et al, American Chemical Society. Tali polimeri sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione. Le molecole sono sintetizzate in polimeri con metodi noti

POSTILLA 7

POSTILLA 8

nel settore, quali il trattamento con ZnCl_2 o FeCl_3 e un alchilioduro, o per diclorurazione seguita da reazione con molecole opportunamente disostituite quali: solfuro disodico, sale disodico o glicole etilenico, e simili. I diradicali possono essere modificati con sostituenti quali i gruppi che donano o tolgono elettroni, secondo metodi noti nel campo, i quali modificano le proprietà del polimero. I diradicali possono anche essere separati da una o più unità colleganti, fra le quali sono preferiti il fenilene, bifenilene, vinilene, e $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\text{N}}-\text{Ar}-$ dove Ar è fenilene o bifenilene e R_2 è alchil C_1-C_4 inferiore, Polimeri adatti nei quali gli atomi di azoto dei diradicali sono nella forma ionica comprendono N-alchil-chinolinio e simili per i succitati composti.

I polimeri elettroattivi dell'invenzione hanno la seguente formula:



dove a è 0 o 1; b è 0 o 1, c è 0 o 1; n è un numero intero fra 1 e 20.000; d è un numero intero fra 1 e 40.000; s è un numero intero 1, 2 o 3; R è un sistema ad anelli diradicali eterociclici non sostituiti o sostituiti; R' è un

POSTILLA 9

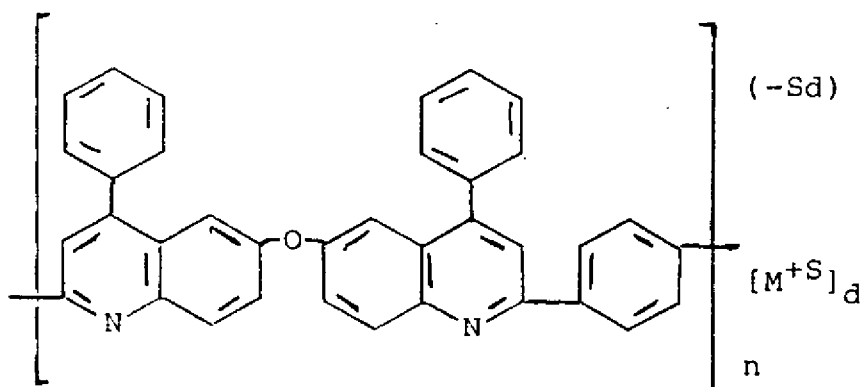
nilene, $-\text{CH}=\text{CH}-$, e $-\text{Ar}-\overset{\text{R}_2}{\text{N}}-\text{Ar}-$ quale

☐ POSTILLA 10

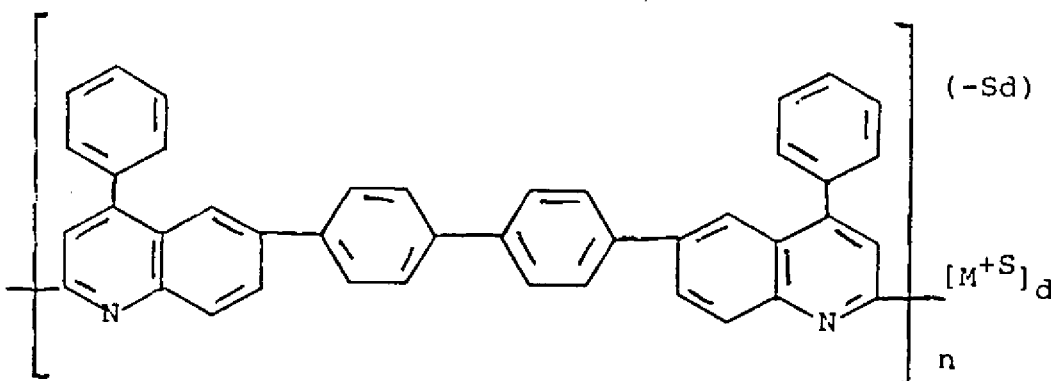


Le seguenti strutture rappresentano polimeri elettroattivi preferiti tipo n che sono unità colleganti sostituite e/o incorporate. Sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione.

Un polimero preferito ha la formula



Un altro polimero preferito ha la formula :



- 28 -

di quello di detti polimeri eterocicli tipo n, come anodi.

Pertanto, la poli-2,6-(4-fenilchinolina) o il poli-2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio possono essere i catodi, e i metalli alcalini quali litio, e sodio, e simili, possono essere gli anodi.

Quando l'anodo 14 è preferibilmente prodotto da polimeri tipo n, quali poli-2,6-chinolina, poli-2,6-(4-fenilchinolina), polichinossalina, i loro derivati sostituiti, e simili, elencati nella domanda di brevetto U.S. serie 370231, detto anodo viene caricato riducendo elettrochimicamente, ossia caricando negativamente, la polichinolina in presenza di cationi elettrolitici di supporto disciolti in un solvente. I cationi si associano al polimero caricato.

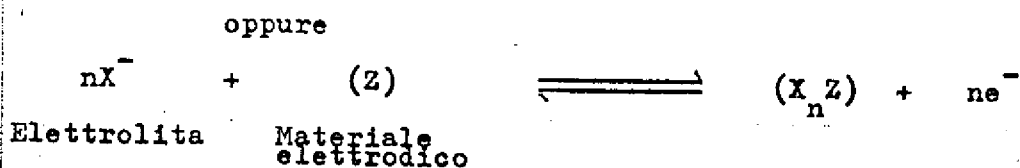
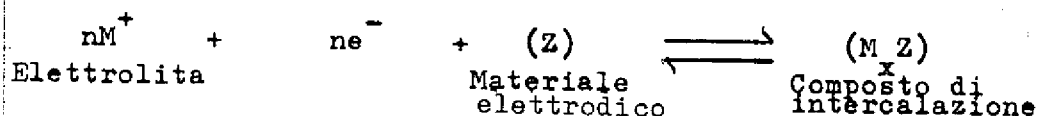
Analogamente, quando il catodo 16 è prodotto da polimeri tipo p, come poli-2,5-fenossazina, poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(2,3,4-ossadiazolo), poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, i loro derivati sostituiti, e simili, elencati nelle domande di brevetto U.S. N. 442400, 442393 e 442392, detto catodo viene caricato ossidando elettrochimicamente, cioè caricando positivamente, detti polimeri in presenza di anioni come elettrolita di supporto, disciolti in un solvente. Gli anioni si associano col polimero caricato.

Gli adatti cationi elettrolitici vengono scelti da cationi

quali Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, ☐ POSTILLA 13

☐ POSTILLA 11
☐ POSTILLA 12

positivo di quello dell'anodo. E' definito come elettrodo di intercalazione un materiale elettrodico avente una struttura ospitante reticolare, (Z), la quale partecipa ad una reazione elettrochimica attraverso un meccanismo di intercalazione, dando un composto di intercalazione:



$Li_x TiS_2$ è un esempio di un adatto materiale catodico agente da composto di intercalazione. Detto $Li_x TiS_2$ ha un dichiarato potenziale di ossidoriduzione di circa -0,8 volt.

Ulteriori esempi di composti di intercalazione sono i calcogenuri del gruppo IV-B quali TiS_2 , $TiSe_2$; metalli del gruppo V-B come V_2S_5 , $V_2Se_{4.5}$, $(NH_4)_3VS_4$; metalli del gruppo VI-B come $(NH_4)_2MoSe_2$; e metalli del gruppo VIII quali FeS_2 , CoS , CoS_2 , NiS , NiS_2 ; e simili.

Il catodo a sua volta può essere una forma sale del polimero o una forma N-alchilata del polimero, quale: poli-2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio, con un anione.

Ioni adatti sono: Cl^- , Br^- , F^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , NO_3^- , e simili.

Seconda una soluzione preferita, il catodo può essere un materiale polipirrolo, PP_y , come suggerito da A.F. Diaz,

☐ POSTILLA 14

☐ POSTILLA 15

☐ POSTILLA 16

- 32 -

in un compartimento anodico e un compartimento catodico. Ad esempio, è necessario un setto separatore ione-selettivo quando l'anodo è PPQ e il catodo è Ag, Fe, Cu, Zn, Ni, Pd, Sn, o altro metallo che potrebbe 'placcarsi' sull'anodo.

La parte solvente dell'elettrolita 20 può comprendere qualsiasi liquido che discioglie l'elettrolita di supporto portandolo nella sua forma ionica. Solventi adatti possono essere rappresentati da qualunque materiale che non dissolva l'elettrodo, l'involucro, o il setto separatore, quale acetonitrile, carbonato di propilene, tetraidro-

furano, propionitrile, butirronitrile, fenil-acetonitrile, dimetilforamide, dimetossietano, dimetilsolfossido, piridina, o loro miscele, e simili. E' appropriato l'uso di qualsiasi agente gelificante noto nel settore, atto ad accrescere la viscosità dell'elettrolita di supporto senza inibire la dissociazione dell'elettrolita stesso o il movimento di ioni attraverso di esso: ad esempio, amido, gomma guarica, e simili.

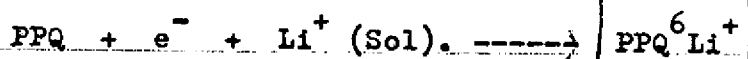
La tensione in uscita dalla batteria è determinata dalla differenza fra potenziale di ossidoriduzione del materiale anodico e potenziale di ossidoriduzione del materiale catodico. Ad esempio, la poli-2,6-(4-fenilchinolina) riduce con un potenziale di circa -2 volt rispetto allo standard Elettrodo Calomel (SCE), ossia, un potenziale

POSTILLA 17

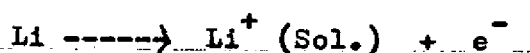
- 34 -

ziale di ossidoriduzione di circa -2,5 volt.

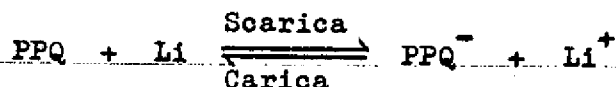
Ad esempio, si può produrre una batteria con un catodo PPQ e un anodo Li. Durante la scarica della batteria, il catodo PPQ viene ridotto, ossia negativamente caricato, e drogato con la parte cationica di un sale elettrolita contenente litio, quale il perclorato di litio, disciolto in carbonato di propilene. L'anodo litio viene ossidato elettrochimicamente. Il catodo può essere ossidato elettrochimicamente, ossia caricato positivamente, e drogato con la parte anionica di un sale elettrolita contenente litio, come il perclorato di litio, disciolto in carbonato di propilene. Durante la scarica, la reazione catodica può essere illustrata come segue:



La reazione anodica può essere rappresentata come segue:



La reazione complessiva si può illustrare come segue :



L'uso dei polimeri eterociclici precedentemente citati per la costruzione dell'anodo e/o catodo, rappresenta un perfezionamento significativo, per quanto riguarda la stabilità elettrochimica della risultante batteria, nei confronti di ciò che si è realizzato col poliacetilene e altri materiali polimerici conduttivi annunciati finora. La caratteristica distintiva dei polimeri secondo l'invenzione


 POSTILLA 18

- 36 -

e l'uscita in potenza della batteria.

In appoggio alla descrizione riportata sopra, relativa agli elettroliti, alla batteria e ai suoi metodi di fabbricazione, vengono forniti i seguenti esempi illustrativi e non limitativi dell'ambito dell'invenzione. Sono previste -nell'ambito stesso- tutte quelle modifiche di ovvia concezione per chi abbia una consueta esperienza in questo settore.

Esempio 1

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetrabutylammonio-bromuro, acetonitrile/bromuro di argento/argento, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) ☐ serviva da materiale anodico e l'argento/bromuro di argento, da materiale catodico. Uno spezzone di 10 cm di filo di argento venne anodizzato in una soluzione in acetonitrile di Bu_4NBr , ☐ passante circa 20 coulomb di carica per formare uno strato di AgBr . Un filo di platino venne rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di meta-cresolo/ P_2O_5 , del polimero, seguita da una neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. La pellicola risultante aveva uno spessore di pochi micron. I due elettrodi vennero immersi in una soluzione ad uno molare di Bu_4NBr in acetonitrile e predisposti in modo da non toccarsi. La pila è stata caricata collegando gli

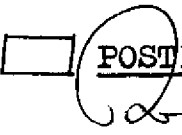
☐ POSTILLA 19☐ POSTILLA 20

- 37 -

elettrodi ad una pila a secco da 2,7 volt per alcuni minuti. La batteria risultante ha esibito una tensione a vuoto di 0,75 volt e una corrente di cortocircuito di 340 microampere, corrispondente ad una densità di corrente di 3,5 milliampere per centimetro quadrato.

Esempio 2

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/polipirrolo/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servita come materiale anodico e il polipirrolo come materiale catodico. E' stata elettrodepositata una pellicola di polipirrolo su di una foglia di platino dell'area di 10 cmq costituente un primo elettrodo, seguendo le procedure di AiFetDiaz, pubblicate in "J.C.S. Chem. Com." 1979, pagg. 635-636, cui si rimanda col presente riferimento. Su di un secondo elettrodo in foglia di platino, è stata colata una pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina), in maniera uguale a quanto descritto nell'Esempio 1. Tali due elettrodi sono stati immersi in una soluzione a 0,5 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. Gli elettrodi sono stati separati con una rete di nylon. La pila è stata caricata con una pila a secco da 2,7 volt entro un periodo di alcuni minuti. La risultante batteria ha presentato una tensione a vuoto di 2 volt e una corrente di cortocircuito di 250 milliampere, corrispondente ad una densità di cor-

 POSTILLA 21

- 38 -

rente di circa 12 milliampere per cm quadrato. La batteria scaricata venne ricaricata collegandola ad una pila a secco esterna da 2,7 volt per un periodo di pochi minuti. Oltre 100 cicli di carica-scarica sono stati realizzati in questo modo senza alcun cambiamento nella tensione a vuoto, nella corrente di cortocircuito o nella capacità della batteria.

Esempio 3

E' stata prodotta una batteria al litio/perclorato di litio, carbonato di propilene/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) ha servito da materiale catodico e il litio da materiale anodico.

L'anodo al litio è stato preparato elettrodepositando un rivestimento fresco di litio su di un elettrodo in foglia di platino misurante 20 cmq, da una soluzione di

LiClO_4 in carbonato di propilene, passante un totale di

-58 coulomb di carica. Un analogo elettrodo in foglia di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di

poli-2,6-(4-fenilchinolina) come all'Esempio 1. La batteria è stata assemblata immergendo i due elettrodi faccia contro faccia in una soluzione di LiClO_4 in carbonato di propilene e separandoli con uno schermo in rete di nylon per evitare cortocircuiti. La tensione a vuoto della bat-

teria era 2,37 volt con una corrente di cortocircuito di 95 milliampere corrispondente ad una densità di corrente

☐ POSTILLA 22☐ POSTILLA 23

di filo rivestito del polimero bibenzossazolo e il catodo di filo rivestito del polimero bibenzossazolo vennero ambedue immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La risultante batteria è stata caricata con un elemento a secco da 4,2 volt. La batteria caricata ha dato una tensione a vuoto di 4,0 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in tal modo più volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 4,0 volt.

Esempio 11

È stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il polimero poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servito da materiale anodico attivo, e il polimero bibenzossazolo da materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di metacresolo/ P_2O_5 del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo nella maniera descritta all'Esempio 6. L'anodo filo rivestito di polimero chinolina e il catodo filo rivestito di polimero bibenzossazolo vennero

POSTILLA 24

poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in tal modo parecchie volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,1 volt. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato del 30%. Entro limiti di errore sperimentale, la batteria è stata ripetitivamente ricaricata al 30% della sua capacità iniziale.

Esempio 15

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo è servito sia come materiale anodico attivo che come materiale catodico attivo. Due fili al platino sono stati rivestiti con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo per immersione dei fili in una soluzione a 5% acido metanosolforico del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Sia l'anodo che il catodo formati dal filo rivestito di polimero vennero immersi in una soluzione 0,1 molare di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco a 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,3 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata

POSTILLA 25

di subire una ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, per formare una specie ionica stabile, e da ciò che detta unità collegante è un sistema coniugato o atomo o gruppo di atomi i quali mantengono la sovrapposizione orbitale π col sistema di anelli eterociclici.

2. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che detto eteroatomo del gruppo 5B o 6B è scelto dal gruppo costituito da N, P, As, O, S, Se, Te o miscele dei medesimi.

3. Batteria secondo rivendicazione 2, caratterizzata da ciò che nessuno degli eteroatomi occupa le posizioni di fusione nell'anello.

4. Batteria secondo rivendicazione 3, caratterizzata da ciò che gli eteroatomi costituiti dal gruppo P, As, O, S, Se, Te, non occupano posizioni adiacenti negli anelli.

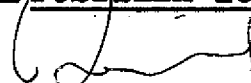
5. Batteria secondo rivendicazione 3, caratterizzata da ciò che detto eteroatomo è scelto dal gruppo costituito da N, S, O, o relative miscele.

6. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo costituito da : tiantreni, fenossatiine,

fenossazina, N-alchilfenotiazina, ☐ diidrofenzazina, dialchil-
diidrofenzazina, dibenzodiossina, i loro derivati sostituiti, e relative miscele.

7. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da

☐ POSTILLA 26



ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo che consiste dei benzoassazolo, benzotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo N-alchil-sostituito, dei loro derivati sostituiti e delle loro miscele.

POSTILLA 27

8. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo che comprende 1,7-dimetil-benzo(1,2,-d:4,5-d') diimidazolo; benzo (1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bis-selenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bis-selenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f)benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; i loro derivati sostituiti; e miscele dei medesimi.

POSTILLA 28

9. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che i diradicali sono scelti dal gruppo comprendente triazolo, tiadiazolo, ossadiazolo, ossazolo e tiazolo, e da ciò che tutti i detti diradicali sono interdispersi con 1,4-fenilene.

10. Batteria secondo rivendicazione 5, caratterizzata da ciò che gli eteroatomi sono l'azoto e che non più di due atomi di azoto sono legati sequenzialmente entro il sistema di anelli eterociclici.

11. Batteria secondo rivendicazione 10 caratterizzata da ciò che i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal

gruppo comprendente cinnolina; chinazolina; chinossalina;
2-fenilchinossalina; ftalazina; 1,5-naftiridina; 1,6-nafti-
ridina; 1-7-naftiridina; 1,8-naftiridina; 2,6-naftiridina; POSTILLA 29
copirina; 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina;
pirido(4,3-d)pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido-
(2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)-
pirazina; pirido(2,3-d)piridazina; pirido(3,4-d)piridazi-
na; piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina;
pteridina; pirimido(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-d)pir-
imidina; pirazino(2,3-b)pirazina; pirazino(2,3-d)piridazi-
na; piridazino(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-c)piridazi-
na; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido(3,2-d)-as-triazina;
pirimido(4,5-e)-as-triazina; pirido(2,3-e)-as-triazina;
e as-triazino(6,5-d)-as-triazina.

12. Batteria secondo rivendicazione 10 caratterizzata da
ciò che detto polimero è un polimero comprendente unità
diradicaliche dei diradicali posizionali della chinolina,
isochinolina, chinossalina -essendo detti diradicali in-
terdispersi con unità colleganti-, derivati sostituiti
dei medesimi, o miscele di essi.

13. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da
ciò che il solvente della soluzione elettrolita è scelto
dal gruppo comprendente acetonitrile; carbonato di poli-
propilene; tetraidrofurano; propionitrile; nitrile butir-
rico; fenilacetonitrile; dimetilformammide; dimetossi-

etano; dimetilsolfossido; piridina; o le loro miscele.

14. Batteria secondo rivendicazione 13, caratterizzata da ciò che l'elettrolita di supporto disciolto nel solvente è un sale scelto dal gruppo che comprende una coppia cation-anionica in cui i cationi sono scelti dal gruppo costituito da Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, oppure $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, e gli anioni sono scelti dal gruppo che comprende F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , oppure NO_3^- .

POSTILLA 30

15. Batteria secondo rivendicazione 14, caratterizzata da ciò che il polimero forma l'anodo, e il catodo è fabbricato da un materiale che possiede un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita più positivo del potenziale ossidoriduttivo del polimero, detto catodo comprendendo un metallo, un metallo rivestito con uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermente solubili, un polimero differente da quello dell'anodo, il quale differente polimero possiede un potenziale ossidoriduttivo nella soluzione di elettrolita che è più positivo del potenziale di ossidoriduzione del polimero anodico, oppure un composto di intercalazione che può intercalare uno ione presente nella soluzione di elettrolita.

16. Batteria secondo rivendicazione 15, caratterizzata da ciò che l'anodo è un polimero scelto dal gruppo comprendente: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo;

poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità di collegamento 1,4-fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina); poli-2,6-(4-fenilchinolina); e poli-2,6-(4-fenilchinolina) più una unità collegante.

17. Batteria secondo rivendicazione 16, caratterizzata da ciò che il catodo è un polimero scelto dal gruppo che comprende: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatina-4,4'-ditiobifenilene); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); e poli-4,4'-N-metil-amminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo).

POSTILLA 31

- 63 -

poli-2-2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo;
 poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo-(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetilbenzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo-(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo);/ copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità colleganti il 1,4 fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); e poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina).

☐ POSTILLA 32☐ POSTILLA 33☐ POSTILLA 34

24. Batteria secondo rivendicazione 22, caratterizzata da ciò che R^{iii} è un gruppo sostituyente scelto da H, alchile con 1 a 4 atomi di carbonio, alcossi con 2 a 4 atomi di carbonio, un alchiltio con 2 a 4 atomi di carbonio, un gruppo cicloalifatico con 5 o 6 atomi di carbonio, un gruppo alchenile con 2 a 4 atomi di carbonio, un gruppo arile con 6 a 10 atomi di carbonio, un gruppo arile con 6 a 10 atomi di carbonio, un gruppo arile con 6 a 10 atomi di carbonio sostituito con 1 a 3 gruppi alchilici contenenti 1 a 4 atomi di carbonio, gruppi alchenilici con 1 a 4 atomi di carbonio, gruppi alchinilici con 1 a 4 atomi di

☐ POSTILLA 35☐ POSTILLA 36☐ POSTILLA 37☐ POSTILLA 38

- 66 -

te solubili il quale può essere reversibilmente ridotto e ossidato, un polimero differente dal polimero anodico il quale è reversibilmente ossidabile -detto polimero differente possedendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita il quale è più positivo del potenziale di ossidoriduzione dell'anodo- oppure un composto di intercalazione che può reversibilmente intercalare unaione di elettrolita di supporto presente nella soluzione elettrolitica.

29. Batteria secondo rivendicazione 28, caratterizzata da ciò che il catodo è un polimero reversibile tipo p scelto dal gruppo costituito da: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatiina-4,4'-ditiobifenilene); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metil-amminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

☐ POSTILLA 39

☐ POSTILLA 40

30. Batteria secondo rivendicazione 29, caratterizzata da ciò che l'anodo è scelto dal gruppo costituito da litio,

- 67 -

sodio, potassio, rubidio, cesio, o una lega dei medesimi, e da un composto di intercalazione di Li_xWO_2 dove x è compreso fra 0 e 1.

31. Batteria secondo rivendicazione 29, caratterizzata da ciò che l'anodo è un polimero reversibile tipo n, scelto dal gruppo che comprende: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bis-ossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d') diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bis-tiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità colleganti 1,4 fenilene; copolimero di ossadiazolo e diatiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina); poli-2,6-(4-fenilchinolina); e poli-2,6-(4-fenilchinolina) più una unità di collegamento.

☐ POSTILLA 41

☐ POSTILLA 42


32. Batteria secondo rivendicazione 1, caratterizzata da ciò che il catodo e l'anodo sono polimeri reversibili tipo n e tipo p scelti dal gruppo costituito da poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-feni-

SIA NOTO, che Io, YORAM S. PAPIR, cittadino degli Stati Uniti d'America e residente nella Città di Emeryville, Contea di Alameda, Stato della California, ho inventato nuovi ed utili miglioramenti in

ELETTRODI PER BATTERIA FABBRICATI CON POLIMERI

RIFERIMENTO INCROCIATO A DOMANDE CORRELATIVE

Questa domanda si riferisce alla mia domanda intitolata "BATTERIE FABBRICATE CON POLIMERI ELETTROATTIVI", detta domanda depositata simultaneamente a questa allegata e completamente e per tutti gli scopi incorporata in questa per riferimento.

S5547	31.12.81	334508	03-1620 4 101	65.00CH
S5548	31.12.81	334508	03-1620 4 102	56.00CH

ELETTRODI PER BATTERIA FABBRICATI CON POLIMERI

CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce alle batterie. Più specificamente, l'invenzione riguarda le batterie nelle quali sono incorporati, come elettrodi, dei polimeri conduttivi, stabili, trattabili.

Sono attualmente in corso ricerche estensive nel campo dei sistemi di batterie ricaricabili, ossia secondarie, con alta densità di energia, stabili e leggere. Due applicazioni importanti di tali batterie secondarie sono, fra l'altro, l'accumulazione di energia elettrica per la propulsione dei veicoli elettrici, ed il livellamento del carico per servizi utilitari elettrici.

Le attuali tecnologie di produzione delle batterie, attivamente oggetto di studio, presentano diversi inconvenienti. Parecchie delle nuove, leggere batterie secondarie che sono allo studio, fanno uso di materiali che sono spontaneamente combustibili o altamente tossici, quali il litio, il sodio, lo zolfo allo stato fuso e simili. Altri sistemi, quali le batterie depolarizzate ad aria, utilizzano elettroliti al carbonato fuso, i quali richiedono

il lavaggio dal CO_2 della corrente di gas addotta all'elettrodo ad aria per evitare l'accumulo di acido. Diversi altri materiali potenzialmente utili per gli elettrodi delle batterie vanno soggetti a formazioni dendritiche con la elettrodeposizione, e sono perciò inadeguati per una ripetuta carica-scarica. Questi fattori hanno indotto ad una ricerca incessante volta a tecnologie alternative di produzione delle batterie. Recentemente, è stato reso noto un nuovo approccio verso le batterie secondarie incorporanti il polimero elettricamente conduttivo poliacetilene. Il polimero poliacetilene è stato descritto nei brevetti US N. 4222903 e N. 4204216, entrambi i quali brevetti sono qui incorporati come riferimento. Il poliacetilene è un esempio di polimero organico che può essere reso conduttivo mediante adatte procedure di drogaggio. In un processo di drogaggio elettrochimico, i polimeri conduttori si possono usare come elettrodi in una batteria. La possibilità di caricare e scaricare ripetutamente tali polimeri permette l'uso dei medesimi come elettrodi in batterie secondarie. Il modo in cui la carica è incorporata nel poliacetilene non implica elettrodeposizione nè richiede materiali pericolosi, il che rende questa tecnologia alternativa attraente in linea di principio. Tuttavia, il materiale poliacetilene presenta diversi inconvenienti. Il materiale non può essere fatto in una forma trattabile, cioè non è un polimero lavorabile per soluzione o fusione. Nella sua forma caricata, il poliacetilene non è chimicamente stabile, limitando perciò fortemente il periodo di vita dell'eventuale dispositivo a batteria secondaria fabbricato da tale polimero. Altri polimeri elettricamente conduttivi, come solfuro di polifenilene, polifenilene vinilene, e simili, presentano le stesse deficienze del poliacetilene. Tali deficienze in stabilità chimica limitano fortemente la stabilità di elettrodo di una batteria fabbricata con questi. La stabilità elettrochimica di una batteria è in rapporto alla capacità di mantenere il desiderato livello di carica dopo immagazzinamento prolungato (durata di utilizzo) e dopo ripetuti cicli di carica-scarica (durata ciclica).

Sarebbe pertanto desiderabile disporre di una batteria primaria o secondaria leggera, stabile, comprendente elettrodi prodotti da polimeri elettroattivi trattabili, i quali possano essere fabbricati sia da una soluzione, sia da una massa fusa, nella sagoma di elettrodo desiderata. Gli elettrodi devono poter essere caricati elettrochimicamente, per dare materiali elettrodici conduttivi,

stabili, utilizzabili come il catodo o l'anodo di una batteria primaria a densità di energia alta, di basso peso, e reversibilmente caricati per dare una batteria secondaria. Inoltre, sarebbe anche altamente desiderabile disporre di materiale o materiali che permettano ampie sostituzioni di atomi o gruppi di atomi lungo la catena polimerica principale, o come sostituenti di gruppi laterali alla catena polimerica principale, onde realizzare le proprietà elettriche, morfologiche e meccaniche degli elettrodi polimerici della batteria. Di più, per accrescere la stabilità elettrica, sarebbe preferibile avere elettrodi fabbricati da polimeri le cui unità ricorrenti siano capaci di formare cationi o anioni stabili con l'ossidazione o la riduzione elettrochimica.

Sarebbe pure auspicabile disporre di una batteria stabile, leggera, in cui la morfologia degli elettrodi polimerici si possa controllare ed ottimizzare usando tecniche di trattamento dei polimeri, le quali sono ben note a chiunque esperto nel settore del trattamento in soluzione o del trattamento in fusione dei materiali polimerici tradizionali. In aggiunta, è auspicabile disporre di una batteria che si possa far funzionare sotto normali condizioni ambientali e la quale non contenga sostanze altamente tossiche o spontaneamente combustibili.

E' parimenti desiderabile realizzare densità energetiche e densità di energia più elevate di quelle presentate dalle batterie tradizionali. Inoltre, onde aumentare l'area superficiale di elettrodo e quindi la densità di potenza, sarebbe desiderabile avere una batteria primaria o secondaria leggera comprendente una pluralità di sottili elettrodi polimerici uniti a sandwich fra loro in forma laminare, i quali possono essere fabbricati in una varietà di configurazioni non tradizionali per batterie. Per applicazioni in veicoli a propulsione elettrica, queste configurazioni non tradizionali possono inserirsi in qualunque spazio entro il veicolo, ad esempio nei pannelli interni di porta, nella bagagliaia, nel cofano, sotto o entro i sedili, ecc.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Io ho inventato una batteria primaria o secondaria incorporante almeno un elettrodo in polimero organico elettroattivo, la quale possiede le proprietà auspicabili precedentemente elencate. L'elettrodo (o elettrodi) incorporati nella batteria, nella loro forma più semplice comprendono un collettore di corrente, quale filo metallico o foglia metallica o altro qualsiasi conduttore

elettrico, e un polimero capace di essere caricato ad uno stato conduttivo in un modo reversibile in contatto con, o circondante il collettore di corrente. Il polimero esibisce una considerevole stabilità nello stato conduttivo caricato.

Il polimero elettroattivo comprende unità ricorrenti di un sistema ad anello eterociclico insaturo contenente azoto, a sei elementi, fuso, che può essere drogato chimicamente o elettrochimicamente ad uno stato conduttivo. Polimeri adatti sono stati descritti nelle mie domande di brevetto depositate precedentemente, domanda USA N. 264915, depositata il 18 maggio 1981 e N. 304410, depositata il 21 settembre 1981. Tutti gli insegnamenti e divulgazioni di dette domande devono essere completamente e per tutti gli scopi comprese in questa come riferimento. I polimeri sono fabbricati da unità ricorrenti di sistemi ad anello eterociclico insaturo contenenti azoto, a sei membri, fusi, sia direttamente connessi a varie posizioni dell'anello, sia separati da una o più unità di connessione che legano i sistemi ad anello eterociclico insieme.

Questi polimeri sono di materiali trattabili. Polimeri organici trattabili sono quelli che possono essere prontamente modellati, formati, stampati, pressati, colati, ecc. negli articoli desiderati dallo stato liquido, cioè sia dallo stato fuso, vitreo fluido, sia da soluzione dopo il completamento della reazione di polimerizzazione. Così, questi polimeri possono essere facilmente fabbricati come elettrodi di qualunque desiderabile geometria e morfologia usando adatte, note tecniche di trattamento dei polimeri.

Inoltre, questi polimeri trattabili possono essere resi conduttivi da reazioni di ossidazione o riduzione elettrochimica reversibile. Durante l'ossidazione o riduzione del polimero, anioni o cationi, rispettivamente, sono incorporati nella matrice polimerica dalla soluzione elettrolita. Questo processo di carica prevede un meccanismo per l'immagazzinamento dell'energia elettrica nell'elettrodo polimerico. Il polimero può formare l'uno o l'altro elettrodo nella batteria. Il polimero è un catodo quando sono scelti materiali anodici che hanno un potenziale di ossidoriduzione più negativo di quello del polimero, quali litio, sodio, e simili. Il polimero è un anodo quando sono scelti materiali catodici i quali hanno un potenziale di ossidoriduzione meno negativo di quello del polimero, quale il rame, polipirrolo e simili. La tensione della batteria

è determinata dalla differenza tra i singoli potenziali di ossidoriduzione di elettrodo dei materiali elettrodici.

I polimeri preferiti della mia domanda copendente sono stabili nei loro stati caricati, in quanto essi sono composti di unità ripetitive che formano esse stesse cationi ed anioni stabili, rispettivamente, con l'ossidazione o riduzione elettrochimica. Ciò conferisce stabilità elettrica alla batteria che è fabbricata con questi.

La densità di energia di una batteria fabbricata con questi polimeri come uno o l'altro elettrodo o entrambi gli elettrodi può essere calcolata dai pesi molecolari del polimero e dai potenziali di ossidoriduzione dell'unità ripetitiva elettrochimicamente attiva. Batterie che forniscono densità di energia di circa 75 watt-ora per libbra possono essere fabbricate dai suddetti polimeri nella batteria.

Gli elettrodi possono essere strettamente spazati e prodotti sotto forma di pellicole sottili, giacchè i polimeri conservano la loro integrità strutturale e dimensionale durante i cicli di carica e scarica. Viceversa, i convenzionali elettrodi metallici richiedono robusti supporti di elettrodo per fornire una superficie per la dissoluzione e la rideposizione del metallo di elettrodo attivo, ed esigono più ampie spazature fra gli elettrodi onde evitare cortocircuitamento della batteria per effetto della crescita irregolare o crescita dendritica dei materiali metallici degli elettrodi.

Gli elettrodi polimerici richiedono soltanto la quantità di soluzione elettrolita necessaria per far gonfiare i polimeri quanto basta perchè i ritmi di trasporto di ioni siano sufficientemente elevati per garantire un ritmo di scarica ragionevole. Gli ioni di elettrolita possono essere presenti in gran parte nello stato solido come una sospensione in un volume minimo di una soluzione di elettrolita satura fra i due elettrodi. Queste proprietà consentono di realizzare valori di densità di energia i quali superano quelli della maggior parte delle batterie prodotte con tecniche convenzionali.

Il fatto che con questi elettrodi di batteria polimerici non siano necessari supporti di elettrodo robusti, nè ampie spazature fra gli elettrodi permette anche di aumentare l'area superficiale degli elettrodi in modo sostanziale, senza significativo aumento del peso totale della batteria. Ciò si può ottenere fabbricando una batteria da una serie di sottili elettrodi uniti assieme

a sandwich in forma laminare. Una batteria prodotta con una pluralità di sottili elettrodi in forma laminare presenta un'area superficiale estremamente elevata in rapporto al volume e può raggiungere densità di potenza sostanzialmente più elevate di quanto possibile con i materiali per elettrodi di batterie convenzionali. Tale caratteristica combinata alla possibilità di formare e sagomare i polimeri trattabili in qualsivoglia geometria desiderata, consente di progettare batterie dalle configurazioni estremamente originali ed utili. Ad esempio, batterie quali quelle usate per fornire energia a veicoli elettrici, non richiedono di essere alloggiate in un grande spazio rettangolare nella bagagliaia, ma potrebbero essere stampate secondo forme complementari al profilo della carrozzeria del veicolo.

BREVE DESCRIZIONE DEL DISEGNO

La FIG. 1 rappresenta una batteria incorporante un elettrodo in polimero elettroattivato.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

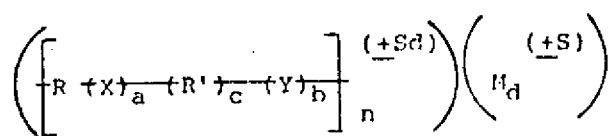
I polimeri a sistema ad anello eterociclico insaturo, contenente azoto, fuso, capaci di incorporare agenti modificanti la conduttività ionica, e le modificazioni elettrochimiche del polimero sono insegnati nella mia domanda indipendente, sono utili come materiali elettrodici in batterie secondo questa invenzione. I polimeri sono composti di unità diradicali di sistemi ad anello eterociclico, contenenti azoto, a sei membri, fusi. Preferibilmente, ciascun anello contiene non più di tre atomi di azoto in successione.

Gli anelli fusi contengono da 1 a 6 atomi di azoto. Gli atomi di azoto sono distribuiti tra gli anelli fusi con tre o meno atomi di azoto legati successivamente in un anello. Esempi adatti di sistemi ad anello fuso ad atomo di azoto singolo sono qualunque dei diradicali di chinolina e isochinolina. Esempi adatti di sistemi ad anello fuso a due atomi di azoto sono qualunque dei diradicali di cinnolina; chinazolina; chinossalina; 2 fenilchinossalina; ftalazina; 1,5 naftiridina; 1,6 naftiridina; 1,7 naftiridina; 1,8 naftiridina; 2,6 naftiridina; copirina e simili. Esempi adatti di sistemi ad anello fuso a tre atomi di azoto sono qualunque dei diradicali di 1,2,3-benzotriazina; 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina; pirido(4,3-d)pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; piri

do(2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)piridazina; pirido(3,4-b)piridazina; piri
do(2,3-d)piridazina; pirido(3,4-d)piridazina; e simili. Esempi adatti di si
stemi ad anello fuso con quattro atomi di azoto sono qualunque dei diradicali
di piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina; pteridina; pirimi
do(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-d)pirimidina; pirazino (2,3-b)pirazina;
pirazino(2,3-d)piridazina; piridazino(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-c)piri
dazina; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido(3,2-d)-v-triazina; pirido(2,3-e)-as-tria
zina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anello fuso, a cinque atomi di
azoto, sono qualsiasi dei diradicali di pirimido(4,5-e)-as-triazina; pirimi
do(5,4-d)-v-triazina; e simili. Adatti esempi di sistemi ad anello fuso, a
sei atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali di as-triazino(6,5-d)-v-tria
zina; s-tetrazino(1,2-a)-s-tetrazina; e simili. Tutti i sistemi ad anello-azo
to fusi precedentemente citati sono noti e descritti in "The Ring Index", 2a
edizione e Supplementi I, II e III, Patterson et al, American Chemical Society.
Le molecole sono sintetizzate in polimeri con metodi noti nel settore, quali
il trattamento con $ZnCl_2$ o $FeCl_3$ ed un alchilioduro, o per diclorurazione se
guita da reazione con molecole opportunamente disostituite quali: solfuro di
sodico, sale disodico o glicole etilenico, e simili. I diradicali possono es
sere modificati con sostituenti i quali modificano le proprietà del polimero,
quali i gruppi che donano o tolgono elettroni, secondo metodi noti nel campo.

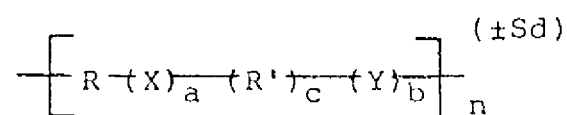
Composti adatti nei quali uno o più degli atomi di azoto sono saturi con
idrogeno o per legame nell'anello fuso o nella forma ionica, includono qualsiasi
diradicale o chinolizinio; 9aH-chinolina; piridazino(1,2-a)piridazina; 2H-piri
do(1,2-a)pirazina; pirido(1,2-a)pirimidin-5-io; pirimido(1,2-a)pirimidin-5-io;
e 2H-pirazino(1,2-a)-pirazina. I composti sono noti e descritti in "The Ring
Index" e Supplementi I, II e III. I polimeri sono fabbricati con metodi noti
nel campo.

I polimeri elettroattivi dell'invenzione hanno la seguente formula:



dove "a" è 0 o 1; "b" è 0 o 1; "c" è 0 o 1; "n" è un numero intero tra 1 e
20.000; "d" è un numero intero tra 1 e 40.000; "s" è un numero intero 1, 2

o 3; R è un sistema ad anello diradiale eterociclico, contenente azoto, fuso, sostituito o non sostituito; R' è identico a oppure diverso da R; X è una unità collegante costituita da un singolo atomo, o da un gruppo di atomi; Y è una unità collegante la quale è identica a, o diversa da X; e M è un atomo o gruppo di atomi agente come uno ione modificatore di conduttività, la cui carica elettrica è opposta alla carica esibita dalla ricorrente unità ripetitiva:



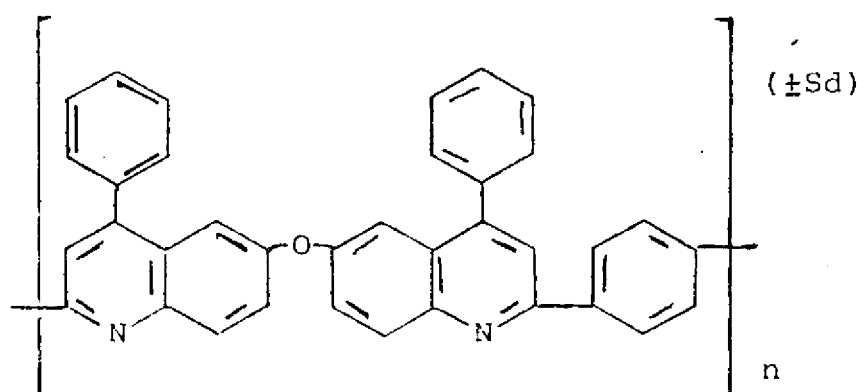
Le unità ripetitive formano il polianione o policatione del polimero elettroattivo.

Il gruppo diradiale R è un sistema ad anelli contenenti azoto, a sei membri, fusi, sostituiti o non sostituiti. I diradicali contengono da 1 a 6 atomi di azoto, distribuiti tra gli anelli a sei membri fusi in cui ogni anello contiene non più di 3 atomi di azoto legati in successione. Adatti gruppi R sono i diradicali di molecole come sopra citate che contengono da 1 a 6 atomi di azoto. Sono preferiti chinolina, isochinolina, derivati sostituiti o miscele di questi. Polimeri chinolinici preferiti hanno i diradicali collegati alle posizioni 2,6 e 3,6. E' preferita la sostituzione nella posizione 4, quale poli-2,6-(4-fenilchinolina). Un altro polimero preferito si compone di unità chinossaliniche, chinossalina sostituita, o miscele di questi.

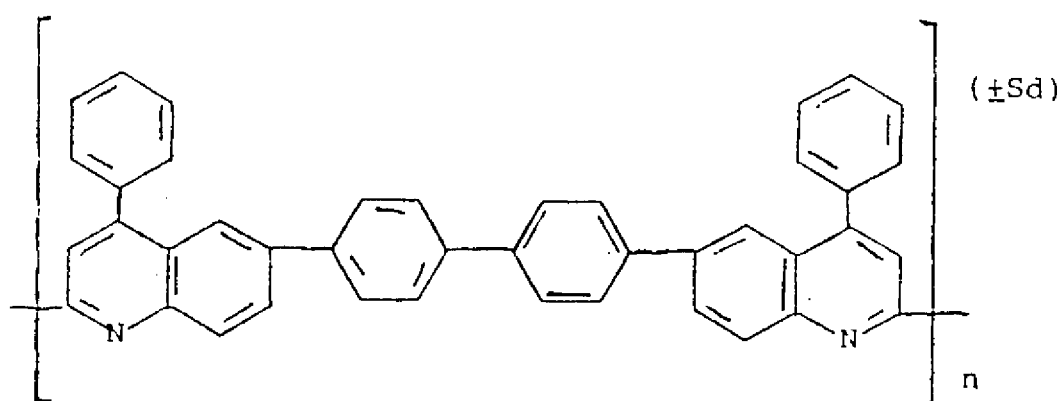
Facoltativamente, i diradicali possono essere separati da una o più unità colleganti le quali siano un atomo o gruppo di atomi capace di legare i diradicali nella catena polimerica. Adatte unità colleganti sono descritte nelle mie precedenti domande. Preferibilmente, le unità colleganti sono fenil, O, bifenil, -CH=CH-, e -C≡C-.

Le seguenti strutture rappresentano polimeri preferiti da essere usati come elettrodi che sono sostituiti e/o incorporati nelle unità colleganti:

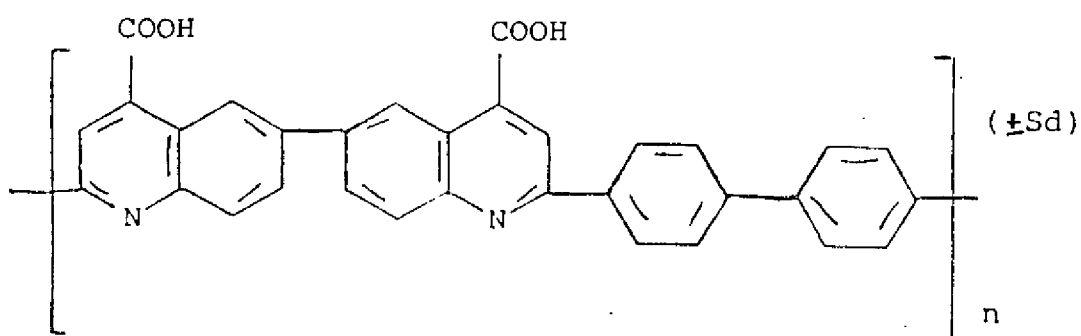
Un polimero preferito ha la formula:



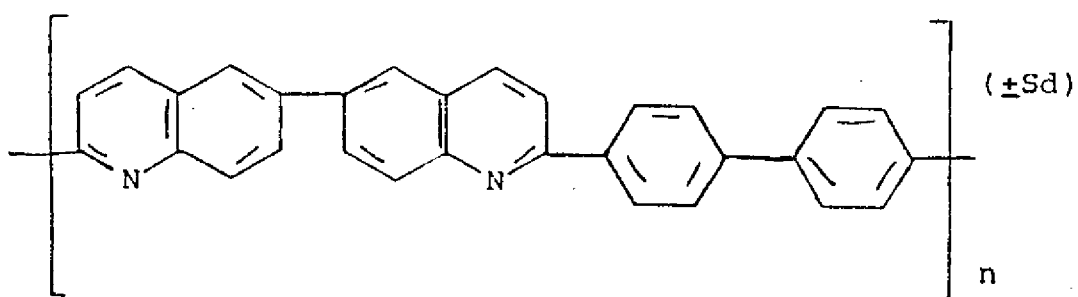
Un altro polimero preferito ha la formula:



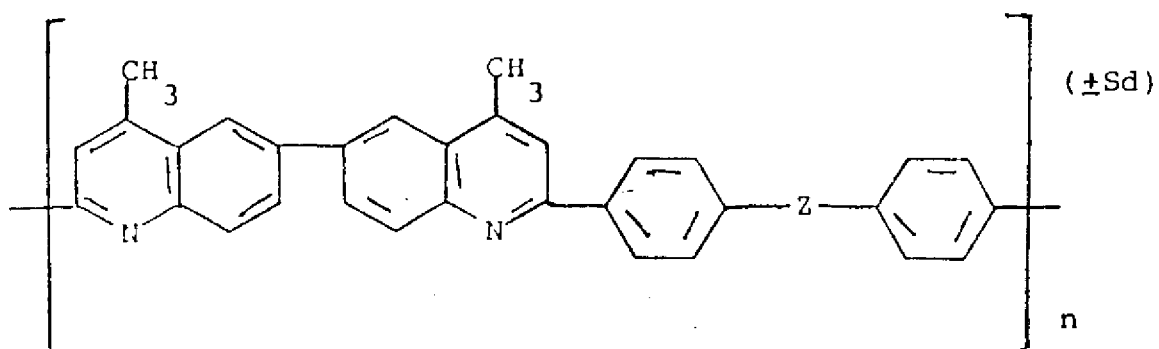
Un altro polimero preferito ha la formula:



Un altro polimero preferito ha la formula:

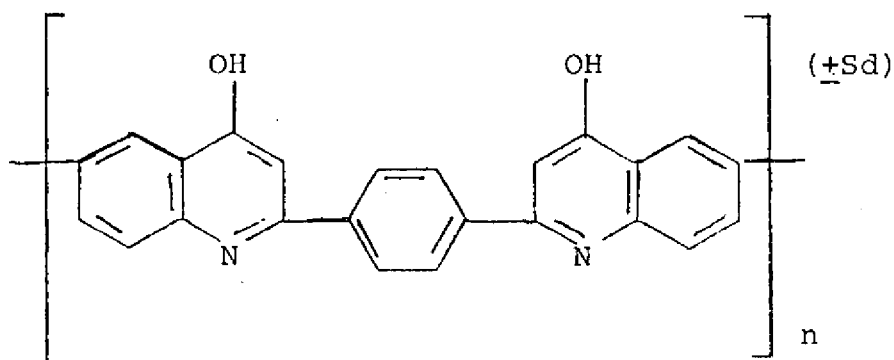


Un altro polimero preferito ha la formula:

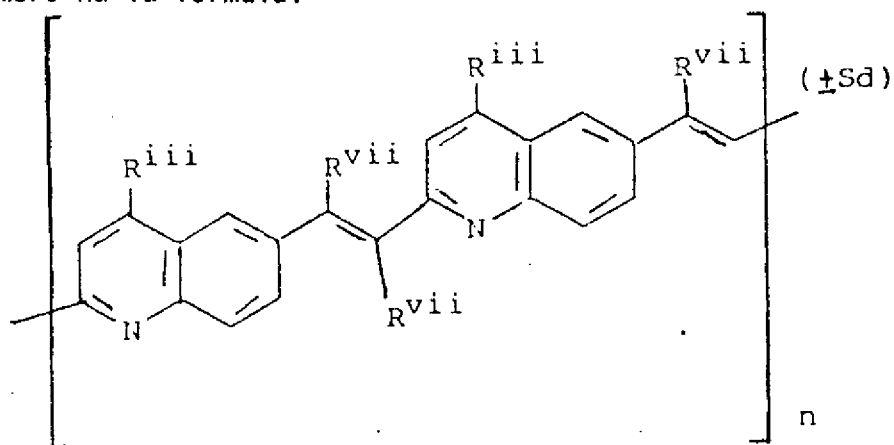


dove Z è una unità collegante.

Un altro polimero preferito ha la formula:

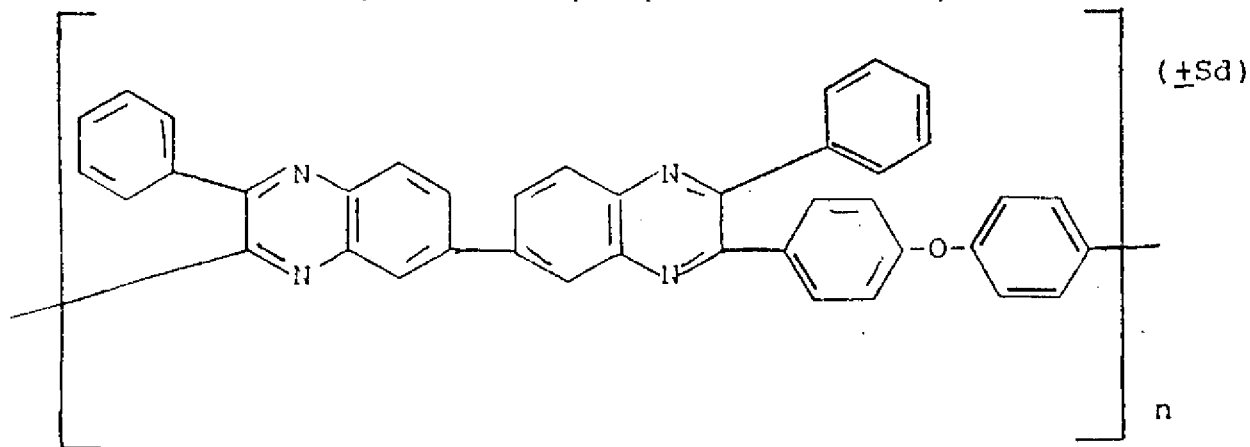


Un altro polimero preferito è ottenuto quando R e R' sono diradicali chinolinici con un gruppo Rⁱⁱ sostituyente nella posizione 4 e R^{iv} è metile o H e il polimero ha la formula:



Ancora un altro polimero preferito si ha quando Rⁱⁱⁱ è fenile e R^{vii} è H.

Un polimero preferito di poli(fenilchinossalina) ha la formula:



La batteria sarà più chiaramente illustrata con riferimento alla FIG. 1.

La FIG. 1 rappresenta una batteria primaria o secondaria 10. La batteria 10 presenta un involucro 12 che contiene l'anodo 14 ed il catodo 16 separati da

un setto separatore 18. La batteria viene caricata riducendo l'anodo ed ossidando il catodo mentre gli elettrodi 14 e 16 sono immersi in un elettrolita di supporto disciolto in un solvente. L'elettrolita di supporto implica un sale o altra coppia catione-anione, disciolti in un solvente adatto. L'elettrolita di supporto ed il solvente sono rappresentati come l'elettrolita 20. Dei fili 24 e 22 si collegano all'anodo 14 e rispettivamente al catodo 16 per la carica e la scarica della batteria 10.

Quando gli elettrodi 14 o 16 sono prodotti da polimeri, gli elettrodi 14 e 16 sono prodotti sopra o in contatto con un collettore di corrente, non illustrato, quale un filo o foglia di platino, o altro materiale conduttivo a bassa resistenza adatto che non reagisca dannosamente col polimero. Sono anche adatti materiali quale feltro al carbone, grafite, carbone vetroso, platino, oro, e simili. Preferibilmente, il collettore di corrente ha una conduttività di circa $100 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o superiore.

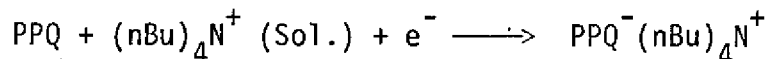
I polimeri a sistema ad anello eterociclico contenente azoto, a sei membri, fuso, possono essere sia l'anodo 14, sia il catodo 16. Per esempio, se il catodo è un polimero quale poli-2,6-chinolina o poli-2,6-(4-fenilchinolina), allora i metalli alcalini come litio, sodio e simili con potenziali di ossidoriduzione più negativi sarebbero l'anodo. Se il polimero fosse un anodo, allora materiali con un potenziale di ossidoriduzione meno negativo, quali Ag, Fe, o un polimero quale polipirrolo, sarebbero il catodo.

Quando l'anodo 14 è preferibilmente prodotto da polimeri quali poli-2,6-chinolina, poli-2,6-(4-fenilchinolina), polichinossalina, i loro derivati sostituiti, e simili, elencati nella domanda di brevetto USA N. 304410, l'anodo viene caricato riducendo elettrochimicamente, ossia caricato negativamente, la poli-chinolina in presenza di cationi elettrolitici di supporto disciolti in un solvente. I cationi si associano con e drogano il polimero.

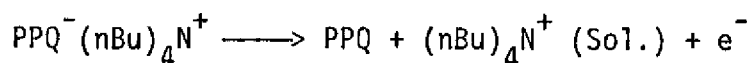
Adatti cationi elettrolita vengono scelti da cationi quali Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, e $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ e simili, come descritto nella domanda di brevetto USA Serie N. 304410. Il catione può essere un qualunque catione il cui sale può essere disciolto nel solvente e non reagisca dannosamente con i materiali elettrodici. Gli anioni del sale possono essere: F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , BF_4^- , NO_3^- , PF_6^- , AsF_6^- , e simili. Possono essere usate miscele

dei sali.

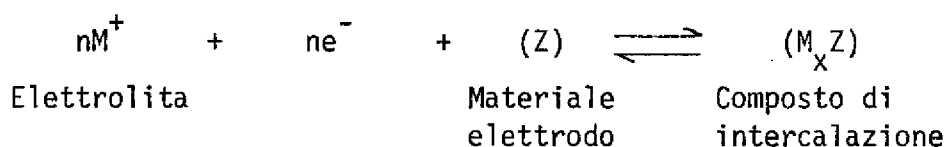
Ad esempio, la carica di una batteria contenente una polichinolina (PPQ) come anodo, con la parte cationica di un elettrolita, quale tetrabuttilammonio-tetrafluoroborato, $[(nBu)_4N^+]$, disciolta in un solvente come l'acetonitrile, (Sol.), può essere illustrata dalla seguente reazione:



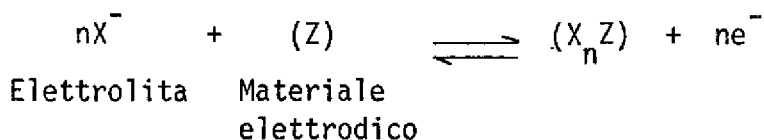
Durante la scarica della batteria, la reazione anodica si può illustrare come segue:



In questo esempio, il catodo 16 può essere qualunque materiale che possa essere ossidato durante la carica della batteria e non reagisca dannosamente con l'anodo. Adatti esempi di materiali catodici comprendono argento rivestito con un alogenuro di argento come AgBr, AgCl, o AgI; polimeri come poliacetilene, polipirrolo, solfuro di polifenilene, polifenilene, o poli-1,6-eptadiene; oppure un composto di intercalazione avente un potenziale ossidoriduttivo che sia più positivo del potenziale ossidoriduttivo dell'anodo. Un elettrodo di intercalazione è definito come un materiale elettrodico avente una struttura ospitante reticolare, (Z), la quale partecipa ad una reazione elettrochimica attraverso un meccanismo di intercalazione, dando un composto di intercalazione:



oppure



Li_xTiS_2 è un esempio di un adatto materiale catodico di composto di intercalazione. Li_xTiS_2 ha un dichiarato potenziale di ossidoriduzione di circa -0,8 volt.

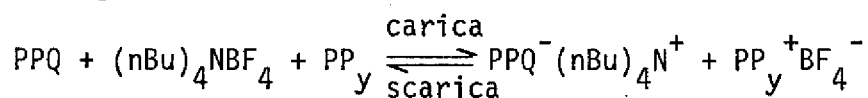
Ulteriori esempi di composti di intercalazione sono i calcogenuri del gruppo IV-B quali TiS_2 , $TiSe_2$; metalli del gruppo V-B come V_2S_5 , $V_2Se_{4,5}$, $(NH_4)_3VS_4$; metalli del gruppo VI-B come $(NH_4)_2MoSe_2$; e metalli del gruppo VIII quali FeS , FeS_2 , CoS , CoS_2 , NiS , NiS_2 ; e simili.

Il catodo a sua volta può essere una forma sale del polimero o una forma N-alchilata del polimero, quale: poli-2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio, con un anione. Ioni adatti sono: Cl^- , Br^- , F^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , NO_3^- , e simili.

Secondo una soluzione preferita, il catodo può essere un materiale polipirrolo, PP_y , come suggerito da A.F. Diaz, J. C. S. Chem. Com., 1979, pagg. 635-636, qui incluse per riferimento. Se il catodo è polipirrolo, con un solvente per l'elettrolita di acetonitrile con l'elettrolita di supporto di tetrabutilammonio-tetrafluoroborato ivi disciolto, la carica del PP_y nella batteria è illustrata come segue:



La reazione complessiva carica e scarica della batteria secondaria è illustrata come segue:



Per le soluzioni precedentemente illustrate della batteria, il setto separatore 18 deve solo impedire che si creino corto circuiti fra l'anodo ed il catodo. Un esempio appropriato sarebbe una griglia di nylon a maglia fine. Secondo l'invenzione, può essere usato qualsiasi separatore, a condizione che esso sia un isolatore elettrico e non sia solubile nella soluzione di elettrolita, e non impedisca il libero passaggio di ioni. Un altro esempio sarebbe una griglia di teflon. Alternativamente, occorre che il setto separatore sia una membrana ione-selettiva, qualora venga scelto un elettrolita di supporto o contro-elettrodo che reagisce chimicamente con l'elettrodo polimerico. La separazione ione-selettiva verrebbe a dividere la batteria 10 in un compartimento anodico e un compartimento catodico. Ad esempio, è necessario un setto separatore ione-selettivo quando l'anodo è PPQ ed il catodo è Ag, Fe, Cu, Zn, Ni, Pd, Sn, o altro metallo che potrebbe placcarsi sull'anodo.

La parte solvente dell'elettrolita 20 può comprendere qualsiasi liquido che discioglie l'elettrolita di supporto nella sua forma ionica. Solventi adatti possono essere qualunque materiale che non dissolva l'elettrodo, l'involucro, o il setto separatore, quale acetonitrile, carbonato di propilene, tetraidrofuro, propionitrile, butirronitrile, fenil-acetonitrile, dimetilformamide, di

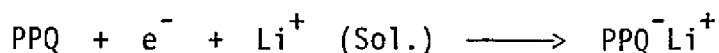
metossietano, dimetilsolfossido, piridina, o loro miscele, e simili. Qualsiasi agente gelificante noto nel settore, che sia atto ad accrescere la viscosità dell'elettrolita di supporto senza inibire la dissociazione dell'elettrolita di supporto o il movimento di elettroni attraverso di esso, è adatto; ad esempio, amido, gomma guarica, e simili.

La tensione in uscita dalla batteria è determinata dalla differenza tra il potenziale di ossidoriduzione del materiale anodico ed il potenziale di ossidoriduzione del materiale catodico. Ad esempio, la poli-2,6-(4-fenilchinolina) riduce con un potenziale di circa -2 volt rispetto allo standard Elettrodo Calomel (SCE), ossia, un potenziale ossidoriduttivo di circa -2,0 volt. Il polipirrolo ossida con un potenziale di circa 0 volt, rispetto a SCE. Se viene costruita una batteria mono-pila usando tali due polimeri come anodo e rispettivamente come catodo, una griglia a maglie di nylon come setto separatore tra gli elettrodi, ed una soluzione elettrolita di tetraetilammonio-tetrafluoroborato disciolto in acetonitrile, allora la tensione in uscita della risultante pila è pari a circa 2 volt. Questo è paragonabile alla tensione di una batteria monopila al piombo/ossido di piombo-acido. Il collegamento in serie di 6 pile della batteria fornirebbe un sistema standard 12 volt quale quello usato negli autoveicoli e simili. Qualsiasi numero di pile potrebbe essere collegato in parallelo per dare la necessaria e desiderata corrente in uscita.

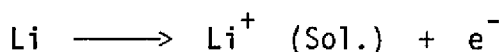
In una soluzione alternativa dell'invenzione, il polimero è accoppiato ad un materiale elettrodico avente un potenziale di ossidoriduzione più negativo di quello del polimero. In questo tipo di batteria, il polimero funziona da catodo. Materiali adatti con potenziali di ossidoriduzione più negativi, che possono funzionare da anodo sono i metalli come Li, Na, K, Rb, Cs, o una lega di questi. L'anodo può anche essere un composto di intercalazione avente un potenziale di ossidoriduzione più negativo di quello del catodo polimerico, quale Li_xWO_2 . Li_xWO_2 ha un potenziale di ossidoriduzione di circa -2,5 volt.

Ad esempio, si può produrre una batteria con un catodo PPQ ed un anodo Li. Durante la scarica della batteria, il catodo PPQ viene ridotto, ossia negativamente caricato, e drogato con la parte cationica di un sale elettrolita contenente litio, quale il perclorato di litio, disciolto in carbonato di propilene. L'anodo litio viene ossidato elettrochimicamente. Il catodo può essere ossidato

elettrochimicamente, ossia caricato positivamente, e drogato con la parte anionica di un sale elettrolita contenente litio, disciolto in carbonato di propilene. Durante la scarica, la reazione catodica può essere illustrata come segue:



La reazione anodica può essere rappresentata come segue:



La reazione complessiva si può illustrare come segue:



L'uso dei polimeri eterociclici contenenti azoto, a sei membri, fusi, per la costruzione dell'anodo e/o catodo rappresenta un perfezionamento significativo, per la stabilità elettrochimica della risultante batteria, nei confronti di ciò che si è realizzato col poliacetilene ed altri materiali polimerici conduttivi riportati finora. La caratteristica distintiva dei polimeri secondo la invenzione che apporta tale perfezionamento è il fatto che essi si compongono di unità ripetitive, le più semplici delle quali formano esse stesse cationi o, rispettivamente, anioni stabili, con la ossidazione o la riduzione elettrochimica. Come risultato della stabilità elettrochimica, la mia batteria può subire ripetute scariche a fondo. Inoltre, la batteria PPQ fornisce un ritmo estremamente alto di scarica corrispondente ad una densità di potenza di punta di circa 12 kw/lb. In aggiunta, l'intensità di scarica e carica è quasi del 100%. Con 60 cicli di carica e scarica a fondo, un anodo di polichinolina non presenta cambiamenti rilevabili nelle sue caratteristiche.

La batteria non è limitata al tipo di costruzione illustrato in figura. La batteria può essere prodotta in forma cilindrica, in cui strati alternati di polichinolina, un setto separatore incorporante un elettrolita, ed un catodo quale polipirrolo, vengono arrotolati in una configurazione a spirale, come visto in sezione trasversale, e sono tubolari nel senso della lunghezza. Potrà essere usato un qualunque numero di strati alternati di materiale anodico e catodico, separati da un setto separatore, in modo da aumentare la capacità di immagazzinamento carica e l'uscita in potenza della batteria.

Avendo descritto gli elettroliti, la batteria ed i metodi di fabbricazione

della batteria, vengono forniti i seguenti esempi illustrativi dell'invenzione e non limitativi dell'ambito della stessa. Modifiche che potrebbero essere ovvie per chi ha una consueta esperienza in questo settore, sono previste rientrare nell'ambito dell'invenzione.

ESEMPI

Esempio 1

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetrabuttilammonio-bromuro, acetonitrile/bromuro di argento/argento, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) serviva da materiale anodico e l'argento/bromuro di argento da materiale catodico. Uno spezzone di 10 cm di lunghezza di filo di argento venne anodizzato in una soluzione di acetonitrile di Bu_4NBr , passando circa 20 coulomb di carica per formare uno strato di AgBr . Un filo di platino venne rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di meta-cresolo/ P_{205} del polimero, seguita da una neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. La pellicola risultante aveva uno spessore di pochi micron. I due elettrodi vennero immersi in una soluzione ad una mole di Bu_4NBr in acetonitrile e predisposti in modo da non toccarsi tra loro. La pila è stata caricata collegando gli elettrodi ad una pila a secco da 2,7 volt per alcuni minuti. La batteria risultante ha esibito una tensione a vuoto di 0,75 volt ed una corrente di cortocircuito di 340 microamper, corrispondente ad una densità di corrente di 3,5 milliamper per centimetro quadrato.

Esempio 2

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/polipirrolo/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servita come materiale anodico ed il polipirrolo come materiale catodico. E' stata elettrodepositata una pellicola di polipirrolo su di un elettrodo a foglia di platino dell'area di 10 cm^2 , seguendo le procedure di A. F. Diaz, pubblicate in "J.C.S. Chem. Com.", 1979, pagg. 635-636, qui incorporate per riferimento. Una pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) è stata co

lata su di un secondo elettrodo in foglia di platino, in maniera uguale a quanto descritto nell'Esempio 1. Tali due elettrodi sono stati immersi in una soluzione a 0,5 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. Gli elettrodi sono stati separati con una rete di nylon. La pila è stata caricata con una pila a secco da 2,7 volt entro un periodo di alcuni minuti. La risultante batteria ha presentato una tensione a vuoto di 2 volt ed una corrente di cortocircuito di 250 milliamper, corrispondente ad una densità di corrente di circa 12 milliamper per cm quadrato. La batteria scaricata venne ricaricata collegandola ad una pila a secco esterna da 2,7 volt per un periodo di pochi minuti. Oltre 100 cicli di carica-scarica sono stati realizzati in questo modo senza alcun cambiamento nella tensione a vuoto, nella corrente di cortocircuito o nella capacità della batteria.

Esempio 3

E' stata prodotta una batteria al litio/perclorato di litio, carbonato di propilene/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) ha servito da materiale catodico ed il litio da materiale anodico. L'anodo al litio è stato preparato elettrodepositando un rivestimento fresco al litio su di un elettrodo in foglia di platino misurante 20 cm^2 , da una soluzione di LiClO_4 in carbonato di propilene, passando un totale di -58 coulomb di carica. Un analogo elettrodo in foglia di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) come nell'Esempio 1. La batteria è stata assemblata immergendo i due elettrodi faccia contro faccia in una soluzione di LiClO_4 in carbonato di propilene e separandoli con uno schermo in rete di nylon per evitare cortocircuiti. La batteria era caricata con una pila a secco di 2,7 volt. La tensione a vuoto della batteria era 2,37 volt con una corrente di cortocircuito di 95 milliamper corrispondente ad una densità di corrente di 5 milliamper per centimetro quadrato. La batteria scaricata è stata ricaricata collegandola per circa un minuto ad una pila a secco esterna da 2,7 volt. I successivi cicli di carica-scarica si sono svolti con risultati analoghi, ma mostrando una graduale riduzione della capacità della batteria.

RIVENDICAZIONI:

1. Elettrodo per batteria che comprende un collettore di corrente ed un polimero a contatto con detto collettore di corrente, detto polimero comprende un sistema ad anello eterociclico contenente azoto, a sei membri, fuso.
2. L'elettrodo secondo la rivendicazione 1 in cui il polimero comprende unità diradicali ricorrenti che hanno da 1 a 6 atomi di azoto distribuite con e lungo gli anelli fusi in cui ciascun anello contiene 3 o meno atomi di azoto legati in successione.
3. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui gli anelli fusi contengono 1 atomo di azoto e sono diradicali posizionali di chinolina, isochinolina, 9aH-chinolina e chinolizinio.
4. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui gli anelli fusi contengono 2 atomi di azoto e sono diradicali posizionali di cinnolina, chinazolina, chinossalina, 2-fenilchinossalina, ftalazina, 1,5-naftiridina, 1,6-naftiridina, 1,7-naftiridina, 1,8-naftiridina, 2,6-naftiridina, e copirina.
5. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui gli anelli fusi contengono 3 atomi di azoto e sono diradicali posizionali di 1,2,3-benzotriazina; 1,2,4-benzotriazina; pirido (3,2-d) pirimidina; pirido (4,3-d) pirimidina; pirido (3,4-d) pirimidina; pirido (2,3-d) pirimidina; pirido (2,3-b) piridazina; pirido (3,4-b) piridazina; pirido (2,3-d) piridazina; e pirido (3,4-d) piridazina.
6. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui gli anelli fusi contengono 4 atomi di azoto e sono diradicali posizionali di piridazino (4,5-c) piridazina; pirimido (5,4-d) pirimidina; pteridina; pirimido (4,5-d) piridazina; pirimido (4,5-d) pirimidina; pirazino (2,3-b) pirazina; pirazino (2,3-d) pirimido (4,5-c) piridazina; pirazino (2,3-c) piridazina; pirido (3,2-d)-v-triazina; e pirido (2,3-e)-as-triazina.
7. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui gli anelli fusi contengono 5 atomi di azoto e sono diradicali posizionali di pirimido (4,5-e)-as-triazina e pirimido (5,4-d)-v-triazina.

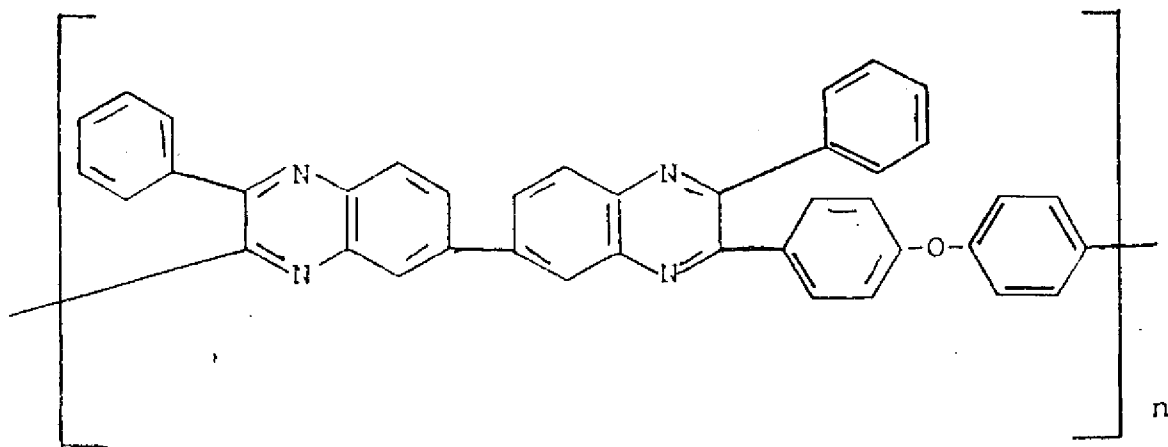
8. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui gli anelli fusi contengono 6 atomi di azoto e sono diradicali posizionali di as-triazino (6,5-d)-v-triazina e s-tetrazino (1,2-a)-s-tetrazina.

9. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui le unità ricorrenti sono di radicali sono scelti dal gruppo composto da chinolizinio; 9aH-chinolina; piridazino (1,2-a) piridazina; pirido (1,2-a) pirazina; pirido (1,2-a) pirimidin-5-io; pirimido (1,2-a) pirimidin-5-io; e pirazino (1,2-a) pirazina.

10. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui il polimero è scelto dai polimeri contenenti unità diradicali posizionali ^{scelti} dal gruppo composto da chinolina; isochinolina; chinolina sostituita; isochinolina sostituita; chinossalina; chinossalina sostituita; o miscele di questi.

11. L'elettrodo secondo la rivendicazione 10 in cui dette unità ricorrenti di chinolina e chinolina sostituita sono diradicali collegati alle posizioni 2,6 o 3,6 o miscele di detti diradicali.

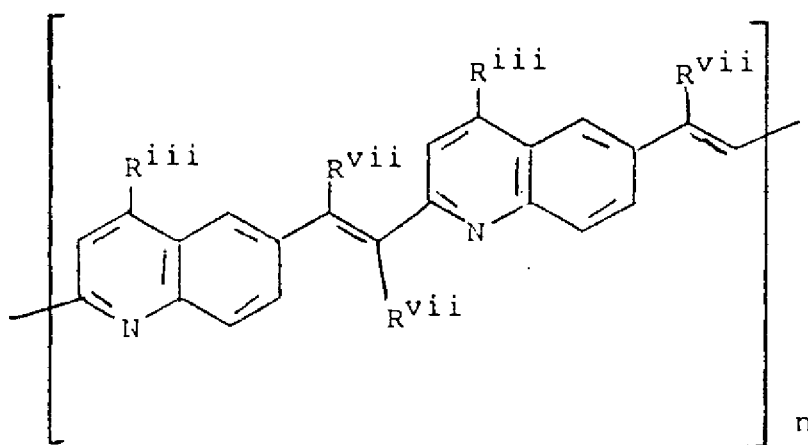
12. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui il polimero ha la formula:



13. L'elettrodo secondo la rivendicazione 10 in cui il polimero è un copolimero comprendente unità ricorrenti di diradiale chinolina o diradiale chinolina sostituita in cui i diradicali sono cosparsi da una unità di collegamento ed i diradicali sono collegati alle posizioni 2,6 o 3,6, e miscele di questi.

14. L'elettrodo secondo la rivendicazione 13 in cui R^{iii} è un gruppo sostituyente

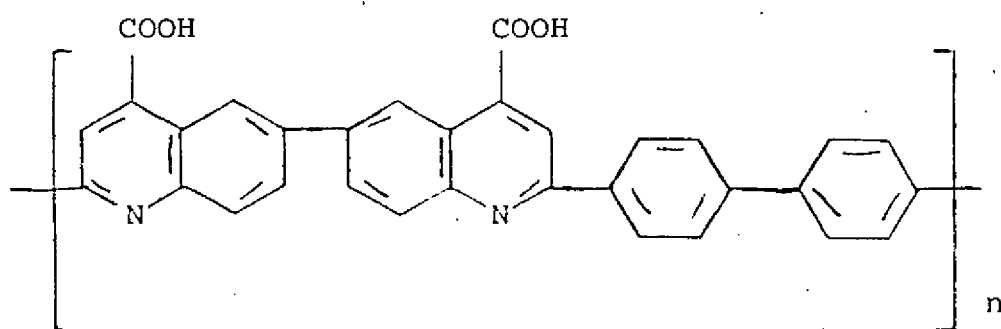
scelto da H, alchile con da 1 a 4 atomi di carbonio, alcossi con da 1 a 4 atomi di carbonio, un alchiltio con da 1 a 4 atomi di carbonio, un gruppo cicloalifatico con da 5 a 6 atomi di carbonio, un gruppo alchenile con da 2 a 4 atomi di carbonio, un gruppo arile con da 6 a 10 atomi di carbonio, un gruppo arile con da 6 a 10 atomi di carbonio sostituiti da 1 a 3 gruppi alchile con da 1 a 4 atomi di carbonio, gruppi alchinile con da 1 a 4 atomi di carbonio, gruppi alchenile con da 1 a 4 atomi di carbonio, gruppi alcossi con da 1 a 4 atomi di carbonio, da 1 a 3 gruppi ciano, da 1 a 3 atomi alogenati, gruppi ammino dialchile con da 1 a 4 atomi di carbonio, un alchiltiolo con da 1 a 4 atomi di carbonio, un gruppo eterociclico insaturo, contenente azoto, con 5- o 6- elementi; R^{vii} è H o CH_3 ; e il polimero ha la seguente formula:



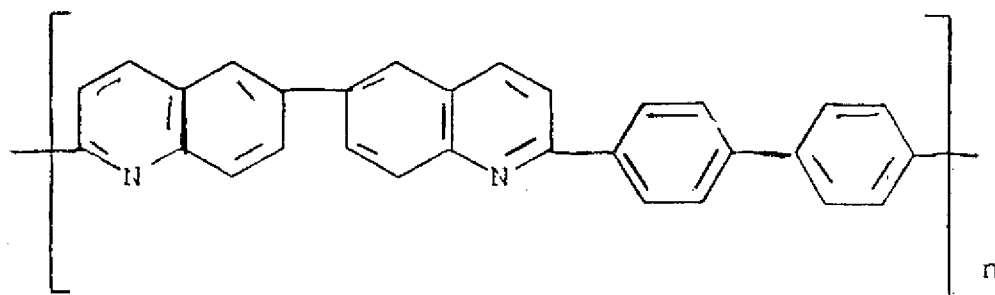
15. L'elettrodo secondo la rivendicazione 14 in cui R^{iii} è fenile.

16. L'elettrodo secondo la rivendicazione 15 in cui R^{vii} è H.

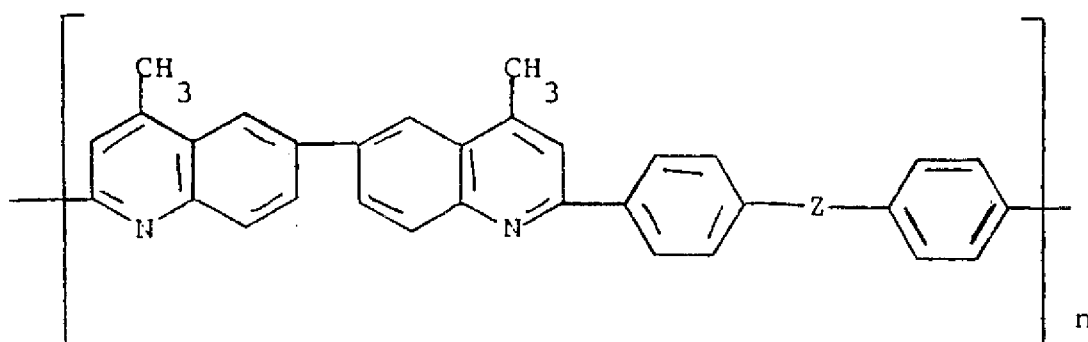
17. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui il polimero ha la formula:



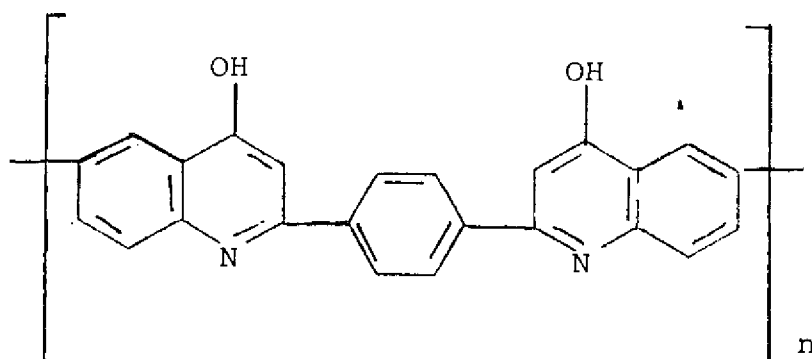
18. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui il polimero ha la formula:



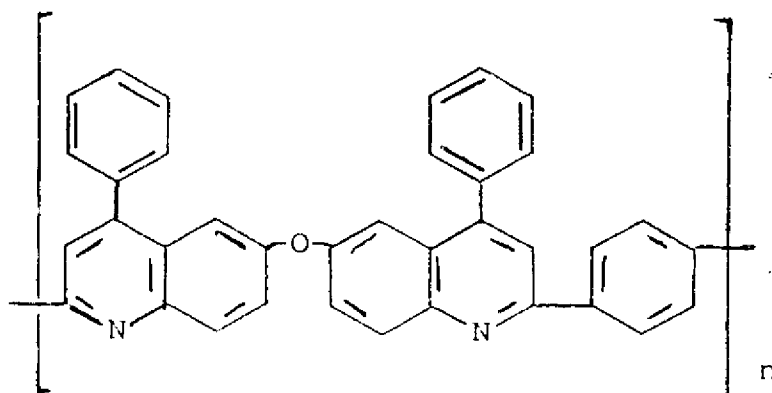
19. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui il polimero ha la formula:



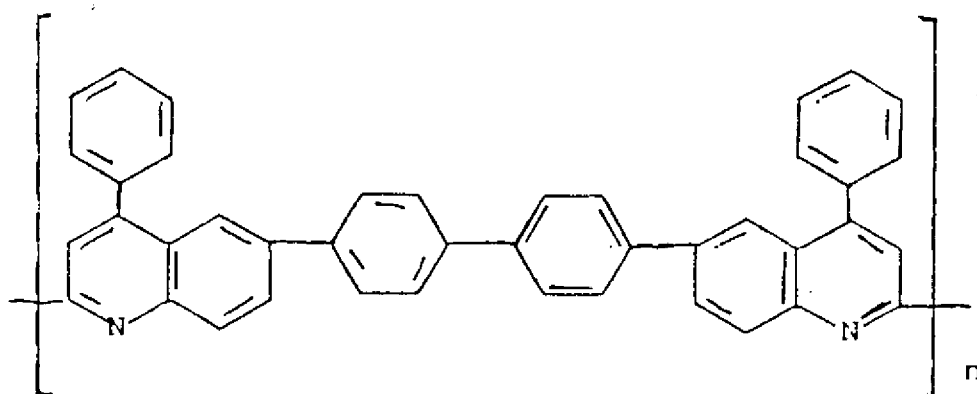
20. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui il polimero ha la formula:



21. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui il polimero ha la formula:



22. L'elettrodo secondo la rivendicazione 2 in cui il polimero ha la formula:



23. La batteria secondo la rivendicazione 2, 10, 13 o 14 in cui il collettore di corrente ha una conduttività uguale a o maggiore di circa $100 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

24. L'elettrodo secondo la rivendicazione 23 in cui il polimero costituisce l'anodo di una batteria.

25. L'elettrodo secondo la rivendicazione 23 in cui il polimero costituisce il catodo di una batteria.

26. La batteria secondo la rivendicazione 23 in cui il collettore di corrente è oro, platino, feltro al carbone, grafite, carbone vetroso.

ESTRATTO DELLA DESCRIZIONE

Elettrodi per batteria e batterie fabbricate con polimeri a sistema ad anelli eterociclici insaturi contenenti azoto, a sei elementi fusi.

SIA NOTO, che Io, YORAM S. PAPIR, cittadino degli Stati Uniti d'America e residente nella Città di Emeryville, Contea di Alameda, Stato della California, ho inventato nuovi ed utili miglioramenti in

BATTERIE FABBRICATE CON POLIMERI ELETTRIOATTIVI

RIFERIMENTO INCROCIATO A DOMANDE CORRELATIVE

Questa domanda si riferisce alla mia domanda intitolata "ELETTRODI PER BATTERIA FABBRICATI CON POLIMERI", detta domanda depositata simultaneamente a questa allegata e completamente e per tutti gli scopi incorporata in questa per riferimento.

S5550	31.12.81	334509	03-1620 4 101	65.00CH
S5551	31.12.81	334509	03-1620 4 102	62.00CH
S3866	18.02.82	334509	03-1620 4 102	18.00CH

BATTERIE FABBRICATE CON POLIMERI ELETTRIOATTIVI

CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce alle batterie. Più specificamente, l'invenzione riguarda le batterie nelle quali sono incorporati, come elettrodi, dei polimeri conduttivi, stabili, trattabili.

Sono attualmente in corso ricerche estensive nel campo dei sistemi di batterie ricaricabili, ossia secondarie, con alta densità di energia, stabili e leggere. Due applicazioni importanti di tali batterie secondarie sono, fra l'altro, l'accumulazione di energia elettrica per la propulsione dei veicoli elettrici, ed il livellamento del carico per servizi utilitari elettrici.

Le attuali tecnologie di produzione delle batterie, attivamente oggetto di studio, presentano diversi inconvenienti. Parecchie delle nuove, leggere batterie secondarie che sono allo studio, fanno uso di materiali che sono spontaneamente combustibili o altamente tossici, quali il litio, il sodio, lo zolfo allo stato fuso e simili. Altri sistemi, quali le batterie depolarizzate ad aria, utilizzano elettroliti al carbonato fuso, i quali richiedono

il lavaggio dal CO_2 della corrente di gas addotta all'elettrodo ad aria per evitare l'accumulo di acido. Diversi altri materiali potenzialmente utili per gli elettrodi delle batterie vanno soggetti a formazioni dendritiche con la elettrodeposizione, e sono perciò inadeguati per una ripetuta carica-scarica. Questi fattori hanno indotto ad una ricerca incessante volta a tecnologie alternative di produzione delle batterie. Recentemente, è stato reso noto un nuovo approccio verso le batterie secondarie incorporanti il polimero elettricamente conduttivo poliacetilene. Il polimero poliacetilene è stato descritto nei brevetti US N. 4222903 e N. 4204216, entrambi i quali brevetti sono qui incorporati come riferimento. Il poliacetilene è un esempio di polimero organico che può essere reso conduttivo mediante adatte procedure di drogaggio. In un processo di drogaggio elettrochimico, i polimeri conduttori si possono usare come elettrodi in una batteria. La possibilità di caricare e scaricare ripetutamente tali polimeri permette l'uso dei medesimi come elettrodi in batterie secondarie. Il modo in cui la carica è incorporata nel poliacetilene non implica elettrodeposizione nè richiede materiali pericolosi, il che rende questa tecnologia alternativa attraente in linea di principio. Tuttavia, il materiale poliacetilene presenta diversi inconvenienti. Il materiale non può essere fatto in una forma trattabile, cioè non è un polimero lavorabile per soluzione o fusione. Nella sua forma caricata, il poliacetilene non è chimicamente stabile, limitando perciò fortemente il periodo di vita dell'eventuale dispositivo a batteria secondaria fabbricato da tale polimero. Altri polimeri elettricamente conduttivi, come solfuro di polifenilene, polifenilene vinilene, e simili, presentano le stesse deficienze del poliacetilene. Tali deficienze in stabilità chimica limitano fortemente la stabilità di elettrodo di una batteria fabbricata con questi. La stabilità elettrochimica di una batteria è in rapporto alla capacità di mantenere il desiderato livello di carica dopo immagazzinamento prolungato (durata di utilizzo) e dopo ripetuti cicli di carica-scarica (durata ciclica).

Sarebbe pertanto desiderabile disporre di una batteria primaria o secondaria leggera, stabile, comprendente elettrodi prodotti da polimeri elettroattivi trattabili, i quali possano essere fabbricati sia da una soluzione, sia da una massa fusa, nella sagoma di elettrodo desiderata. Gli elettrodi devono poter essere caricati elettrochimicamente, per dare materiali elettrodici conduttivi,

stabili, utilizzabili come il catodo o l'anodo di una batteria primaria a densità di energia alta, di basso peso, e reversibilmente caricati per dare una batteria secondaria. Inoltre, sarebbe anche altamente desiderabile disporre di materiale o materiali che permettano ampie sostituzioni di atomi o gruppi di atomi lungo la catena polimerica principale, o come sostituenti di gruppi laterali alla catena polimerica principale, onde realizzare le proprietà elettriche, morfologiche e meccaniche degli elettrodi polimerici della batteria. Di più, per accrescere la stabilità elettrica, sarebbe preferibile avere elettrodi fabbricati da polimeri le cui unità ricorrenti siano capaci di formare cationi o anioni stabili con l'ossidazione o la riduzione elettrochimica.

Sarebbe pure auspicabile disporre di una batteria stabile, leggera, in cui la morfologia degli elettrodi polimerici si possa controllare ed ottimizzare usando tecniche di trattamento dei polimeri, le quali sono ben note a chiunque esperto nel settore del trattamento in soluzione o del trattamento in fusione dei materiali polimerici tradizionali. In aggiunta, è auspicabile disporre di una batteria che si possa far funzionare sotto normali condizioni ambientali e la quale non contenga sostanze altamente tossiche o spontaneamente combustibili.

E' parimenti desiderabile realizzare densità energetiche e densità di energia più elevate di quelle presentate dalle batterie tradizionali. Inoltre, onde aumentare l'area superficiale di elettrodo e quindi la densità di potenza, sarebbe desiderabile avere una batteria primaria o secondaria leggera comprendente una pluralità di sottili elettrodi polimerici uniti a sandwich fra loro in forma laminare, i quali possono essere fabbricati in una varietà di configurazioni non tradizionali per batterie. Per applicazioni in veicoli a propulsione elettrica, queste configurazioni non tradizionali possono inserirsi in qualunque spazio entro il veicolo, ad esempio nei pannelli interni di porta, nella bagliera, nel cofano, sotto o entro i sedili, ecc.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Io ho inventato una batteria primaria o secondaria incorporante almeno un elettrodo in polimero organico elettroattivo, la quale possiede le proprietà auspicabili precedentemente elencate. L'elettrodo (o elettrodi) incorporati nella batteria, nella loro forma più semplice comprendono un collettore di corrente, quale filo metallico o foglia metallica o altro qualsiasi conduttore

elettrico, e un polimero capace di essere caricato ad uno stato conduttivo in un modo reversibile in contatto con, o circondante il collettore di corrente. Il polimero esibisce una considerevole stabilità nello stato conduttivo caricato.

Il polimero elettroattivo comprende unità ricorrenti di un sistema ad anello eterociclico insaturo contenente azoto, a sei elementi, fuso, che può essere drogato chimicamente o elettrochimicamente ad uno stato conduttivo. Polimeri adatti sono stati descritti nelle mie domande di brevetto depositate precedentemente, domanda USA N. 264915, depositata il 18 maggio 1981 e N. 304410, depositata il 21 settembre 1981. Tutti gli insegnamenti e divulgazioni di dette domande devono essere completamente e per tutti gli scopi comprese in questa come riferimento. I polimeri sono fabbricati da unità ricorrenti di sistemi ad anello eterociclico insaturo contenenti azoto, a sei membri, fusi, sia direttamente connessi a varie posizioni dell'anello, sia separati da una o più unità di connessione che legano i sistemi ad anello eterociclico insieme.

Questi polimeri sono di materiali trattabili. Polimeri organici trattabili sono quelli che possono essere prontamente modellati, formati, stampati, pressati, colati, ecc. negli articoli desiderati dallo stato liquido, cioè sia dallo stato fuso, vitreo fluido, sia da soluzione dopo il completamento della reazione di polimerizzazione. Così, questi polimeri possono essere facilmente fabbricati come elettrodi di qualunque desiderabile geometria e morfologia usando adatte, note tecniche di trattamento dei polimeri.

Inoltre, questi polimeri trattabili possono essere resi conduttivi da reazioni di ossidazione o riduzione elettrochimica reversibile. Durante l'ossidazione o riduzione del polimero, anioni o cationi, rispettivamente, sono incorporati nella matrice polimerica dalla soluzione elettrolita. Questo processo di carica prevede un meccanismo per l'immagazzinamento dell'energia elettrica nell'elettrodo polimerico. Il polimero può formare l'uno o l'altro elettrodo nella batteria. Il polimero è un catodo quando sono scelti materiali anodici che hanno un potenziale di ossidoriduzione più negativo di quello del polimero, quali litio, sodio, e simili. Il polimero è un anodo quando sono scelti materiali catodici i quali hanno un potenziale di ossidoriduzione meno negativo di quello del polimero, quale il rame, polipirrolo e simili. La tensione della batteria

è determinata dalla differenza tra i singoli potenziali di ossidoriduzione di elettrodo dei materiali elettrodici.

I polimeri preferiti della mia domanda copendente sono stabili nei loro stati caricati, in quanto essi sono composti di unità ripetitive che formano esse stesse cationi ed anioni stabili, rispettivamente, con l'ossidazione o riduzione elettrochimica. Ciò conferisce stabilità elettrica alla batteria che è fabbricata con questi.

La densità di energia di una batteria fabbricata con questi polimeri come uno o l'altro elettrodo o entrambi gli elettrodi può essere calcolata dai pesi molecolari del polimero e dai potenziali di ossidoriduzione dell'unità ripetitiva elettrochimicamente attiva. Batterie che forniscono densità di energia di circa 75 watt-ora per libbra possono essere fabbricate dai suddetti polimeri nella batteria.

Gli elettrodi possono essere strettamente spazati e prodotti sotto forma di pellicole sottili, giacchè i polimeri conservano la loro integrità strutturale e dimensionale durante i cicli di carica e scarica. Viceversa, i convenzionali elettrodi metallici richiedono robusti supporti di elettrodo per fornire una superficie per la dissoluzione e la rideposizione del metallo di elettrodo attivo, ed esigono più ampie spaziature fra gli elettrodi onde evitare cortocircuitamento della batteria per effetto della crescita irregolare o crescita dendritica dei materiali metallici degli elettrodi.

Gli elettrodi polimerici richiedono soltanto la quantità di soluzione elettrolita necessaria per far gonfiare i polimeri quanto basta perchè i ritmi di trasporto di ioni siano sufficientemente elevati per garantire un ritmo di scarica ragionevole. Gli ioni di elettrolita possono essere presenti in gran parte nello stato solido come una sospensione in un volume minimo di una soluzione di elettrolita satura fra i due elettrodi. Queste proprietà consentono di realizzare valori di densità di energia i quali superano quelli della maggior parte delle batterie prodotte con tecniche convenzionali.

Il fatto che con questi elettrodi di batteria polimerici non siano necessari supporti di elettrodo robusti, nè ampie spaziature fra gli elettrodi permette anche di aumentare l'area superficiale degli elettrodi in modo sostanziale, senza significativo aumento del peso totale della batteria. Ciò si può ottenere fabbricando una batteria da una serie di sottili elettrodi uniti assieme

a sandwich in forma laminare. Una batteria prodotta con una pluralità di sottili elettrodi in forma laminare presenta un'area superficiale estremamente elevata in rapporto al volume e può raggiungere densità di potenza sostanzialmente più elevate di quanto possibile con i materiali per elettrodi di batterie convenzionali. Tale caratteristica combinata alla possibilità di formare e sagomare i polimeri trattabili in qualsivoglia geometria desiderata, consente di progettare batterie dalle configurazioni estremamente originali ed utili. Ad esempio, batterie quali quelle usate per fornire energia a veicoli elettrici, non richiedono di essere alloggiate in un grande spazio rettangolare nella bagagliaia, ma potrebbero essere stampate secondo forme complementari al profilo della carrozzeria del veicolo.

BREVE DESCRIZIONE DEL DISEGNO

La FIG. 1 rappresenta una batteria incorporante un elettrodo in polimero elettroattivato.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

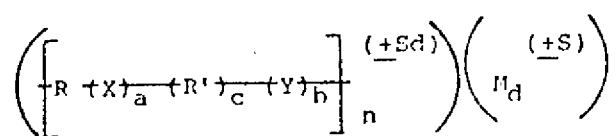
I polimeri a sistema ad anello eterociclico insaturo, contenente azoto, fuso, capaci di incorporare agenti modificanti la conduttività ionica, e le modificazioni elettrochimiche del polimero sono insegnati nella mia domanda indipendente, sono utili come materiali elettrodici in batterie secondo questa invenzione. I polimeri sono composti di unità diradicali di sistemi ad anello eterociclico, contenenti azoto, a sei membri, fusi. Preferibilmente, ciascun anello contiene non più di tre atomi di azoto in successione.

Gli anelli fusi contengono da 1 a 6 atomi di azoto. Gli atomi di azoto sono distribuiti tra gli anelli fusi con tre o meno atomi di azoto legati successivamente in un anello. Esempi adatti di sistemi ad anello fuso ad atomo di azoto singolo sono qualunque dei diradicali di chinolina e isochinolina. Esempi adatti di sistemi ad anello fuso a due atomi di azoto sono qualunque dei diradicali di cinnolina; chinazolina; chinossalina; 2 fenilchinossalina; ftalazina; 1,5 naftiridina; 1,6 naftiridina; 1,7 naftiridina; 1,8 naftiridina; 2,6 naftiridina; copirina e simili. Esempi adatti di sistemi ad anello fuso a tre atomi di azoto sono qualunque dei diradicali di 1,2,3-benzotriazina; 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina; pirido(4,3-d)pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; piri

do(2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)piridazina; pirido(3,4-b)piridazina; piri
do(2,3-d)piridazina; pirido(3,4-d)piridazina; e simili. Esempi adatti di si
stemi ad anello fuso con quattro atomi di azoto sono qualunque dei diradicali
di piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina; pteridina; pirimi
do(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-d)pirimidina; pirazino (2,3-b)pirazina;
pirazino(2,3-d)piridazina; piridazino(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-c)piri
dazina; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido(3,2-d)-v-triazina; pirido(2,3-e)-as-tria
zina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anello fuso, a cinque atomi di
azoto, sono qualsiasi dei diradicali di pirimido(4,5-e)-as-triazina; pirimi
do(5,4-d)-v-triazina; e simili. Adatti esempi di sistemi ad anello fuso, a
sei atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali di as-triazino(6,5-d)-v-tria
zina; s-tetrazino(1,2-a)-s-tetrazina; e simili. Tutti i sistemi ad anello-azo
to fusi precedentemente citati sono noti e descritti in "The Ring Index", 2a
edizione e Supplementi I, II e III, Patterson et al, American Chemical Society.
Le molecole sono sintetizzate in polimeri con metodi noti nel settore, quali
il trattamento con $ZnCl_2$ o $FeCl_3$ ed un alchilioduro, o per diclorurazione se
guita da reazione con molecole opportunamente disostituite quali: solfuro di
sodico, sale disodico o glicole etilenico, e simili. I diradicali possono es
sere modificati con sostituenti i quali modificano le proprietà del polimero,
quali i gruppi che donano o tolgono elettroni, secondo metodi noti nel campo.

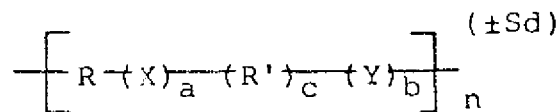
Composti adatti nei quali uno o più degli atomi di azoto sono saturi con
idrogeno o per legame nell'anello fuso o nella forma ionica, includono qualsiasi
diradicale o chinolizinio; 9aH-chinolina; piridazino(1,2-a)piridazina; 2H-piri
do(1,2-a)pirazina; pirido(1,2-a)pirimidin-5-io; pirimido(1,2-a)pirimidin-5-io;
e 2H-pirazino(1,2-a)-pirazina. I composti sono noti e descritti in "The Ring
Index" e Supplementi I, II e III. I polimeri sono fabbricati con metodi noti
nel campo.

I polimeri elettroattivi dell'invenzione hanno la seguente formula:



dove "a" è 0 o 1; "b" è 0 o 1; "c" è 0 o 1; "n" è un numero intero tra 1 e
20.000; "d" è un numero intero tra 1 e 40.000; "s" è un numero intero 1, 2

o 3; R è un sistema ad anello diradiale eterociclico, contenente azoto, fuso, sostituito o non sostituito; R' è identico a oppure diverso da R; X è una unità collegante costituita da un singolo atomo, o da un gruppo di atomi; Y è una unità collegante la quale è identica a, o diversa da X; e M è un atomo o gruppo di atomi agente come uno ione modificatore di conduttività, la cui carica elettrica è opposta alla carica esibita dalla ricorrente unità ripetitiva:



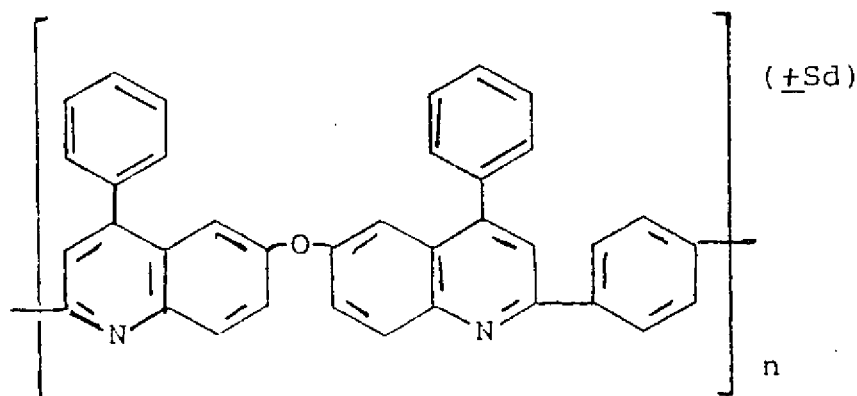
Le unità ripetitive formano il polianione o policatione del polimero elettroattivo.

Il gruppo diradiale R è un sistema ad anelli contenenti azoto, a sei membri, fusi, sostituiti o non sostituiti. I diradicali contengono da 1 a 6 atomi di azoto, distribuiti tra gli anelli a sei membri fusi in cui ogni anello contiene non più di 3 atomi di azoto legati in successione. Adatti gruppi R sono i diradicali di molecole come sopra citate che contengono da 1 a 6 atomi di azoto. Sono preferiti chinolina, isochinolina, derivati sostituiti o miscele di questi. Polimeri chinolinici preferiti hanno i diradicali collegati alle posizioni 2,6 e 3,6. E' preferita la sostituzione nella posizione 4, quale poli-2,6-(4-fenilchinolina). Un altro polimero preferito si compone di unità chinossaliniche, chinossalina sostituita, o miscele di questi.

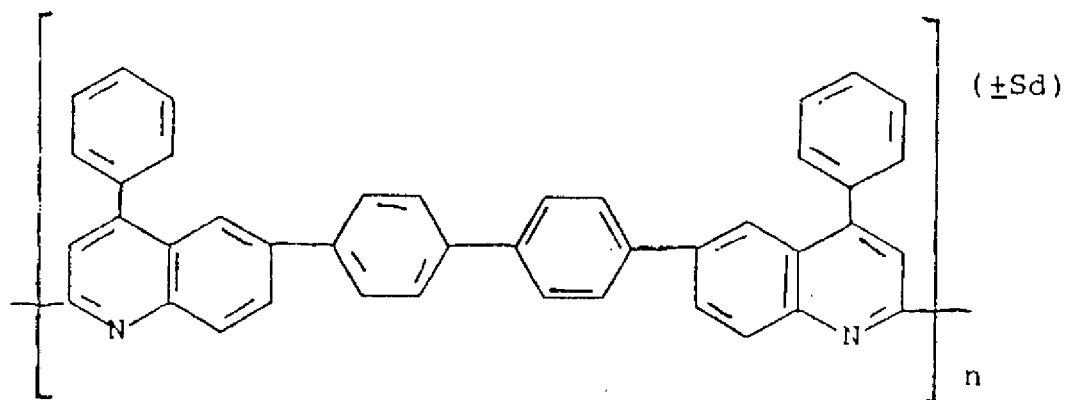
Facoltativamente, i diradicali possono essere separati da una o più unità colleganti le quali siano un atomo o gruppo di atomi capace di legare i diradicali nella catena polimerica. Adatte unità colleganti sono descritte nelle mie precedenti domande. Preferibilmente, le unità colleganti sono fenil, O, bifenil, -CH=CH-, e -C≡C-.

Le seguenti strutture rappresentano polimeri preferiti da essere usati come elettrodi che sono sostituiti e/o incorporati nelle unità colleganti:

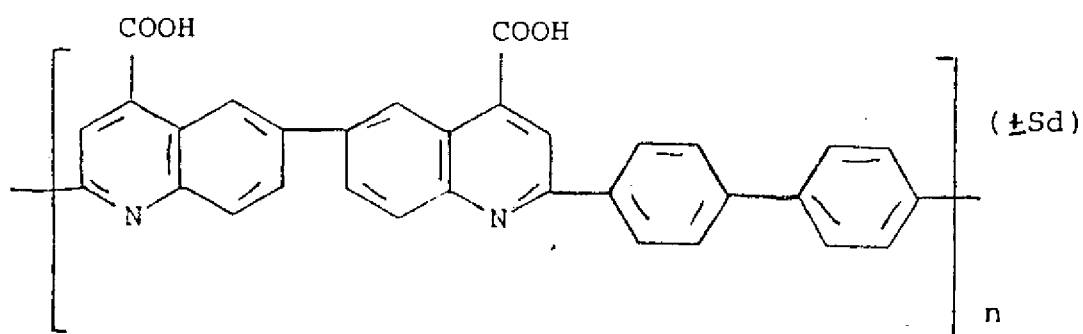
Un polimero preferito ha la formula:



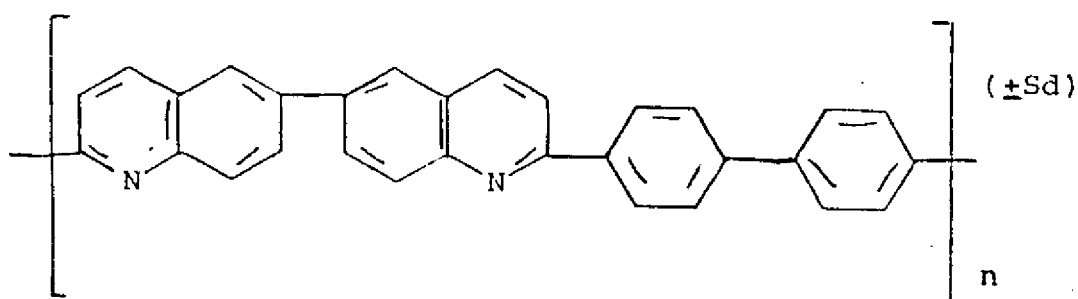
Un altro polimero preferito ha la formula:



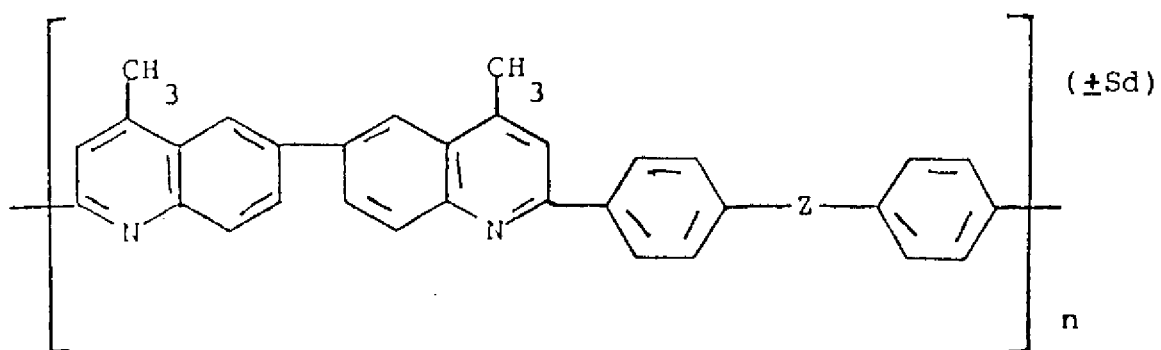
Un altro polimero preferito ha la formula:



Un altro polimero preferito ha la formula:

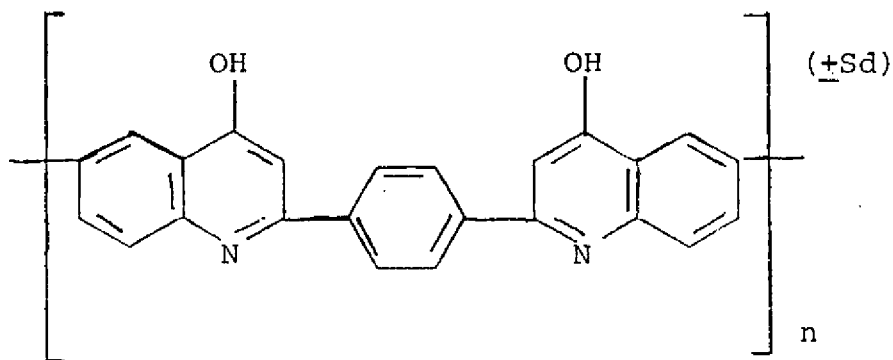


Un altro polimero preferito ha la formula:

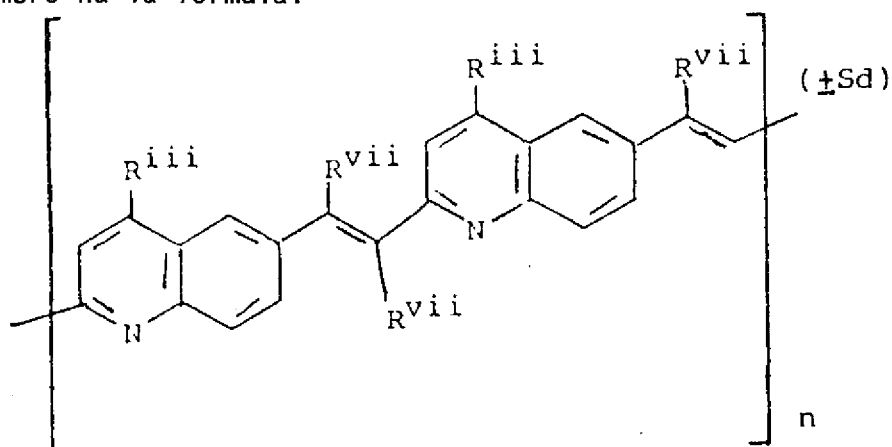


dove Z è una unità collegante.

Un altro polimero preferito ha la formula:

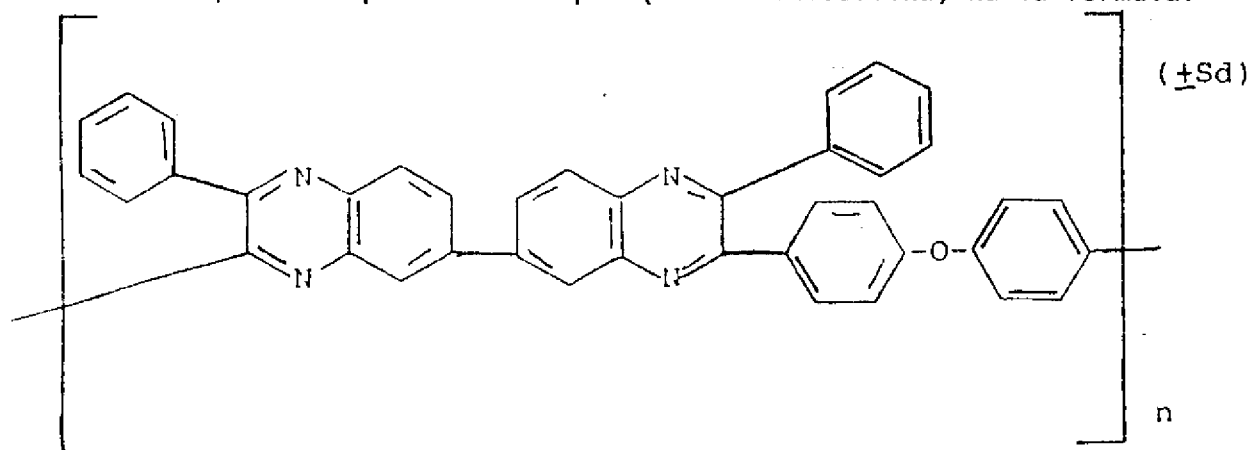


Un altro polimero preferito è ottenuto quando R e R' sono diradicali chinolinici con un gruppo Rⁱⁱⁱ sostituyente nella posizione 4 e R^{iv} è metile o H e il polimero ha la formula:



Ancora un altro polimero preferito si ha quando Rⁱⁱⁱ è fenile e R^{vii} è H.

Un polimero preferito di poli(fenilchinossalina) ha la formula:



La batteria sarà più chiaramente illustrata con riferimento alla FIG. 1.

La FIG. 1 rappresenta una batteria primaria o secondaria 10. La batteria 10 presenta un involucro 12 che contiene l'anodo 14 ed il catodo 16 separati da

un setto separatore 18. La batteria viene caricata riducendo l'anodo ed ossidando il catodo mentre gli elettrodi 14 e 16 sono immersi in un elettrolita di supporto disciolto in un solvente. L'elettrolita di supporto implica un sale o altra coppia catione-anione, disciolti in un solvente adatto. L'elettrolita di supporto ed il solvente sono rappresentati come l'elettrolita 20. Dei fili 24 e 22 si collegano all'anodo 14 e rispettivamente al catodo 16 per la carica e la scarica della batteria 10.

Quando gli elettrodi 14 o 16 sono prodotti da polimeri, gli elettrodi 14 e 16 sono prodotti sopra o in contatto con un collettore di corrente, non illustrato, quale un filo o foglia di platino, o altro materiale conduttivo a bassa resistenza adatto che non reagisca dannosamente col polimero. Sono anche adatti materiali quale feltro al carbone, grafite, carbone vetroso, platino, oro, e simili. Preferibilmente, il collettore di corrente ha una conduttività di circa $100 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o superiore.

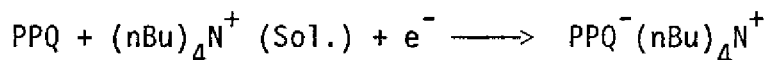
I polimeri a sistema ad anello eterociclico contenente azoto, a sei membri, fuso, possono essere sia l'anodo 14, sia il catodo 16. Per esempio, se il catodo è un polimero quale poli-2,6-chinolina o poli-2,6-(4-fenilchinolina), allora i metalli alcalini come litio, sodio e simili con potenziali di ossidoriduzione più negativi sarebbero l'anodo. Se il polimero fosse un anodo, allora materiali con un potenziale di ossidoriduzione meno negativo, quali Ag, Fe, o un polimero quale polipirrolo, sarebbero il catodo.

Quando l'anodo 14 è preferibilmente prodotto da polimeri quali poli-2,6-chinolina, poli-2,6-(4-fenilchinolina), polichinossalina, i loro derivati sostituiti, e simili, elencati nella domanda di brevetto USA N. 304410, l'anodo viene caricato riducendo elettrochimicamente, ossia caricato negativamente, la poli-chinolina in presenza di cationi elettrolitici di supporto disciolti in un solvente. I cationi si associano con e drogano il polimero.

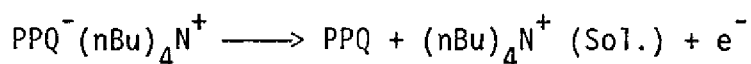
Adatti cationi elettrolita vengono scelti da cationi quali Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, e $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$ e simili, come descritto nella domanda di brevetto USA Serie N. 304410. Il catione può essere un qualunque catione il cui sale può essere disciolto nel solvente e non reagisca dannosamente con i materiali elettrodici. Gli anioni del sale possono essere: F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , BF_4^- , NO_3^- , PF_6^- , AsF_6^- , e simili. Possono essere usate miscele

dei sali.

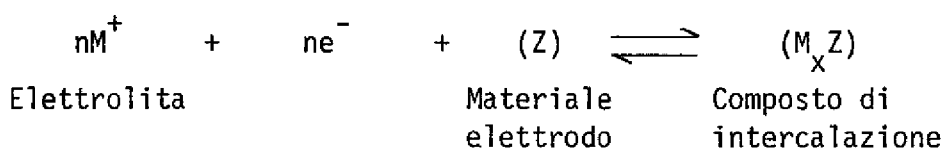
Ad esempio, la carica di una batteria contenente una polichinolina (PPQ) come anodo, con la parte cationica di un elettrolita, quale tetrabuttilammonio-tetrafluoroborato, $[(nBu)_4N^+]$, disciolta in un solvente come l'acetonitrile, (Sol.), può essere illustrata dalla seguente reazione:



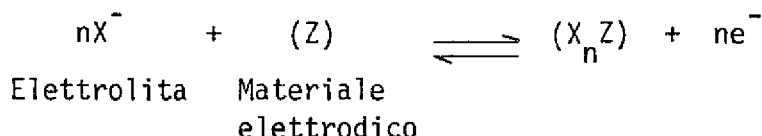
Durante la scarica della batteria, la reazione anodica si può illustrare come segue:



In questo esempio, il catodo 16 può essere qualunque materiale che possa essere ossidato durante la carica della batteria e non reagisca dannosamente con l'anodo. Adatti esempi di materiali catodici comprendono argento rivestito con un alogenuro di argento come AgBr, AgCl, o AgI; polimeri come poliacetilene, polipirrolo, solfuro di polifenilene, polifenilene, o poli-1,6-eptadiene; oppure un composto di intercalazione avente un potenziale ossidoriduttivo che sia più positivo del potenziale ossidoriduttivo dell'anodo. Un elettrodo di intercalazione è definito come un materiale elettrodico avente una struttura ospitante reticolare, (Z), la quale partecipa ad una reazione elettrochimica attraverso un meccanismo di intercalazione, dando un composto di intercalazione:



oppure

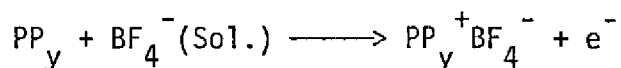


Li_xTiS_2 è un esempio di un adatto materiale catodico di composto di intercalazione. Li_xTiS_2 ha un dichiarato potenziale di ossidoriduzione di circa -0,8 volt.

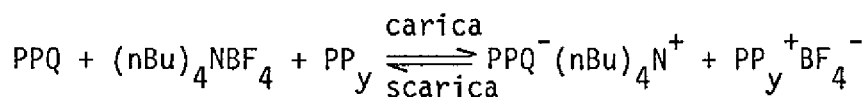
Ulteriori esempi di composti di intercalazione sono i calcogenuri del gruppo IV-B quali TiS_2 , $TiSe_2$; metalli del gruppo V-B come V_2S_5 , $V_2Se_{4,5}$, $(NH_4)_3VS_4$; metalli del gruppo VI-B come $(NH_4)_2MoSe_2$; e metalli del gruppo VIII quali FeS , FeS_2 , CoS , CoS_2 , NiS , NiS_2 ; e simili.

Il catodo a sua volta può essere una forma sale del polimero o una forma N-alchilata del polimero, quale: poli-2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio, con un anione. Ioni adatti sono: Cl^- , Br^- , F^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , NO_3^- , e simili.

Secondo una soluzione preferita, il catodo può essere un materiale polipirrolo, PP_y , come suggerito da A.F. Diaz, J. C. S. Chem. Com., 1979, pagg. 635-636, qui incluse per riferimento. Se il catodo è polipirrolo, con un solvente per l'elettrolita di acetonitrile con l'elettrolita di supporto di tetrabutyl ammonio-tetrafluoroborato ivi disciolto, la carica del PP_y nella batteria è illustrata come segue:



La reazione complessiva carica e scarica della batteria secondaria è illustrata come segue:



Per le soluzioni precedentemente illustrate della batteria, il setto separatore 18 deve solo impedire che si creino corto circuiti fra l'anodo ed il catodo. Un esempio appropriato sarebbe una griglia di nylon a maglia fine. Secondo l'invenzione, può essere usato qualsiasi separatore, a condizione che esso sia un isolatore elettrico e non sia solubile nella soluzione di elettrolita, e non impedisca il libero passaggio di ioni. Un altro esempio sarebbe una griglia di teflon. Alternativamente, occorre che il setto separatore sia una membrana ione-selettiva, qualora venga scelto un elettrolita di supporto o contro-elettrodo che reagisce chimicamente con l'elettrodo polimerico. La separazione ione-selettiva verrebbe a dividere la batteria 10 in un compartimento anodico e un compartimento catodico. Ad esempio, è necessario un setto separatore ione-selettivo quando l'anodo è PPQ ed il catodo è Ag, Fe, Cu, Zn, Ni, Pd, Sn, o altro metallo che potrebbe placcarsi sull'anodo.

La parte solvente dell'elettrolita 20 può comprendere qualsiasi liquido che discioglie l'elettrolita di supporto nella sua forma ionica. Solventi adatti possono essere qualunque materiale che non dissolva l'elettrodo, l'involucro, o il setto separatore, quale acetonitrile, carbonato di propilene, tetraidrofuran, propionitrile, butirronitrile, fenil-acetonitrile, dimetilforammide, di

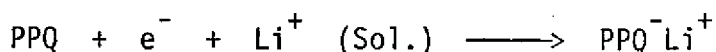
metossietano, dimetilsolfossido, piridina, o loro miscele, e simili. Qualsiasi agente gelificante noto nel settore, che sia atto ad accrescere la viscosità dell'elettrolita di supporto senza inibire la dissociazione dell'elettrolita di supporto o il movimento di elettroni attraverso di esso, è adatto; ad esempio, amido, gomma guarica, e simili.

La tensione in uscita dalla batteria è determinata dalla differenza tra il potenziale di ossidoriduzione del materiale anodico ed il potenziale di ossidoriduzione del materiale catodico. Ad esempio, la poli-2,6-(4-fenilchinolina) riduce con un potenziale di circa -2 volt rispetto allo standard Elettrodo Calomel (SCE), ossia, un potenziale ossidoriduttivo di circa -2,0 volt. Il polipirrolo ossida con un potenziale di circa 0 volt, rispetto a SCE. Se viene costruita una batteria mono-pila usando tali due polimeri come anodo e rispettivamente come catodo, una griglia a maglie di nylon come setto separatore tra gli elettrodi, ed una soluzione elettrolita di tetraetilammonio-tetrafluoroborato disciolto in acetonitrile, allora la tensione in uscita della risultante pila è pari a circa 2 volt. Questo è paragonabile alla tensione di una batteria monopila al piombo/ossido di piombo-acido. Il collegamento in serie di 6 pile della batteria fornirebbe un sistema standard 12 volt quale quello usato negli autoveicoli e simili. Qualsiasi numero di pile potrebbe essere collegato in parallelo per dare la necessaria e desiderata corrente in uscita.

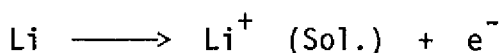
In una soluzione alternativa dell'invenzione, il polimero è accoppiato ad un materiale elettrodico avente un potenziale di ossidoriduzione più negativo di quello del polimero. In questo tipo di batteria, il polimero funziona da catodo. Materiali adatti con potenziali di ossidoriduzione più negativi, che possono funzionare da anodo sono i metalli come Li, Na, K, Rb, Cs, o una lega di questi. L'anodo può anche essere un composto di intercalazione avente un potenziale di ossidoriduzione più negativo di quello del catodo polimerico, quale Li_xWO_2 . Li_xWO_2 ha un potenziale di ossidoriduzione di circa -2,5 volt.

Ad esempio, si può produrre una batteria con un catodo PPQ ed un anodo Li. Durante la scarica della batteria, il catodo PPQ viene ridotto, ossia negativamente caricato, e drogato con la parte cationica di un sale elettrolita contenente litio, quale il perclorato di litio, disciolto in carbonato di propilene. L'anodo litio viene ossidato elettrochimicamente. Il catodo può essere ossidato

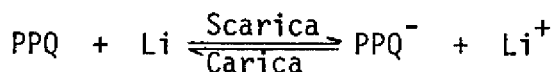
elettrochimicamente, ossia caricato positivamente, e drogato con la parte anionica di un sale elettrolita contenente litio, disciolto in carbonato di propilene. Durante la scarica, la reazione catodica può essere illustrata come segue:



La reazione anodica può essere rappresentata come segue:



La reazione complessiva si può illustrare come segue:



L'uso dei polimeri eterociclici contenenti azoto, a sei membri, fusi, per la costruzione dell'anodo e/o catodo rappresenta un perfezionamento significativo, per la stabilità elettrochimica della risultante batteria, nei confronti di ciò che si è realizzato col poliacetilene ed altri materiali polimerici conduttivi riportati finora. La caratteristica distintiva dei polimeri secondo la invenzione che apporta tale perfezionamento è il fatto che essi si compongono di unità ripetitive, le più semplici delle quali formano esse stesse cationi o, rispettivamente, anioni stabili, con la ossidazione o la riduzione elettrochimica. Come risultato della stabilità elettrochimica, la mia batteria può subire ripetute scariche a fondo. Inoltre, la batteria PPQ fornisce un ritmo estremamente alto di scarica corrispondente ad una densità di potenza di punta di circa 12 kw/lb. In aggiunta, l'intensità di scarica e carica è quasi del 100%. Con 60 cicli di carica e scarica a fondo, un anodo di polichinolina non presenta cambiamenti rilevabili nelle sue caratteristiche.

La batteria non è limitata al tipo di costruzione illustrato in figura. La batteria può essere prodotta in forma cilindrica, in cui strati alternati di polichinolina, un setto separatore incorporante un elettrolita, ed un catodo quale polipirrolo, vengono arrotolati in una configurazione a spirale, come visto in sezione trasversale, e sono tubolari nel senso della lunghezza. Potrà essere usato un qualunque numero di strati alternati di materiale anodico e catodico, separati da un setto separatore, in modo da aumentare la capacità di immagazzinamento carica e l'uscita in potenza della batteria.

Avendo descritto gli elettroliti, la batteria ed i metodi di fabbricazione

della batteria, vengono forniti i seguenti esempi illustrativi dell'invenzione e non limitativi dell'ambito della stessa. Modifiche che potrebbero essere ovvie per chi ha una consueta esperienza in questo settore, sono previste rientrare nell'ambito dell'invenzione.

ESEMPI

Esempio 1

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-bromuro, acetonitrile/bromuro di argento/argento, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) serviva da materiale anodico e l'argento/bromuro di argento da materiale catodico. Uno spezzone di 10 cm di lunghezza di filo di argento venne anodizzato in una soluzione di acetonitrile di Bu_4NBr , passando circa 20 coulomb di carica per formare uno strato di AgBr . Un filo di platino venne rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di meta-cresolo/ P_{205} del polimero, seguita da una neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. La pellicola risultante aveva uno spessore di pochi micron. I due elettrodi vennero immersi in una soluzione ad una mole di Bu_4NBr in acetonitrile e predisposti in modo da non toccarsi tra loro. La pila è stata caricata collegando gli elettrodi ad una pila a secco da 2,7 volt per alcuni minuti. La batteria risultante ha esibito una tensione a vuoto di 0,75 volt ed una corrente di cortocircuito di 340 microamper, corrispondente ad una densità di corrente di 3,5 milliamper per centimetro quadrato.

Esempio 2

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/polipirrolo/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servita come materiale anodico ed il polipirrolo come materiale catodico. E' stata elettrodepositata una pellicola di polipirrolo su di un elettrodo a foglia di platino dell'area di 10 cm^2 , seguendo le procedure di A. F. Diaz, pubblicate in "J.C.S. Chem. Com.", 1979, pagg. 635-636, qui incorporate per riferimento. Una pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) è stata co

lata su di un secondo elettrodo in foglia di platino, in maniera uguale a quanto descritto nell'Esempio 1. Tali due elettrodi sono stati immersi in una soluzione a 0,5 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. Gli elettrodi sono stati separati con una rete di nylon. La pila è stata caricata con una pila a secco da 2,7 volt entro un periodo di alcuni minuti. La risultante batteria ha presentato una tensione a vuoto di 2 volt ed una corrente di cortocircuito di 250 milliamper, corrispondente ad una densità di corrente di circa 12 milliampere per cm quadrato. La batteria scaricata venne ricaricata collegandola ad una pila a secco esterna da 2,7 volt per un periodo di pochi minuti. Oltre 100 cicli di carica-scarica sono stati realizzati in questo modo senza alcun cambiamento nella tensione a vuoto, nella corrente di cortocircuito o nella capacità della batteria.

Esempio 3

E' stata prodotta una batteria al litio/perclorato di litio, carbonato di propilene/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) ha servito da materiale catodico ed il litio da materiale anodico. L'anodo al litio è stato preparato elettrodepositando un rivestimento fresco al litio su di un elettrodo in foglia di platino misurante 20 cm^2 , da una soluzione di LiClO_4 in carbonato di propilene, passando un totale di -58 coulomb di carica. Un analogo elettrodo in foglia di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) come nell'Esempio 1. La batteria è stata assemblata immergendo i due elettrodi faccia contro faccia in una soluzione di LiClO_4 in carbonato di propilene e separandoli con uno schermo in rete di nylon per evitare cortocircuiti. La batteria era caricata con una pila a secco di 2,7 volt. La tensione a vuoto della batteria era 2,37 volt con una corrente di cortocircuito di 95 milliamper corrispondente ad una densità di corrente di 5 milliampere per centimetro quadrato. La batteria scaricata è stata ricaricata collegandola per circa un minuto ad una pila a secco esterna da 2,7 volt. I successivi cicli di carica-scarica si sono svolti con risultati analoghi, ma mostrando una graduale riduzione della capacità della batteria.

RIVENDICAZIONI:

1. Una batteria comprendente un elettrodo catodo, un elettrodo anodo, ed un elettrolita, in cui almeno uno di detti elettrodi comprende un collettore di corrente ed un polimero a sistema ad anello eterociclico insaturo, contenente azoto, a sei elementi, fusi.
2. La batteria secondo la rivendicazione 1 in cui detto polimero è un polimero comprendente unità dei diradicali posizionali di chinolina, isochinolina, chinossalina, derivati sostituiti di questi, o miscele di questi.
3. La batteria secondo la rivendicazione 2 in cui detta batteria è una batteria primaria.
4. La batteria secondo la rivendicazione 3 in cui il polimero forma l'anodo ed il catodo è costituito da un materiale che ha un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione elettrolita più positivo del potenziale di ossidoriduzione del polimero, detto catodo comprendendo un metallo, un metallo rivestito con uno strato di uno dei suoi sali anionici scarsamente solubili, o un composto di intercalazione che può intercalare uno ione presente nella soluzione elettrolita.
5. La batteria secondo la rivendicazione 3 in cui il polimero forma l'anodo ed il catodo comprende un diverso polimero, detto diverso polimero avendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione elettrolita che è più positivo del potenziale di ossidoriduzione del polimero anodo.
6. La batteria secondo la rivendicazione 5 in cui il catodo è poliacetilene; polipirrolo; solfuro di polifenilene; polifenilene; poli-1,6-eptadiene; o miscele di questi.
7. La batteria secondo la rivendicazione 5 in cui il catodo è la forma N-alchiilata del polimero dell'anodo, detto polimero N-alchilato avendo un potenziale di ossidoriduzione più positivo del potenziale di ossidoriduzione del polimero anodo.

8. La batteria secondo la rivendicazione 2 in cui detta batteria è una bat
teria secondaria.
9. La batteria secondo la rivendicazione 8 in cui il polimero forma l'anodo
ed il catodo è costituito da un materiale che ha un potenziale di ossidoridu
zione nella soluzione elettrolita che è più positivo del potenziale di ossido
riduzione del polimero, detto catodo comprende un metallo che può essere elet
trodepositato dalla soluzione elettrolita, un metallo rivestito con uno strato
di uno dei suoi sali anionici scarsamente solubili, che può essere reversibil
mente ridotto ed ossidato, o un composto di intercalazione che può reversibil
mente intercalare uno ione elettrolita di supporto presente nella soluzione
elettrolita.
10. La batteria secondo la rivendicazione 8 in cui il catodo comprende un dif
ferente polimero che è reversibilmente ossidabile, detto differente polimero
avendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione elettrolita che è più
positivo del potenziale di ossidoriduzione dell'anodo.
11. Batteria secondo la rivendicazione 10 in cui il catodo è poliacetilene;
polipirrolo; solfuro di polifenilene; polifenilene; poli-1,6-eptadiene o mi
scele di questi.
12. La batteria secondo la rivendicazione 10 in cui il catodo è la forma N-al
chilata del polimero dell'anodo, detto polimero N-alchilato avendo un potenzia
le di ossidoriduzione più positivo del potenziale di ossidoriduzione del poli
mero anodo.
13. La batteria secondo le rivendicazioni 4 o 9 in cui il catodo è metallo ar
gento rivestito con uno strato di un alogenuro d'argento.
14. La batteria secondo le rivendicazioni 4 o 9 in cui il catodo è un composto
di intercalazione di Li_xTiS_2 .
15. La batteria secondo le rivendicazioni 4 o 9 in cui il catodo è Ag, Fe, Cu,
Zn, Ni, Pd, Sn, o miscele di questi e la batteria inoltre incorpora una membrana
iono-selettiva che separa la batteria in un compartimento anodico ed in un com

partimento catodico, detta membrana impedisce agli ioni del metallo di diffondersi nella camera dell'anodo, e di placcarsi sull'anodo.

16. La batteria secondo le rivendicazioni 7 o 12 in cui l'anodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina) ed il catodo è poli-2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio.

17. Una batteria secondo la rivendicazione 3 in cui il polimero forma il catodo e l'anodo è costituito da un materiale che ha un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione elettrolita più negativo del potenziale di ossidoriduzione di detto polimero, detto anodo comprendendo un metallo o un composto di intercalazione che può intercalare uno ione presente nella soluzione elettrolita.

18. La batteria secondo la rivendicazione 17 in cui l'anodo è litio, sodio, potassio, rubidio, cesio, o una lega di questi.

19. La batteria secondo la rivendicazione 18 in cui l'anodo è un composto di intercalazione del Li_xWO_2 .

20. Una batteria secondo la rivendicazione 8 in cui il polimero forma il catodo e l'anodo è costituito da un materiale che ha un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione elettrolita più negativo del potenziale di ossidoriduzione di detto polimero, detto anodo comprendendo un metallo che può essere elettrodepositato dalla soluzione elettrolita, o un composto di intercalazione che può intercalare reversibilmente uno ione presente nella soluzione elettrolita.

21. La batteria secondo la rivendicazione 20 in cui l'anodo è litio, sodio, potassio, rubidio, cesio, o una lega di questi.

22. La batteria secondo la rivendicazione 20 in cui l'anodo è un composto di intercalazione di Li_xWO_2 .

23. La batteria secondo le rivendicazioni 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 17 o 19 in cui il solvente della soluzione elettrolita è scelto dal gruppo comprendente acetonitrile, carbonato di polipropilene; tetraidrofurano; propionitrile, butirronitrile; fenilacetonitrile; dimetilforammide; dimetossietano; dimetilsolfo; piridina o miscele di questi.

24. La batteria secondo la rivendicazione 17 in cui l'elettrolita di supporto disciolto nel solvente è un sale scelto dal gruppo comprendente una coppia cation-anionica in cui i cationi sono scelti dal gruppo comprendente Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, o $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, e gli anioni sono scelti dal gruppo comprendente F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , o NO_3^- .
25. La batteria secondo la rivendicazione 23 in cui il collettore di corrente ha una conduttività uguale a o maggiore di $100 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.
26. La batteria secondo la rivendicazione 11 in cui il catodo comprende poli-pirrolo a contatto con platino, l'anodo comprende poli-2,6-(4-fenilchinolina) a contatto con platino, e l'elettrolita comprende tetraetilammonio-tetrafluoro borato disciolto in acetonitrile.
27. La batteria secondo la rivendicazione 9 in cui il catodo comprende argento rivestito con bromuro di argento, l'anodo comprende un filo di platino con una pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) e l'elettrolita comprende bromuro di tetrabuttilammonio disciolto in acetonitrile.
28. La batteria secondo la rivendicazione 21 in cui il catodo è litio, l'anodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina) depositata su di un collettore di corrente di platino, e l'elettrolita è perclorato di litio disciolto in carbonato di propi-lene.

ESTRATTO DELLA DESCRIZIONE

Elettrodi per batteria e batterie fabbricate con polimeri a sistema ad anello eterociclico insaturo, contenente azoto, a sei elementi, fuso.

SIA NOTO, che Io, YORAM S. PAPIR, cittadino degli Stati Uniti d'America e residente nella Città di Emeryville, Contea di Alameda, Stato della California, ho inventato nuovi ed utili miglioramenti in

BATTERIE FABBRICATE CON POLIMERI ELETTRIOATTIVI

RIFERIMENTO INCROCIATO A DOMANDE CORRELATIVE

Questa domanda è una domanda di continuazione parziale delle mie domande USA N. 334,508 e N. 334,509 depositate il 28 dicembre 1981 e completamente incorporate in questa per riferimento.

S3889 16.12.82 448585	03-1620 1 101	300.00CH
S3890 16.12.82 448585	03-1620 1 103	230.00CH

BATTERIE FABBRICATE CON POLIMERI ELETTRIOATTIVI

CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce alle batterie. Più specificamente, l'invenzione riguarda le batterie nelle quali sono incorporati, come elettrodi, dei polimeri conduttivi, stabili, trattabili.

Sono in corso ricerche estensive nel campo dei sistemi di batterie ricaricabili, ossia secondarie, con alta densità di energia stabili e leggere. Due appli-

cazioni importanti di tali batterie secondarie sono, fra l'altro, l'accumulazione di energia elettrica per la propulsione dei veicoli elettrici, e il livellamento del carico per servizi utilitari elettrici.

Le attuali tecnologie di produzione delle batterie, attivamente oggetto di studio, presentano diversi inconvenienti.

Parecchie delle nuove, leggere batterie secondarie che sono allo studio, fanno uso di materiali che sono spontaneamente combustibili o altamente tossici, quali il litio, il sodio, lo zolfo allo stato fuso e simili. Altri sistemi, quali le batterie depolarizzate ad aria, utilizzano elettroliti al carbonato fuso, i quali richiedono il lavaggio dal CO_2 della corrente di gas addotta all'elettrodo ad aria per evitare l'accumulo di acido. Diversi altri materiali potenzialmente utili per gli elettrodi delle batterie vanno soggetti a formazioni dendritiche con l'elettrodeposizione, e sono perciò inadeguati per una ripetuta carica-scarica. Questi fattori hanno indotto ad una ricerca incessante volta a tecnologie alternative di produzione delle batterie.

Recentemente è stato reso noto un nuovo approccio verso le batterie secondarie incorporanti il polimero elettricamente conduttivo poliacetilene. Il polimero poliacetilene è stato descritto nei brevetti US N. 4222903 e N. 4204216, entrambi i detti brevetti sono qui incorporati come riferimento. Il poliacetilene è un esempio di polimero organico che può essere reso condut-

tivo mediante adatte procedure di drogaggio. In un processo di drogaggio elettrochimico, i polimeri conduttori si possono usare come elettrodi in una batteria. La possibilità di ripetutamente caricare e scaricare tali polimeri permette l'uso dei medesimi come elettrodi in batterie secondarie o batterie di accumulatori. Il modo in cui la carica è incorporata nel poliacetilene non implica elettrodeposizione né richiede materiali pericolosi, il che rende questa tecnologia alternativa, attrattiva di massima.

Tuttavia, il materiale poliacetilene presenta diversi inconvenienti. Nella sua forma caricata, il poliacetilene non è chimicamente stabile, limitando perciò fortemente il periodo di vita dell'eventuale dispositivo a batteria secondaria fabbricato da tale polimero. Inoltre, il materiale non può essere prodotto in una forma trattabile.

Un polimero organico trattabile è definito come un polimero che può essere facilmente sagomato, formato, stampato, pressato, colato, ecc., in articoli desiderati dalla soluzione dopo il completamento della reazione di polimerizzazione del materiale polimerico organico, o dallo stato liquido, ossia, tanto dalla massa fusa o stato vetroso fluido, quanto dalla soluzione.

Altri polimeri elettricamente conduttivi, poli-p-fenilene, polifenilene vinilene, e simili, presentano le stesse deficienze del poliacetilene. Le deficienze in trattabilità

limitano la configurazione della batteria, e la stabilità chimica fortemente limita la stabilità di elettrodo di una batteria fabbricata con questi. La stabilità elettrochimica di una batteria è in rapporto alla capacità di mantenere il desiderato livello di carica dopo immagazzinamento prolungato (durata di inutilizzo) e dopo ripetuti cicli di carica-scarica (durata ciclica).

Sarebbe pertanto desiderabile disporre di una batteria primaria o secondaria, leggera, stabile comprendente elettrodi prodotti da polimeri elettroattivi trattabili, i quali possano essere fabbricati sia da una soluzione, sia da una massa fusa, nella sagoma di elettrodo desiderata. Gli elettrodi devono poter essere caricati elettrochimicamente, per dare materiali elettrodici conduttivi, stabili, utilizzabili come il catodo o l'anodo di una batteria primaria a densità di energia alta, di basso peso, e reversibilmente caricati per dare una batteria secondaria.

Inoltre, sarebbe anche altamente desiderabile disporre di materiale o materiali che permettano ampie sostituzioni di atomi o gruppi di atomi lungo la catena polimerica principale, o come sostituenti di gruppi laterali alla catena polimerica principale, onde realizzare le proprietà elettriche, morfologiche e meccaniche degli elettrodi polimerici della batteria. Di più, per accrescere la stabilità elettrica, sarebbe preferibile avere elettrodi fabbrica-

ti da polimeri di ricorrenti unità diradicaliche multiple le cui corrispondenti unità monomeriche multiple siano capaci di formare cationi o anioni stabilizzati con l'ossidazione o la riduzione elettrochimica reversibile.

Sarebbe pure auspicabile disporre di una batteria stabile, leggera, in cui la morfologia degli elettrodi polimerici si possa controllare e ottimizzare usando tecniche di trattamento dei polimeri le quali siano ben note a chiunque esperto nel settore del trattamento in soluzione o del trattamento in fusione dei materiali polimerici tradizionali. In aggiunta, è auspicabile disporre di una batteria che si possa far funzionare sotto normali condizioni ambientali e la quale non contenga sostanze altamente tossiche o spontaneamente combustibili.

E' parimenti desiderabile realizzare densità energetiche e densità di energia più elevate di quelle presentate dalle batterie tradizionali. Inoltre, onde aumentare l'area superficiale di elettrodo e quindi la densità energetica o di potenza, sarebbe interessante disporre di batterie primaria o secondaria ^{leggera} comprendente una pluralità di sottili elettrodi polimerici uniti a sandwich fra loro in forma laminare, fabbricabili in una varietà di configurazioni non tradizionali per batterie. Per applicazioni in veicoli a propulsione elettrica, queste configurazioni non tradizionali possono inserirsi in qualunque spazio entro il veicolo

ad esempio nei pannelli interni di porta, nella bagagliera, nel cofano, sotto o entro i sedili, ecc.

SOMMARIO DELL' INVENZIONE

Io ho inventato una batteria primaria o secondaria incorporante almeno un elettrodo in polimero organico elettroattivo, la quale possiede le proprietà auspicabili precedentemente elencate. L'elettrodo(o elettrodi) incorporati nella batteria, nella loro forma più semplice comprendono un collettore di corrente, quale filo o foglia metallici o altro qualsiasi conduttore elettrico, e un polimero lineare elettroattivo trattabile in contatto con, o circondante il collettore di corrente. Il polimero lineare è capace di subire una ossidazione reversibile o una riduzione reversibile, o ambedue, fino ad uno stato caricato conduttivo. Il polimero esibisce una considerevole stabilità nello stato conduttivo caricato, cioè come polimero elettroattivo. Un polimero elettroattivo è un polimero avente una conduttività la quale è stata modificata con droganti elettronaccettori o elettronadonatori portandola ad un grado più alto di quella del polimero allo stato vergine o non modificato. Il polimero lineare comprende unità diradicali ripetitive scelte dal gruppo costituito da un sistema ad anello eterociclico comprendente almeno un atomo del Gruppo 5B o del Gruppo 6B (IUPAC), dove nessuno degli atomi di carbonio dell'anello è saturo; un sistema ad anello eterociclico com-

prendente almeno un atomo del Gruppo 5B o del Gruppo 6B dove nessuno degli atomi di carbonio dell'anello sia saturo, e una unità collegante, nonché le loro miscele, in cui detta unità diradicalica ripetitiva nella forma di una unità ripetitiva monomerica è capace di subire ossidazione reversibile o riduzione reversibile o entrambe, per formare una specie ionica stabile, e in cui detta unità collegante è un sistema coniugato o atomo o gruppo di atomi i quali conservano la sovrapposizione orbitale π col sistema ad anello eterociclico.

E' definito come unità diradicalica ripetitiva il più piccolo blocco di edificazione strutturale della catena polimerica principale, che abbia due posizioni non soddisfatte disponibili per legami. Questi sono utilizzati per propagare la catena principale. Le unità radicaliche ripetitive sono scelte dal gruppo costituito da un sistema ad anello eterociclico, un sistema ad anello eterociclico e una unità collegante, o relative miscele.

I sistemi ad anello eterociclico includono almeno un atomo del Gruppo 5B o 6B (Sistema IUPAC). Nessuno degli atomi di carbonio nel sistema ad anello eterociclico è saturo. Più specificamente, gli eteroatomi sono scelti dal gruppo costituito da N, P, As, Sb, e Bi, per gli atomi Gruppo 5B, e da O, S, Se, e Te per gli atomi del Gruppo 6B. N, O, S sono gli eteroatomi preferiti.

Gli eteroatomi sono distribuiti nel sistema ad anelli in modo tale che, quando il sistema ad anelli è costituito da anelli fusi, gli eteroatomi non occupano le posizioni di fusione degli anelli. Inoltre, quando viene scelto più di un eteroatomo per un sistema eterociclico mono o fuso, in nessun caso due eteroatomi possono essere adiacenti fra loro a meno che gli eteroatomi siano ambedue azoto, nel qual caso sono ammessi non più di due atomi di azoto adiacenti.

E' definita come unità monomerica ripetitiva una unità diradicalica ripetitiva dove le posizioni non soddisfatte sono sostituite da atomi di azoto. L'unità monomerica ripetitiva deve essere capace di subire ossidazione reversibile o riduzione reversibile fino ad una specie ionica stabile. E' definita come specie ionica stabile una specie atomica o molecolare caricata, nella fase condensata, la quale mantenga la sua integrità chimica per tutto il corso del processo chimico che interessa.

E' definito come unità collegante qualsiasi atomo o gruppo di atomi il quale possa legare fra loro i sistemi ad anelli eterociclici in una catena polimerica senza negativamente influire sulla ossidazione reversibile o la riduzione reversibile del polimero. L'unità collegante deve essere coniugata o mantenere la sovrapposizione orbitale $\uparrow$ col sistema di anelli eterociclici.

I polimeri vergini trattabili possono essere resi elettro-attivi assoggettandoli a reazioni di ossidazione reversibile elettrochimica o di riduzione reversibile elettrochimica. Ciò si ottiene immergendo il polimero vergine in una adatta soluzione di elettrolita e usando il polimero come uno degli elettrodi di una cella elettrochimica. E' preferibile che la soluzione elettrolita rigonfi la matrice polimerica. Al passaggio di una corrente elettrica attraverso una tale cella, il polimero diventa o parzialmente o totalmente ridotto oppure ossidato (in dipendenza della direzione del flusso di corrente) e i droganti cationici o ionici compensatori di carica dall'elettrolita di supporto vengono incorporati nel polimero. Il risultante polimero elettroattivo è conduttivo e consiste di una catena polimerica principale caricata, incorporante droganti ionici compensatori di carica. Le cariche del polimero e i droganti ionici compensatori di carica si equilibrano in modo che il polimero elettroattivo risulta elettricamente neutro. Inoltre, l'ossidazione o la riduzione elettrochimica procede semplicemente per trasferimento di un elettrone. I cationi o anioni carica-compensatori vengono associati alla catena polimerica principale caricata, ma non reagiscono chimicamente con detta catena principale né la modificano.

Il polimero elettroattivo ha una conduttività la quale è maggiore della conduttività del polimero vergine. Preferi-

bilmente, la conduttività è di parecchi ordini di grandezza maggiore di quella del polimero vergine.

Il procedimento mediante il quale il polimero è reso elettroattivo può anche essere usato per immagazzinare carica quando il polimero è usato come un elettrodo di una batteria primaria o secondaria. La carica viene immagazzinata con la identica procedura descritta sopra, in cui il polimero vergine è sia ossidato, sia ridotto per formare una catena polimerica principale caricata con la quale si associano i droganti anionici o cationici compensatori di carica. In tal modo, i polimeri della presente invenzione possono formare l'uno e l'altro elettrodo di una batteria. Il polimero è un catodo quando vengono scelti materiali anodici che hanno un potenziale di ossidoriduzione più negativo di quello del polimero, quali litio, sodio, e simili. Il polimero è un anodo quando vengono scelti materiali catodici i quali hanno un potenziale di ossidoriduzione meno negativo di quello del polimero, quali rame, polipirrol, e simili. La tensione della batteria è determinata dalla differenza fra i singoli potenziali di ossidoriduzione di elettrodo dei materiali elettrodici. Pertanto, preferibilmente l'anodo ha un potenziale di riduzione negativo e il catodo ha un potenziale di ossidazione positivo.

I polimeri che sono reversibilmente riducibili sono noti come polimeri tipo-n. Questi sono specialmente adatti per

l'uso come anodi. Un polimero organico elettroattivo tipo n secondo la presente invenzione si ottiene per riduzione elettrochimica del polimero vergine ad un polianione e incorporando in cationi neutralizzanti la carica.

I polimeri che sono reversibilmente ossidabili sono noti come polimeri tipo p. Questi sono specialmente adatti per l'uso come catodi. Un polimero organico elettroattivo tipo p è ottenuto ossidando elettrochimicamente il polimero vergine ad un policatione e incorporandovi anioni di neutralizzazione della carica.

I polimeri come elettrodi sono stabili nei loro stati elettroattivi o caricati, in quanto essi sono composti di unità ripetitive ^{di} radicaliche le cui unità ripetitive monomeriche formano rispettivamente cationi e anioni stabili, con l'ossidazione o la riduzione elettrochimica. Ciò conferisce stabilità elettrica alla batteria che viene fabbricata da detti polimeri.

La densità di energia di una batteria fabbricata con questi polimeri come uno o l'altro elettrodo o entrambi gli elettrodi può essere calcolata dai pesi molecolari del polimero e dai potenziali di ossidoriduzione dell'unità ripetitiva elettrochimicamente attiva. Dai succitati polimeri si possono fabbricare batterie che forniscono energia la cui densità sono maggiori di 50 watt-ora/kg e preferibilmente maggiori di 100 watt-ora/kg.

Gli elettrodi possono essere strettamente spaziati e prodotti sotto forma di pellicole sottili, giacché i polimeri conservano la loro integrità strutturale e dimensionale durante i cicli di carica e scarica. Viceversa, i convenzionali elettrodi inorganici richiedono robusti supporti di elettrodo per fornire una superficie per la dissoluzione e la rideposizione del metallo di elettrodo attivo, e esigono più ampie spaziature fra gli elettrodi onde evitare cortocircuitamento della batteria per effetto della crescita irregolare o crescita dendritica dei materiali metallici degli elettrodi.

Gli elettrodi polimerici richiedono soltanto la quantità di soluzione elettrolita necessaria per far gonfiare i polimeri quanto basta perché si abbia una diffusione dei droganti ionici compensatori di carica, entro e fuori la matrice polimerica, sufficientemente elevata a garantire un ritmo di scarica ragionevole. Gli ioni di elettrolita possono essere presenti in gran parte nello stato solido come una sospensione in un volume minimo di una soluzione di elettrolita satura fra i due elettrodi.

Queste proprietà consentono di realizzare valori di densità di energia i quali superano quelli della maggior parte delle batterie prodotte con tecniche convenzionali.

Il fatto che con questi elettrodi di batteria polimerici non siano necessari supporti di elettrodo estremamente

robusti, né ampie spaziature fra gli elettrodi permette anche di aumentare l'area superficiale degli elettrodi in modo sostanziale, senza significativo aumento del peso totale della batteria. Ciò si può ottenere fabbricando la batteria da una serie di sottili elettrodi uniti assieme in forma laminare. Una batteria prodotta con una pluralità di sottili elettrodi nella forma a più strati presenta un elevato rapporto area superficiale/volume e può raggiungere densità di potenza sostanzialmente più elevate di quanto possibile con i materiali convenzionali per elettrodi di batteria. Tale caratteristica combinata alla possibilità di formare e sagomare i polimeri trattabili in qualsivoglia geometria di elettrodo desiderata, consente di progettare batterie dalle configurazioni estremamente originali e utili. Ad esempio, batterie quali quelle usate per fornire energia a veicoli elettrici, non richiedono di essere alloggiate in un grande spazio rettangolare nella bagagliera, ma potrebbero essere stampate secondo forme complementari al profilo della carrozzeria del veicolo.

BREVE DESCRIZIONE DEL DISEGNO

La fig. 1 rappresenta una batteria incorporante un elettrodo in polimero elettroattivo.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

I polimeri elettroattivi trattabili, a sistema ad anelli eterociclici insaturi atti ad incorporare modificanti ionici della conduttività, e la modifica elettrochimica del polimero, sono descritti nella domanda di brevetto

U.S. N. di serie 442531, depositata il 17 novembre 1982 e completamente incorporata qui per riferimento. Detti polimeri sono utili come materiali da elettrodo nelle batterie di questa invenzione.

Le unità diradicali preferite formanti la detta catena polimerica principale lineare comprendono:

polimeri a sistemi ad anelli a 6,6,6 elementi, fusi, adatti secondo l'invenzione sono prodotti con i diradicali di tiantreni, fenossatiina, fenossazina, N-alchilfenotiazina diidrofenzina, dialchildiidrofenzina, dibenzodiossina, i loro derivati sostituiti e le relative miscele. I diradicali sono collegati attraverso gli anelli carbociclici esterni o un anello carbociclico e un azoto nell'anello centrale. Preferibilmente i diradicali sono interspersi con unità colleganti quali fenilene, vinilene, ditiofenilene e 2,5-(1,3,4-ossadiazolodiile). Più specificamente, polimeri quali poli-2,5-fenossazina, poli-2,5-(3,7-dimetil)-fenossazina, poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina, poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-3,7-(fenossatiin-4,4'-ditiofenilene), e poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene). Tali polimeri sono preferibilmente del tipo p, ossia, polimeri atti a subire ossidazione reversibile, e sono i materiali preferiti da usare come catodi ai fini della presente invenzione. Vedere ad esempio domande di brevetto U.S. n. di serie 442400 e

442393, ambedue depositate il 17/11/82 e completamente incorporate qui per riferimento.

Adatti polimeri a sistemi ad anelli a 5,6-elementi fusi sono prodotti con i diradicali di benzossazolo, benzotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo N-alchil-sostituito, i loro derivati sostituiti, e simili. Esempi particolari sono: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo, poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo, e poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo. I polimeri sono capaci di subire riduzione reversibile e in tal modo formano polimeri tipo n stabili. Questi polimeri sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione. Polimeri particolarmente preferiti sono: poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo, e poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo. Tali polimeri sono in grado di subire una ossidazione reversibile e riduzione reversibile, cioè hanno caratteristiche tipo n e tipo p. Detti polimeri sono specialmente preferiti per l'uso sia come materiali anodici (ossia, quando detto polimero è del tipo n), sia come materiali catodici (cioé, quando detto polimero è del tipo p) secondo la presente invenzione. Altri polimeri preferiti sono: poli-(2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo, poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-(bibenzotiazolo), e poli-2,2'-(N-

metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo. Questi polimeri sono atti a subire una ossidazione reversibile e formano perciò un polimero tipo p stabile. Questi polimeri sono preferiti da usare come materiali catodici secondo l'invenzione. Vedere ad esempio domanda di brevetto U.S. N.442392, depositata il 17/11/82, riportata in completo qui a titolo di riferimento.

Polimeri adatti a sistemi ad anelli a 5,6,5 elementi sono prodotti con i diradicali di 1,7-dialchil-benzo(1,2-d:4,5-d')diimidazoli, quali 1,7-dimetil-benzo (1,2,-d:4,5-d')diimidazolo; benzo (1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo (1,2-d:4,5-d')bisselenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f)benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo (1,2-d:3,4-d')diimidazoli, quale 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; i loro derivati sostituiti; e le relative miscele.

Ad esempio, poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4d')bisossazolo, poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5d)diimidazolo, poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:

4,5-d')bistiazolo; e poli-2,6-(m-fenilene) benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo. Polimeri preferiti presentano proprietà tipo n. Ad esempio, vedere domanda di brevetto

S.U. N.442394 depositata il 17/11/82 e interamente riportata qui come riferimento.

Polimeri adatti a sistemi ad anelli eterociclici mono-

ciclici sono compresi tra diradicali ricorrenti dei triazoli, eterodiazoli, quale tiadiazolo, ossadiazolo, e simili, e eteroazoli quale ossazolo e tiazolo, tutti i detti sistemi eterociclici monociclici incorporando 1,4-fenilene come unità collegante. Facoltativamente questi sistemi possono incorporare altre unità colleganti preferite.

Polimeri adatti sono: poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo, poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo), poli-4,4'-N-metilamminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo), poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenile-1,3,4-triazolo, e poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina)

I polimeri preferiti presentano caratteristiche tipo n. Questi polimeri sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione. Vedere ad esempio domande di brevetto U.S. 442396; 442397; 442398; e 442399/^{tutte} depositate il 17/11/82 e qui completamente riportate come riferimento. Nel caso dei sistemi monociclici, rientrano nell'ambito dell'invenzione solo quei composti le cui corrispondenti unità monomeriche ripetitive sono atte a subire una riduzione reversibile o una ossidazione reversibile verso una specie ionica stabile. Ovviamente, qualunque dei succitati sistemi eterociclici singoli o fusi possono essere sostituiti con uno o più sostituenti a condizione che gli atomi di carbonio degli

anelli rimangano insaturi.

Ad esempio, polimeri adatti sono composti di unità diradicali ricorrenti di sistemi ad anelli eterociclici, contenenti azoto, a 6,6 elementi, fusi. Gli anelli fusi contengono da 1 a 6 atomi di azoto e preferibilmente 1-4 atomi di azoto. Gli atomi di azoto sono distribuiti fra gli anelli fusi con 2 o meno atomi di azoto legati sequenzialmente in un anello e nessuno degli atomi di azoto che occupi le posizioni di fusione dell'anello. Questi polimeri presentano caratteristiche tipo n e sono da preferire per l'uso come materiali anodici della presente invenzione.

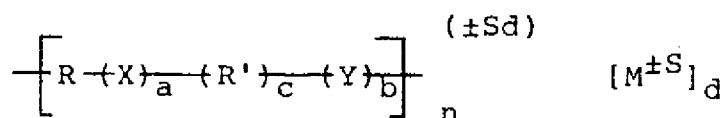
Polimeri adatti sono descritti nelle ^{mie} precedenti domande di brevetto U.S.A. serie N. 264915, depositata il 18/5/81, N. 304410, depositata il 21/9/81 e N.370231, depositata il 22/4/82. Tutti gli insegnamenti e tutte le descrizioni di dette domande sono da intendersi completamente e a tutti fini riportate qui a titolo di riferimento.

Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, ad un solo atomo di azoto sono rappresentati da qualsiasi dei diradicali della chinolina e isochinolina. I polimeri chinolinici preferiti presentano una conduttività tipo n. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a due atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali della cinnolina; chinazolina; chinosalina; 2-fenilchinossalina; ftalazina; 1,5-naftiridina; 1,6-naftiridina; 1,7-naftiridina; 1,8-naftiridina; 2,6-

naftiridina; copirina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a tre atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali di 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina; pirido (4,3-d)pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido (2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)pirazina; pirido(2,3-d)piridazina; pirido (3,4-d)piridazina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, con quattro atomi di azoto, sono qualunque dei diradicali di piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina; pteridina; pirimido(4,5-d)piridazina; pirimido (4,5-d)pirimidina; pirazino (2,3-b)pirazina; pirazino(2,3-d)piridazina; piridazino (4,5-d)piridazina; pirimido (4,5-c)piridazina; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido (3,2-d)-astriazina; pirido (2,3-e)-as-triazina; e simili. Esempi adatti di sistemi ad anelli fusi, a cinque atomi di azoto sono qualsiasi dei diradicali di pirimido (4,5-e)-as-triazina; pirimido(5,4-d)-as-triazina; e simili. Adatti esempi di sistemi ad anelli fusi, a sei atomi di azoto, sono qualsiasi dei diradicali di as-triazino(6,5-d)-as-triazina; e simili. Tutti i sistemi ad anello- azoto fusi, precedentemente citati, sono noti e descritti in "The Ring Index", 2^a edizione e supplementi I, II e III, Patterson et al, American Chemical Society. Tali polimeri sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione. Le molecole sono sintetizzate in polimeri con metodi noti

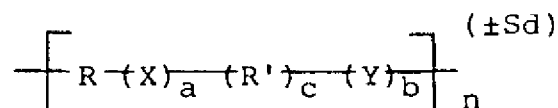
nel settore, quali il trattamento con ZnCl_2 o FeCl_3 e un alchilioduro, o per diclorurazione seguita da reazione con molecole opportunamente disostituite quali: solfuro disodico, sale disodico o glicole etilenico, e simili. I diradicali possono essere modificati con sostituenti quali i gruppi che donano o tolgono elettroni, secondo metodi noti nel campo, i quali modificano le proprietà del polimero. I diradicali possono anche essere separati da una o più unità colleganti. Unità colleganti preferite sono fenilene, bifenilene, vinilene, e $-\text{Ar}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}_2}{\text{N}}}-\text{Ar}-$ dove Ar è fenilene o bifenilene e R_2 è alchil C_1-C_4 inferiore. Polimeri adatti nei quali gli atomi di azoto dei diradicali sono nella forma ionica comprendono N-alchil-chinolinio e simili per i succitati composti.

I polimeri elettroattivi dell'invenzione hanno la seguente formula:



dove a è 0 o 1; b è 0 o 1, c è 0 o 1; n è un numero intero fra 1 e 20.000; d è un numero intero fra 1 e 40.000; s è un numero intero 1, 2 o 3; R è un sistema ad anelli diradicali eterociclici non sostituiti o sostituiti; R' è un

identico sistema ad anelli diradicalici o è un sistema ad anelli diradicalici differente da R; X è una unità collegante costituita da un singolo atomo, o da un gruppo di atomi; Y è una unità collegante la quale è identica a, o differente da X; e M è un atomo o gruppo di atomi agente come uno ione compensatore di carica, la cui carica elettrica è opposta alla carica esibita dalla ricorrente unità ripetitiva:



Le unità ripetitive formano il polianione o policatione del polimero elettroattivo.

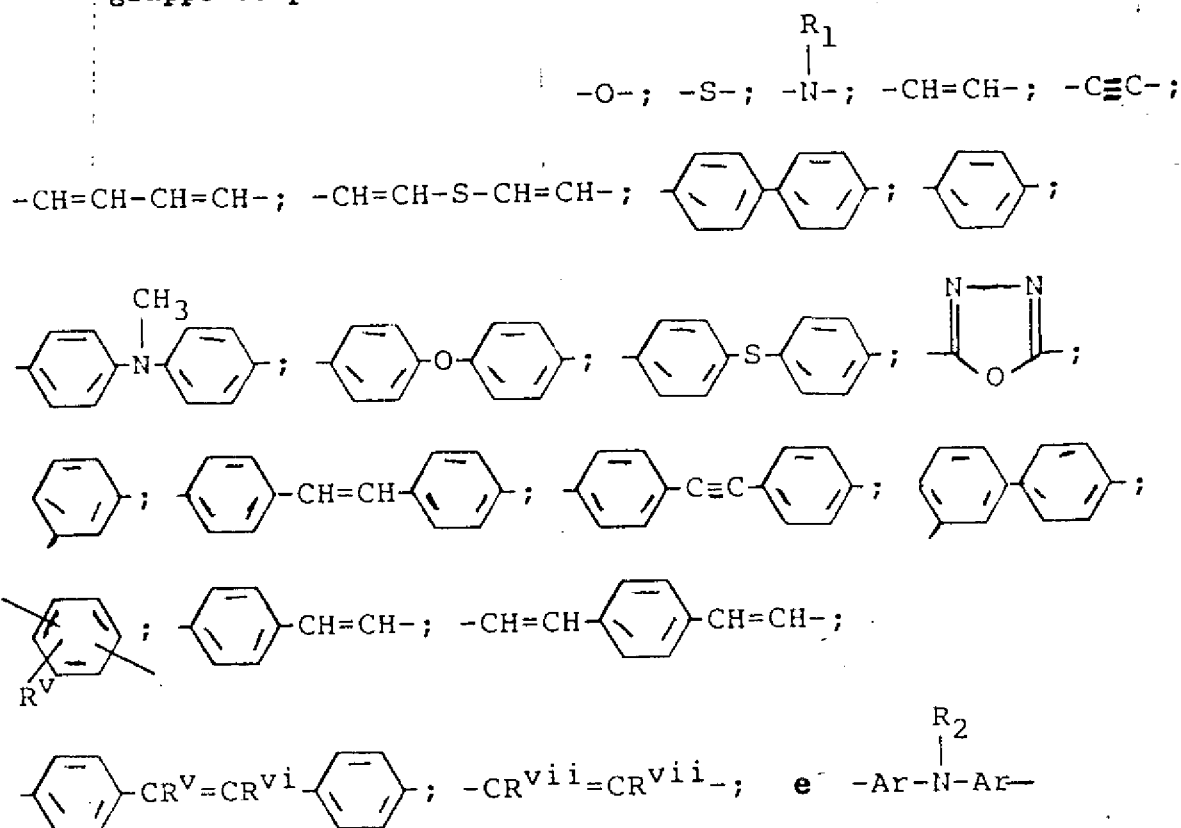
Il gruppo diradicalico R è un sistema eterociclico sostituito o non sostituito come precedentemente indicato.

Ad esempio, sono preferiti chinolina, isochinolina, derivati sostituiti o relative miscele. I polimeri chinolinici preferiti hanno i diradicali collegati alle posizioni 2,6 e 3,6. E' preferita la sostituzione nella posizione 4, quale poli-2,6-(4-fenilchinolina). Un altro polimero preferito si compone di unità chinossaliniche, chinossalina sostituita, o relative miscele.

Facoltativamente, i diradicali possono essere separati da una o più unità colleganti X o Y le quali siano un atomo o gruppo di atomi capace di legare i diradicali nel-

la catena polimerica.

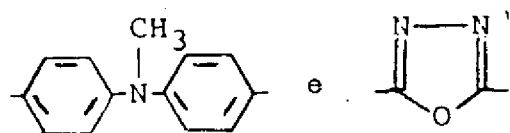
Altre unità colleganti X e Y possono essere scelte dal gruppo comprendente



dove R_1 è $\text{C}_1\text{-C}_6$ alchile inferiore, arile, e cicloalchile, e R^{v} , R^{vi} e R^{vii} sono H o metile, metossi, alogeno e relative miscele; R_2 è alchile inferiore $\text{C}_1\text{-C}_4$ e fenile P -sostituito; e Ar è fenilene o bifenilene.

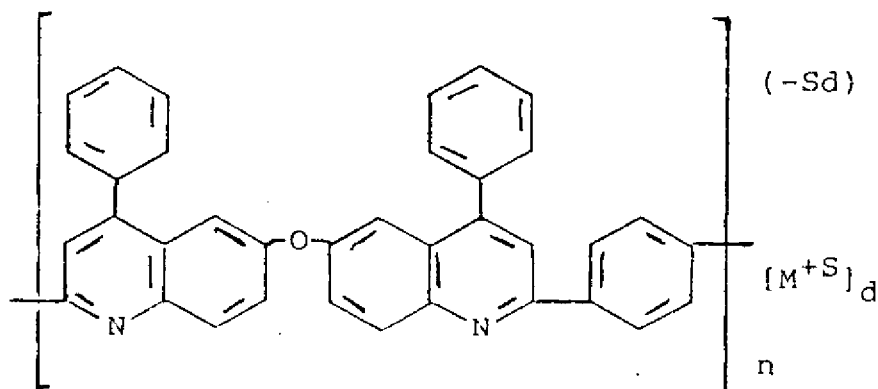
Altre unità colleganti adatte sono descritte sopra e nelle domande di brevetto precedentemente citate. Preferibilmente, le unità colleganti sono fenilene, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, bife-

nilene, $-\text{CH}=\text{CH}-$, e $-\text{Ar}-\overset{\text{R}}{\underset{\text{R}_2}{\text{N}}}-\text{Ar}-$ quale

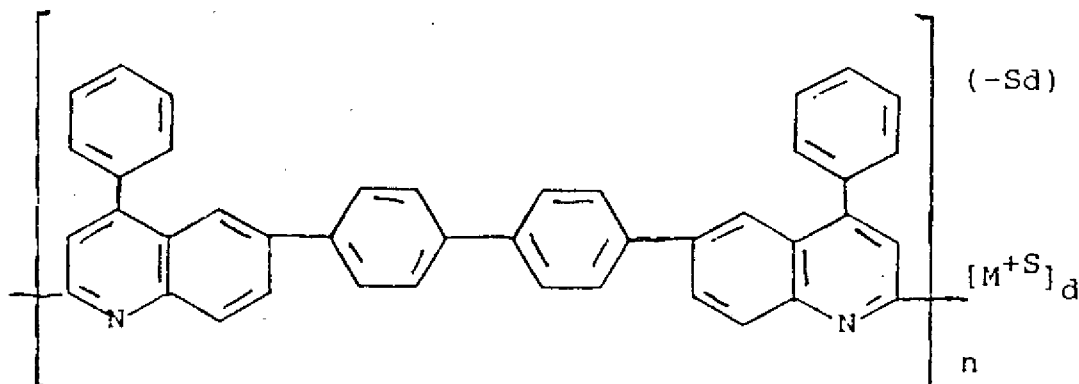


Le seguenti strutture rappresentano polimeri elettroattivi preferiti tipo n che sono unità colleganti sostituite e/o incorporate. Sono preferiti per l'uso come materiali anodici secondo l'invenzione.

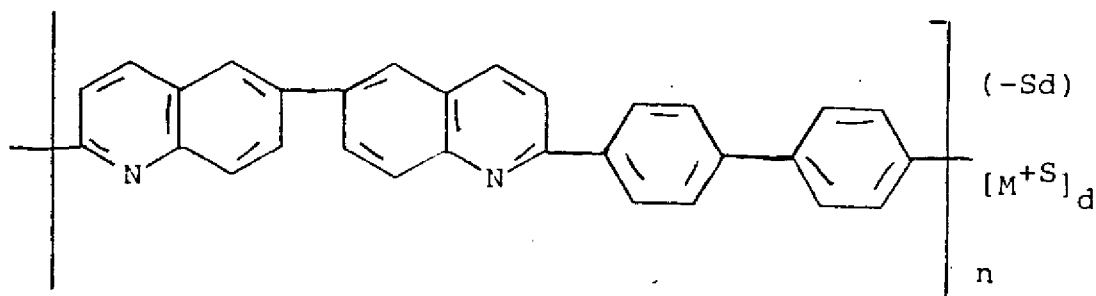
Un polimero preferito ha la formula



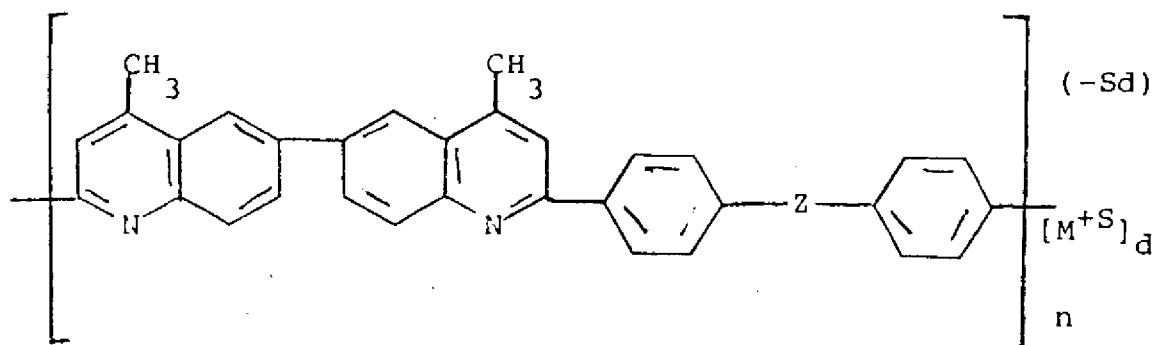
Un altro polimero preferito ha la formula :



Un altro polimero preferito ha la formula :



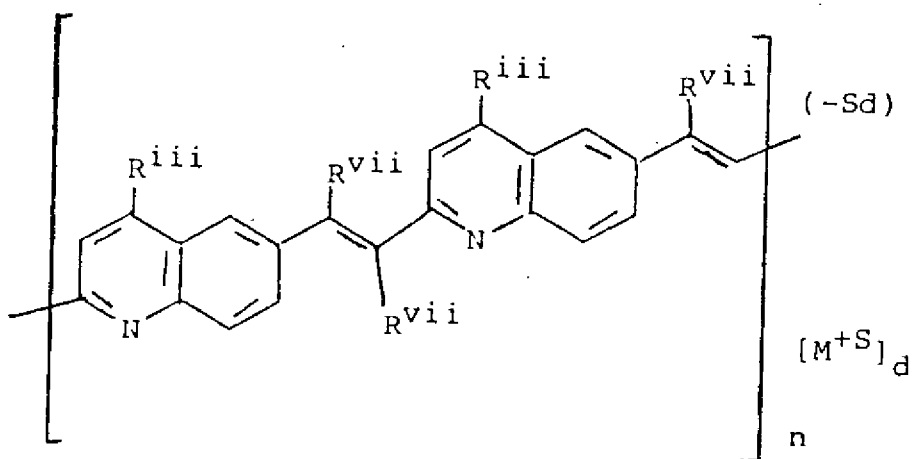
Un altro polimero preferito ha la formula:



dove Z è una unità collegante.

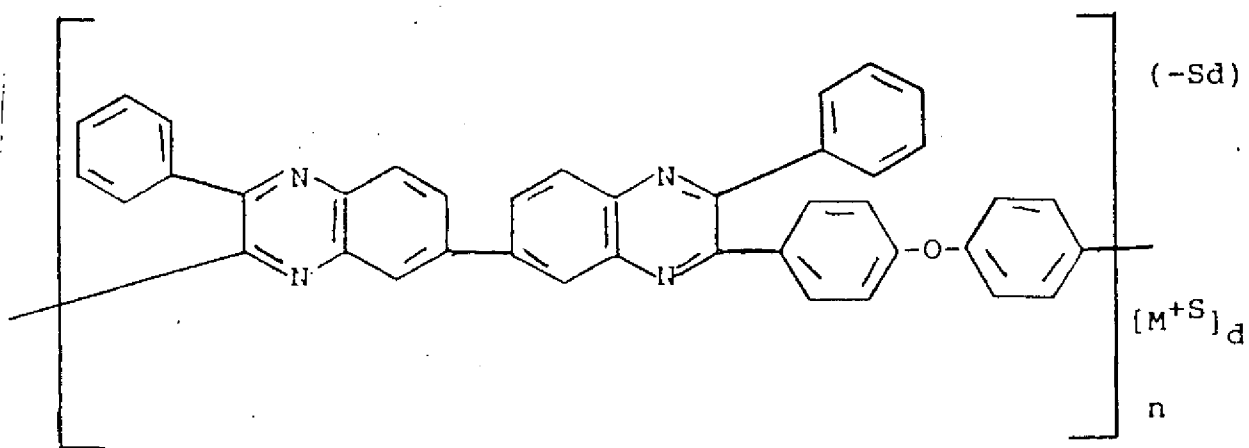
Un altro polimero preferito è ottenuto quando R e R' sono diradicali chinolinici con un gruppo sostituyente Rⁱⁱ in 4^aposizione, e R^{vii} è metile o H; il polimero ha la

formula :



Ancora un altro polimero preferito si ha quando R^{iii} è fenile e R^{vii} è H.

Un polimero preferito di poli(fenilchinossalina) ha la formula:



La batteria sarà più chiaramente illustrata

con riferimento alla fig. 1. La fig. 1 rappresenta una batteria primaria o secondaria 10. Tale batteria 10 presenta un involucro 12 che contiene l'anodo 14 e il catodo 16 separati da un setto separatore 18. La batteria viene caricata riducendo l'anodo e ossidando il catodo mentre gli elettrodi 14 e 16 sono immersi in un elettrolita di supporto disciolto in un solvente. L'elettrolita di supporto implica un sale o altra coppia catione-anione, disciolti in un solvente adatto. L'elettrolito di supporto e il solvente sono rappresentati dall'elettrolita 20. Dei fili 24 e 22 si collegano all'anodo 14 e rispettivamente al catodo 16 per la carica e la scarica della batteria 10. Quando gli elettrodi 14 o 16 sono prodotti da polimeri, la produzione degli elettrodi stessi avviene sopra o in contatto con un collettore di corrente, non illustrato, quale un filo o foglia di platino, o altro materiale conduttivo a bassa resistenza adatto che non reagisca dannosamente col polimero. Sono adatti materiali quali feltro al carbone, grafite, carbone vetroso, platino, oro, nickel, e simili. Preferibilmente, il collettore di corrente ha una conduttività di circa $100 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, o superiore. I polimeri a sistema ad anelli eterociclici possono essere usati sia come anodo 14, sia come catodo 16. Preferibilmente, vengono usati polimeri tipo n come anodi e po-

limeri tipo p come catodi. Ad esempio, se l'anodo 14 comprende un polimero quale la poli-2,6-chinolina o poli-2,6-(4-fenil)chinolina, entrambi essendo polimeri conduttivi tipo n nelle loro forme elettroattive, il catodo 16 comprende polimeri quali: poli-2,5-(fenossazina, poli-3,7-(N-metil-fenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-2,2-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, e simili, essendo questi polimeri tutti del tipo p nelle loro forme elettroattive.

Alternativamente, le batterie secondo l'invenzione possono comprendere polimeri eterociclici tipo p come catodi e metalli alcalini come litio, sodio e simili, come anodo.

Altri materiali i cui potenziali di ossidoriduzione siano più negativi dei ^{potenziali di ossidoriduzione} dei polimeri tipo p scelti per servire da catodi, possono essere usati come anodi e rientrano pertanto anch'essi nell'ambito della presente invenzione.

Un'altra forma di esecuzione preferita dell'invenzione comprende l'uso di polimeri eterociclici tipo n come anodi,

e materiali i cui potenziali ossidoriduttivi sono più positivi dei ^{potenziali di ossidoriduzione} di detti polimeri eterociclici tipo n, possono servire come catodi. In tal modo, materiali come Ag, Fe, o altri materiali polimerici come il poliacetilene o il polipirrolo, possono essere utilizzati come catodi. Ancora

un'altra soluzione preferita dell'invenzione riguarda lo uso di polimeri eterociclici tipo n come catodi e materiali con potenziale di ossidoriduzione più negativo

del potenziale di ossidoriduzione di detti polimeri tipo n, possono servire come anodi.

Pertanto, la poli-2,6-(4-fenil)chinolina o il poli-2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio possono essere i catodi, e i metalli alcalini quali litio, e sodio, e simili, possono essere gli anodi.

Quando l'anodo 14 è preferibilmente prodotto da polimeri tipo n, quali poli-2,6-chinolina, poli-2,6-(4-fenilchinolina), polichinossalina, i loro derivati sostituiti, e simili, elencati nella domanda di brevetto U.S. serie 370231,

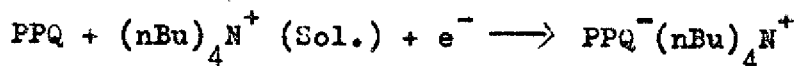
anodo viene caricato riducendo elettrochimicamente, ossia caricando negativamente, la polichinolina in presenza di cationi elettrolitici di supporto disciolti in un solvente. I cationi si associano al polimero caricato.

Analogamente, quando il catodo 16 è prodotto da polimeri tipo p, come poli-2,5-fenossazina, poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, i loro derivati sostituiti, e simili, elencati nelle domande di brevetto U.S. N. 442400, 442393 e 442392, il catodo viene caricato ossidando elettrochimicamente, cioè caricando positivamente, detti polimeri in presenza di anioni come elettrolita di supporto, disciolti in un solvente. Gli anioni si associano col polimero caricato.

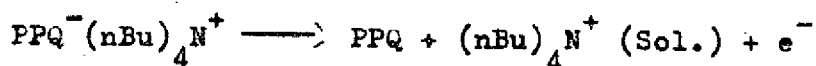
Gli adatti cationi elettrolitici vengono scelti da cationi quali Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$,

e $(C_4H_9)_4N^+$, e simili, come descritto nella domanda di brevetto US 304410. Il catione può essere un qualunque catione il cui sale possa essere disciolto nel solvente e non reagisca dannosamente con i materiali elettrodici. Adatti anioni elettrolitici possono essere: F^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , BF_4^- , NO_3^- , PF_6^- , AsF_6^- , e simili. Possono essere usate miscele dei sali.

Ad esempio, la carica di una batteria contenente una polichinolina (PPQ) come anodo, con la parte cationica di un elettrolita, quale tetrabuttilammonio-tetrafluoroborato, $[(nBu)_4N^+]$, disciolta in un solvente come l'acetonitrile, (Sol.), può essere illustrata dalla seguente reazione:



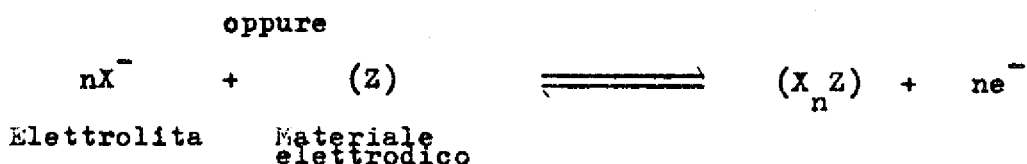
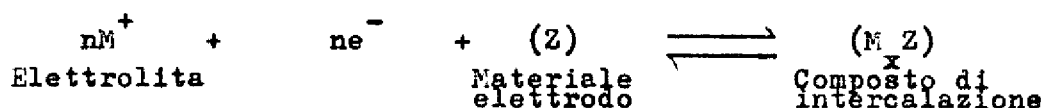
Durante la scarica della batteria, la reazione anodica si può illustrare come segue:



In questo esempio, il catodo 16 può essere qualunque materiale che possa essere ossidato durante la carica della batteria e non reagisca dannosamente con l'anodo.

Adatti esempi di materiali catodici comprendono argento rivestito con un alogenuro di argento come AgBr, AgCl, o AgI; polimeri come poliacetilene, polipirrolo, solfuro di polifenilene, polifenilene, o poli-1,6-eptadiene; altri polimeri eterociclici tipo p; oppure un composto di intercalazione avente un potenziale ossidoriduttivo che sia più

positivo del potenziale ossidoriduttivo dell'anodo. Un elettrodo di intercalazione è definito come un materiale elettrodico avente una struttura ospitante reticolare, (Z), la quale partecipa ad una reazione elettrochimica attraverso un meccanismo di intercalazione, dando un composto di intercalazione:



$Li_x TiS_2$ è un esempio di un adatto materiale catodico

di composto di intercalazione. $Li_x TiS_2$ ha un dichiarato potenziale di ossidoriduzione di circa -0,8 volt.

Ulteriori esempi di composti di intercalazione sono i cal-

cogenuri del gruppo IV-B quali TiS_2 , $TiSe_2$; metalli del

gruppo V-B come V_2S_5 , $V_2Se_{4,5}$, $(NH_4)_3VS_4$; metalli del

gruppo VI-B come $(NH_4)_2MoSe_2$; e metalli del gruppo VIII quali

FeS , FeS_2 , CoS , CoS_2 , NiS , NiS_2 ; e simili.

Il catodo a sua volta può essere una forma sale del poli-

mero o una forma N-alchilata del polimero, quale: poli-

2,6-(4-fenil)-N-metilchinolinio, con un anione.

Ioni adatti sono: Cl^- , Br^- , F^- , I^- , BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- ,

AsF_6^- , NO_3^- , e simili.

Secondo una soluzione preferita, il catodo può essere un

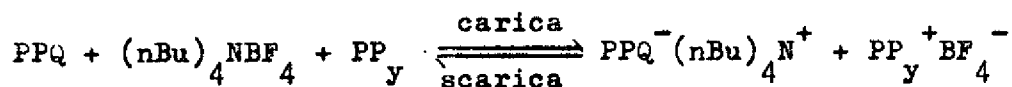
materiale polipirrolo, PP_y , come suggerito da A.F. Diaz,

J.C.S.Chem. Com., 1979, pagg. 635-636, qui incluse per

riferimento. Il più preferibilmente, i catodi sono rappresentati da qualsiasi dei polimeri eterociclici tipo p precedentemente citati. Se il catodo è polipirrolo (PP_y) con un solvente elettrolita di acetonitrile con l'elettrolita di supporto di tetrabuttilammonio-tetrafluoroborato ivi disciolto, la carica del PP_y nella batteria è illustrata come segue :



La reazione complessiva carica e scarica della batteria secondaria è illustrata come segue :



Per le soluzioni precedentemente illustrate della batteria,

il setto separatore 18 deve solo impedire che si creino

corto circuiti fra l'anodo e il catodo. Un esempio appropriato

sarebbe una griglia di nylon a maglia fine. Secondo l'in-

venzione può essere usato qualsiasi separatore, a condi-

zione che esso sia un isolatore elettrico e non sia solubi-

le nella soluzione di elettrolita, e non impedisca il li-

bero passaggio di ioni. Un altro esempio sarebbe una gri-

glia di teflon. Alternativamente, occorre che il setto se-

paratore sia una membrana iono-selettiva, qualora venga

scelto un elettrolita di supporto o contro-elettrodo che

reagisce chimicamente con l'elettrodo polimerico. La sepa-

razione iono-selettiva verrebbe a dividere la batteria 10

in un compartimento anodico e un compartimento catodico.

Ad esempio, è necessario un setto separatore iono-selettivo quando l'anodo è PPQ e il catodo è Ag, Fe, Cu, Zn, Ni, Pd, Sn, o altro metallo che potrebbe placcarsi sull'anodo.

La parte solvente dell'elettrolita 20 può comprendere qualsiasi liquido che discioglie l'elettrolita di supporto

nella sua forma ionica. Solventi adatti possono essere qualunque materiale che non dissolva l'elettrodo, l'involucro, o il setto separatore, quale acetonitrile, carbonato di propilene, tetraidrofurano, propionitrile, butirronitrile, fenil-acetonitrile, dimetilforammide, dimetossietano, dimetilsolfossido, piridina, o loro miscele, e simili.

Qualsiasi agente gelificante noto nel settore, che sia atto ad accrescere la viscosità dell'elettrolita di supporto senza inibire la dissociazione dell'elettrolita di supporto o il movimento di ioni attraverso di esso è adatto: ad esempio amido, gomma guarica, e simili.

La tensione in uscita dalla batteria è determinata dalla differenza fra ^{il} potenziale di ossidoriduzione del materiale anodico e ^{il} potenziale di ossidoriduzione del materiale catodico. Ad esempio, la poli-2,6-(4-fenilchinolina) riduce con un potenziale di circa -2 volt rispetto allo standard Elettrodo Calomel (SCE), ossia, un potenziale

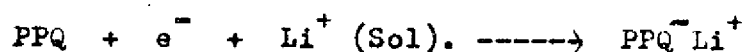
ossidoriduttivo di circa -2,0 volt. Il polipirrolo ossida con un potenziale di circa 0 volt, rispetto a SCE. Se viene costruita una batteria mono-pila usando tali due polimeri come anodo e rispettivamente come catodo, con una griglia a maglie di nylon come setto separatore fra gli elettrodi, e una soluzione elettrolitica di tetraetilammonio-tetrafluoroborato disciolto in acetonitrile, allora la tensione in uscita della risultante pila è pari a circa 2 volt, paragonabile alla tensione di una batteria monopila al piombo /ossido di piombo-acido.

Il collegamento in serie di 6 pile della batteria fornirebbe un sistema standard 12 volt quale quello usato negli autoveicoli e simili. Qualsiasi numero di pile potrebbe essere collegato in parallelo per dare la necessaria e desiderata corrente in uscita.

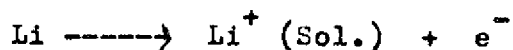
In una soluzione alternativa dell'invenzione, il polimero è accoppiato ad un materiale elettrodico avente un potenziale di ossidoriduzione più negativo di quello del polimero. In questo tipo di batteria, il polimero funziona da catodo. Materiali adatti con potenziali ossidoriduttivi più negativi, che possono funzionare da anodo sono i metalli come Li, Na, K, Rb, Cs, o una lega di questi. L'anodo può anche essere un composto di intercalazione avente un potenziale ossidoriduttivo più negativo di quello del catodo polimerico, quale Li_xWO_2 . Li_xWO_2 ha un poten-

ziale di ossidoriduzione di circa -2,5 volt.

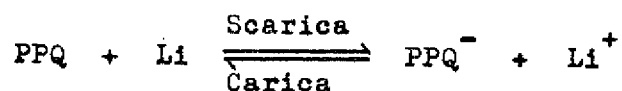
Ad esempio, si può produrre una batteria con un catodo PPQ e un anodo Li. Durante la scarica della batteria, il catodo PPQ viene ridotto, ossia negativamente caricato, e drogato con la parte cationica di un sale elettrolita contenente litio, quale il perclorato di litio, disciolto in carbonato di propilene. L'anodo litio viene ossidato elettrochimicamente. Il catodo può essere ossidato elettrochimicamente, ossia caricato positivamente, e drogato con la parte anionica di un sale elettrolita contenente litio, come il perclorato di litio, disciolto in carbonato di propilene. Durante la scarica, la reazione catodica può essere illustrata come segue:



La reazione anodica può essere rappresentata come segue:



La reazione complessiva si può illustrare come segue :



L'uso dei polimeri eterociclici precedentemente citati per la costruzione dell'anodo e/o catodo rappresenta un perfezionamento significativo, per la stabilità elettrochimica della risultante batteria, nei confronti di ciò che si è realizzato col polietilene e altri materiali polimerici conduttivi riportati finora. La caratteristica distintiva dei polimeri secondo l'invenzione

che apporta tale perfezionamento è il fatto che essi si compongono di unità radicaliche ripetitive, le cui corrispondenti unità monomeriche ripetitive formano cationi o, rispettivamente, anioni stabili, con la ossidazione o la riduzione elettrochimica. Come risultato della stabilità elettrochimica, la mia batteria

può subire ripetute scariche a fondo. Inoltre, la batteria fornisce un ritmo di scarica estremamente alto, corrispondente ad una densità di potenza di punta di circa 12kw/lb.

In aggiunta, la intensità di scarica e carica è quasi del 100%. Con 60 cicli di carica e scarica a fondo, la

mia batteria non presenta cambiamenti rilevabili nelle sue caratteristiche.

La batteria non è limitata al tipo di costruzione illustrato in figura. La batteria può essere prodotta in forma cilindrica, in cui strati alternati di anodo polichinolinico, un setto separatore incorporante un elettrolita, e un catodo quale un poli-2,2'-(m-fenilene)-bibenzossazolo, vengono arrotolati in una configurazione a spirale come si vede dalla sezione trasversale, e sono tubolari nel senso della lunghezza. Potrà essere usato un qualunque numero di strati alternati di materiale anodico e catodico, separati da un setto separatore, in modo da aumentare la capacità di immagazzinamento carica

e l'uscita in potenza della batteria.

Avendo descritto gli elettroliti, la batteria e i metodi di fabbricazione della batteria, vengono forniti i seguenti esempi illustrativi dell'invenzione e non limitativi dell'ambito della stessa. Modifiche che potrebbero essere ovvie per chi ha una consueta esperienza in questo settore, sono previste rientrare nell'ambito dell'invenzione.

ESEMPI

Esempio 1

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetrabutylammonio-bromuro, acetonitrile/bromuro di argento/argento, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina serviva da materiale anodico e l'argento/bromuro di argento, da materiale catodico. Uno spezzone di 10 cm di lunghezza di filo di argento venne anodizzato in una soluzione di acetonitrile di Bu_4NBr , passando circa 20 coulomb di carica per formare uno strato di AgBr . Un filo di platino venne rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di meta-cresolo/ P_{25}O_5 del polimero, seguita da una neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. La pellicola risultante aveva uno spessore di pochi micron. I due elettrodi vennero immersi in una soluzione ad una mole di Bu_4NBr in acetonitrile e predisposti in modo da non toccarsi, ^{tra loro} La pila è stata caricata collegando gli

elettrodi ad una pila a secco da 2,7 volt per alcuni minuti. La batteria risultante ha esibito una tensione a vuoto di 0,75 volt e una corrente di cortocircuito di 340 microamper, corrispondente ad una densità di corrente di 3,5 milliamper per centimetro quadrato.

Esempio 2

E' stata prodotta una batteria al platino/polì-2,6- (4-fenilchinolina)/ tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/polipirrolo/ platino, in cui la polì-2,6- (4-fenilchinolina) è servita come materiale anodico e il polipirrolo come materiale catodico. E' stata elettrodepositata una pellicola di polipirrolo su di un elettrodo a foglia di platino dell'area di 10 cmq,

seguendo le procedure di A.F. Diaz, pubblicate in "J.C.S. Chem. Com." 1979, pagg. 635-636, qui incorporate per riferimento. Una pellicola di polì-2,6-(4-fenilchinolina) è stata colata su di un secondo elettrodo in foglia di platino, in maniera uguale a quanto descritto nell'Esempio 1. Tali due elettrodi sono stati immersi in una soluzione a 0,5 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. Gli elettrodi sono stati separati con una rete di nylon. La pila è stata caricata con una pila a secco da 2,7 volt entro un periodo di alcuni minuti. La risultante batteria ha presentato una tensione a vuoto di 2 volt e una corrente di cortocircuito di 250 milliamper, corrispondente ad una densità di cor-

rente di circa 12 milliamper per cm quadrato. La batteria scaricata venne ricaricata collegandola ad una pila a secco esterna da 2,7 volt per un periodo di pochi minuti. Oltre 100 cicli di carica-scarica sono stati realizzati in questo modo senza alcun cambiamento nella tensione a vuoto, nella corrente di cortocircuito o nella capacità della batteria.

Esempio 3

E' stata prodotta una batteria al litio/perclorato di litio, carbonato di propilene/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) ha servito da materiale catodico e il litio da materiale anodico. L'anodo al litio è stato preparato elettrodepositando un rivestimento fresco di litio su di un elettrodo in foglie di platino misurante 20 cmq, da una soluzione di LiClO_4 in carbonato di propilene, passando un totale di -58 coulomb di carica. Un analogo elettrodo in foglia di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) come all'Esempio 1. La batteria è stata assemblata immergendo i due elettrodi faccia contro faccia in una soluzione di LiClO_4 in carbonato di propilene e separandoli con uno schermo in rete di nylon per evitare cortocircuiti. La tensione a vuoto della batteria era 2,37 volt con una corrente di cortocircuito di 95 milliamper corrispondente ad una densità di corrente

di 5 milliamper/cm². La batteria scaricata è stata ricaricata collegandola per circa un minuto ad una pila a secco esterna da 2,7 volt. I successivi cicli di carica-scarica si sono svolti con risultati analoghi, ma dai quali si è rilevata una graduale riduzione della capacità della batteria.

Esempio 4

E' stata prodotta una batteria al carbonio/poli-2,6(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/carbonio, in cui la poli-2,6(4-fenilchinolina) ha servito da materiale anodico attivo e la poli-2,5-fenossazina da materiale catodico attivo. Un blocco di carbonio vetroso reticolato venne rivestito di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione in una soluzione del polimero in 5% metacresolo/P₂O₅, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo blocco di carbonio vetroso reticolato è stato rivestito col polimero fenossazina per ossidazione elettrochimica di una soluzione in THF del polimero, che ha dato una pellicola di poli-2,5-fenossazina elettrodepositata e ossidata. L'elettrodo è stato poi risciacquato con THF e asciugato in atmosfera inerte. Quindi l'elettrodo è stato immerso in una soluzione di 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile, e ridotto elettrochimicamente, dando un elettrodo di carbonio

vetroso neutralizzato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina neutra. I due elettrodi anodo e catodo di carbonio rivestito sono stati immersi in una soluzione a 0,5 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile, e separati con una sottile reticella di nylon. La batteria è stata caricata con due pile a secco da 1,5 volt, ottenendosi una tensione a vuoto di 3,0 volt a piena carica. La scarica di cortocircuito di questa pila ha presentato un livello massimo di corrente di circa 125 milliamper per la maggior parte della scarica, cui ha fatto seguito una precipitosa caduta di corrente in vicinanza della scarica completa. La pila poi è stata ricaricata con le pile a secco, dando una tensione a vuoto di 3,0 volt e una identica risposta alla scarica di cortocircuito. Ripetuti cicli di carica/scarica non hanno dato a vedere alcun cambiamento in questa curva della scarica di cortocircuito, nella capacità della pila o nella tensione di cortocircuito. La presente batteria ha fornito un rendimento in coulomb maggiore del 95% (ossia, più del 95% della carica iniettata è stata recuperata durante la scarica).

Esempio 5

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli(2,6(N-metile 4-fenil)chinolinio)/platino

in cui la poli-2,6(4-fenilchinolina) è servita come materiale anodico attivo e il poli-(2,6(N-metil 4-fenil)chinolinio) è servito come materiale catodico attivo. Due fili di platino sono stati rivestiti con la poli-2,6(4-fenilchinolina) come descritto all'Esempio 1. Uno di questi fili è stato trattato con dimetilsolfato bollente per 10 minuti per quaternizzare l'azoto, ottenendosi un filo di platino rivestito con una pellicola del polimero chinolinio. L'anodo e il catodo in filo rivestito sono stati entrambi immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. Il filo rivestito di poli-2,6(4-fenilchinolina) è stato collegato ad un potenziostato a tre elettrodi e ridotto a -1,8 volt rispetto a SCE, con l'aiuto di un elettrodo ausiliario di platino. Gli elettrodi di riferimento e ausiliario sono stati rimossi dalla soluzione in modo che rimanessero solo i due fili rivestiti di polimero. La batteria caricata così assemblata ha dato una tensione a vuoto di 1,0 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito, e successivamente ricaricata con una pila a secco da 1,2 volt. La batteria venne caricata e scaricata in questo modo più volte, dando una tensione a vuoto di 1,0 volt ogni volta. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato dell'80%. Entro i limiti dell'errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 100% della sua capacità iniziale.

Esempio 6

Venne prodotta una batteria di platino/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/platino, in cui il poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo è servito come materiale di anodo attivo, e la poli-2,5-fenossazina è servita come materiale di catodo attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo immergendo il filo in una soluzione del polimero in acido metanosolfonico -5%, e facendo seguire da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un quadratino di platino di 1 cmq venne rivestito con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina ossidando elettrochimicamente una soluzione in tetraidrofurano del polimero e ottenendo una pellicola ossidata elettrodepositata. Tale elettrodo venne risciacquato in tetraidrofurano ed essiccato in un'atmosfera inerte. L'elettrodo poi è stato immerso in una soluzione di 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile e ridotto elettrochimicamente, dando una laminetta di platino rivestita con una pellicola neutra di poli-2,5-fenossazina. Il filo rivestito di polimero bibenzossazolo costituisce l'anodo e il catodo formato dalla laminetta di platino rivestita di polimero fenossazina, sono stati immersi entrambi in una soluzione di 0,1 mole di tetraetilammonio-

tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante venne caricata con una pila a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,0 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata e scaricata in questo modo diverse volte, dando ogni volta una tensione a vuoto di 3,0 volt. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato dell'80%. Entro i limiti dell'errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 100% della sua capacità iniziale.

Esempio 7

È stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4d')bisossazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/platino, in cui il polimero benzobisossazolo è servito da materiale anodico attivo, e il polimero fenossazina, da materiale catodico attivo. Un filo di platino venne rivestito con una sottile pellicola del polimero benzobisossazolo immergendo il filo in una soluzione al 5% di acido metano-solfonico del polimero e facendo seguire la neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Una bandierina di platino da 1 cmq venne rivestita con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina ossidando elettrochimicamente una soluzione del polimero in tetra-idrofurano, ottenendosi in tal modo una pellicola elettro-

depositata ossidata. Tale elettrodo è stato poi risciacquato in tetraidrofurano ed essiccato in un'atmosfera inerte. L'elettrodo venne poi immerso in una soluzione di 0,1 mole tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile, e ridotto elettrochimicamente, dando una bandierina di platino rivestita con una pellicola neutra di poli-2,5-fenossazina.

Il filo anodico rivestito di polimero benzobisossazolo e la bandierina di platino catodico rivestito di polimero fenossazina vennero ambedue immersi in una soluzione di 0,1 mole tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha dato una tensione a vuoto di 3,1 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata e scaricata in questo modo parecchie volte, dando ogni volta una tensione a vuoto di 3,1 volt. Entro limiti d'errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 65% della sua capacità iniziale.

Esempio 8

E' stata prodotta una batteria di platino/poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d') bistiazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/platino, in cui il polimero benzobistiazolo ha servito da materiale anodico attivo, e il polimero fenossazina, da materiale catodico attivo. Un filo di

platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero benzobistiazolo per immersione del filo in una soluzione al 5% di acido metanosolfonico del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/tri- etilammina. Una laminetta da 1 cmq di platino è stata rivestita con una sottile pellicola di poli-2,6-fenossazina ossidando elettrochimicamente una soluzione del polimero in tetraidrofurano, il che ha permesso di ottenere una pellicola elettrodepositata ossidata. Tale elettrodo è stato poi risciacquato in tetraidrofurano ed essiccato in un'atmosfera inerte. Quindi l'elettrodo è stato immerso in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile e ridotto elettrochimicamente, ottenendosi una laminetta di platino rivestita con una pellicola neutra di polifenossazina. L'anodo in filo rivestito di polimero benzobistiazolo e il catodo formato dalla laminetta di platino rivestita di polimero fenossazina sono stati entrambi immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante venne caricata con un elemento a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,4 volt. La pila poi venne scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata e scaricata in questo modo più volte e ogni volta ha dato una tensione a vuoto di 3,4 volt. Entro limiti di

errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 97% della sua capacità iniziale.

Esempio 9

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,5-fenossazina/platino, in cui il poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) ha servito come materiale anodico attivo, e la poli-2,5-fenossazina, come materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) immergendo il filo in una soluzione acido solforico al 5% del polimero, e facendo seguire una neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Una laminetta di platino da 1 cmq è stata rivestita con una sottile pellicola di poli-2,5-fenossazina ossidando elettrochimicamente una soluzione del polimero in tetraidrofurano, il che ha dato una pellicola elettrodepositata ossidata. Questo elettrodo è stato poi risciacquato in tetraidrofurano ed essiccato in atmosfera inerte. Poi l'elettrodo è stato immerso in una soluzione a 0,1 mole tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile e ridotto elettrochimicamente, ottenendosi in tal modo una laminetta di platino rivestita con una pellicola neutra di poli-2,5-fenossazina. L'anodo formato dal filo rivestito di polimero ossadiazolo e il catodo formato dalla laminetta di

platino rivestita del polimero fenossazina sono stati entrambi immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con un elemento a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha esibito una tensione a vuoto di 3,4 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria ricaricata e scaricata in questo modo più volte, ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,4 volt. Entro i limiti dell'errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 99% della sua capacità iniziale.

Esempio 10

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il polimero benzobistiazolo è servito da materiale anodico attivo, e il poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo è servito da materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una pellicola sottile del polimero benzobistiazolo per immersione del filo in una soluzione acido metanosolfonico al 5% del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una pellicola sottile del polimero benzobistiazolo nella medesima maniera. L'anodo

di filo rivestito del polimero benzobistiazolo e il catodo di filo rivestito del polimero bibenzossazolo vennero ambedue immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La risultante batteria è stata caricata con un elemento a secco da 4,2 volt. La batteria caricata ha dato una tensione a vuoto di 4,0 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in tal modo più volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 4,0 volt.

Esempio 11

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il polimero poli-2,6-(4-fenilchinolina) ha servito da materiale anodico attivo, e il polimero bibenzossazolo da materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di metacresolo/ P_2O_5 del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo nella maniera descritta all'Esempio 6. L'anodo filo rivestito di polimero chinolina e il catodo filo rivestito di polimero bibenzossazolo vennero

immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco da 4,2 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,8 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria in tal modo caricata e scaricata più volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,8 volt.

Esempio 12

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo)/platino, in cui il poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) ha servito da materiale anodo attivo, e il poli(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) ha servito da materiale catodo attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) per immersione del filo in una soluzione acido solforico a 5% del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola di poli(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) in maniera analoga. L'anodo e il catodo in filo rivestito di polimeri sono stati entrambi immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile.

La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco da 3,0 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 2,7 volt. La pila poi è stata scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. Caricata e scaricata in tal modo più volte, la batteria ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 2,7 volt.

Esempio 13

E' stata prodotta una batteria al platino/copolimero di poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo) -p-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il copolimero poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo)-p-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo) ha servito come materiale anodico attivo, e il polimero bibenzossazolo, come materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del copolimero per immersione del filo in una soluzione al 5% acido solforico del polimero, seguita da neutralizzazione in bagno di etanolo/trietilammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una pellicola sottile del polimero bibenzossazolo nella maniera descritta nell'Esempio 10. Sia l'anodo che il catodo di filo rivestito di polimero sono stati immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante venne caricata con un elemento a secco da 4,0 volt

La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,5 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in questo modo parecchie volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,5 volt.

Esempio 14

È stata prodotta una batteria
al platino/poli-2,6-(4-fenilchinolina)/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui la poli-2,6-(4-fenilchinolina) è servita come materiale anodico attivo, e il poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo, come materiale catodico attivo. Un filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola della poli-2,6-(4-fenilchinolina) per immersione del filo in una soluzione al 5% di metacresolo/ P_2O_5 del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilenammina. Un secondo filo di platino è stato rivestito con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo nella maniera descritta nell'Esempio 6. Sia l'anodo che il catodo, costituiti dal filo rivestito di polimero, sono stati immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante venne caricata con una pila a secco da 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,1 volt. La pila è stata

poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria caricata e scaricata in tal modo parecchie volte ha dato ogni volta una tensione a vuoto di 3,1 volt. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato del 30%. Entro limiti di errore sperimentale, la batteria è stata ripetitivamente ricaricata al 30% della sua capacità iniziale.

Esempio 15

E' stata prodotta una batteria al platino/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/tetraetilammonio-tetrafluoroborato, acetonitrile/poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo/platino, in cui il poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo ha servito sia come materiale anodico attivo che come materiale catodico attivo. Due fili al platino sono stati rivestiti con una sottile pellicola del polimero bibenzossazolo per immersione dei fili in una soluzione a 5% acido metanosolfurico del polimero, seguita da neutralizzazione in un bagno di etanolo/trietilammina. Sia l'anodo che il catodo formati dal filo rivestito di polimero vennero immersi in una soluzione a 0,1 mole di tetraetilammonio-tetrafluoroborato in acetonitrile. La batteria risultante è stata caricata con una pila a secco a 3,5 volt. La batteria caricata ha fornito una tensione a vuoto di 3,3 volt. La pila è stata poi scaricata in cortocircuito e successivamente ricaricata. La batteria è stata caricata

e scaricata in questo modo parecchie volte e ogni volta ha dato una tensione a vuoto di 3,3 volt. Il rendimento in coulomb del processo di carica/scarica è stato del 30%. Entro limiti di errore sperimentale, la batteria è stata ripetutamente ricaricata al 40% della sua capacità iniziale.

RIVENDICAZIONI

1. Batteria comprendente un involucro che contiene un elettrodo catodico, un elettrodo anodico, un setto separatore separante detti elettrodi catodico e anodico, e un elettrolita, in cui almeno uno di detti elettrodi comprende un collettore di corrente e un polimero lineare elettroattivo trattabile; che detto polimero è capace di subire una ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, per formare un polimero lineare caricato incorporante droganti ionici compensatori di carica; che detto polimero comprende unità diradicaliche ripetitive scelte dal gruppo costituito da un sistema ad anelli eterociclici comprendente almeno un atomo del gruppo 5B o del gruppo 6B, in cui nessuno degli atomi di carbonio degli anelli è saturo, un sistema di anelli eterociclici comprendente almeno un atomo del gruppo 5B o gruppo 6B in cui nessuno degli atomi di carbonio degli anelli è saturo, e una unità collegante, o relative miscele; in cui detta unità ripetitiva diradicalica nella forma di una unità monomerica ripetitiva è capace

di subire una ossidazione reversibile, una riduzione reversibile o entrambe, per formare una specie ionica stabile, e in cui detta unità collegante è un sistema coniugato o atomo o gruppo di atomi i quali mantengono la sovrapposizione orbitale π col sistema di anelli eterociclici.

2. La batteria secondo la rivendicazione 1, in cui

detto eteroatomo del gruppo 5B o 6B è scelto dal gruppo costituito da N, P, As, O, S, Se, Te o miscele dei medesimi.

3. La batteria secondo la rivendicazione 2, in cui

nessuno degli eteroatomi occupa le posizioni di fusione dell'anello.

4. La batteria secondo la rivendicazione 3, in cui

gli eteroatomi costituiti dal gruppo P, As, O, S, Se, Te, non occupano posizioni adiacenti negli anelli.

5. La batteria secondo la rivendicazione 3, in cui

detto eteroatomo è scelto dal gruppo costituito da N, S, O, o relative miscele.

6. La batteria secondo la rivendicazione 5, in cui

i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo costituito da : tiantreni, fenossatiine

fenossazina, N-alchilfenotiazina diidrofenzina, dialchil-diidrofenzina, dibenzodiossina, i loro derivati sostituiti, e relative miscele.

7. La batteria secondo la rivendicazione 5, in

in cui i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo che consiste dei benzo-ssazolo, benzotiazolo, benzoselenazolo, benzimidazolo N-alchil-sostituiti, dei loro derivati sostituiti e delle loro miscele.

8. La Batteria secondo rivendicazione 5, in cui

gli i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal gruppo che comprende 1,7-dimetil-benzo(1,2,-d:4,5-d') diimidazolo; benzo (1,2-d:5,4-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bis-selenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bis-selenazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bistellurazolo; selenazolo(5,4-f)benzotiazolo; 1,8-dialchil-benzo(1,2-d:3,4-d')diimidazolo; benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:4,5-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bisossazolo; benzo(1,2-d:3,4-d')bistiazolo; i loro derivati sostituiti; e miscele dei medesimi.

9. La Batteria secondo rivendicazione 5, in cui

gli i diradicali sono scelti dal gruppo comprendente i triazoli, tiadiazolo, ossadiazolo, ossazolo e tiazolo, e in cui tutti i detti diradicali sono interdispersi con 1,4-fenilene.

10. La batteria secondo rivendicazione 5, in cui

gli eteroatomi sono l'azoto e non più di due atomi di azoto sono legati sequenzialmente entro il sistema di anelli eterociclici.

11. La batteria secondo rivendicazione 10 in cui

gli i diradicali sono diradicali posizionali scelti dal

gruppo comprendente cinnolina; chinazolina; chinossalina;
2-fenilchinossalina; ftalazina; 1,5-naftiridina; 1,6-nafti-
ridina; 1,7-naftiridina; 1,8-naftiridina; 2,6-naftiridina;
copirina; 1,2,4-benzotriazina; pirido(3,2-d)pirimidina;
pirido(4,3-d)pirimidina; pirido(3,4-d)pirimidina; pirido-
(2,3-d)pirimidina; pirido(2,3-b)pirazina; pirido(3,4-b)-
pirazina; pirido(2,3-d)piridazina; pirido(3,4-d)piridazi-
na; piridazino(4,5-c)piridazina; pirimido(5,4-d)pirimidina;
pteridina; pirimido(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-d)pir-
imidina; pirazino(2,3-b)pirazina; pirazino(2,3-d)piridazi-
na; piridazino(4,5-d)piridazina; pirimido(4,5-c)piridazi-
na; pirazino(2,3-c)piridazina; pirido(3,2-d)-as-triazina;
pirimido(4,5-e)-as-triazina; e pirido(2,3-e)-as-triazina;
nonché as-triazino(6,5-d)-as-triazina.

12. La batteria secondo rivendicazione 10 in cui:

detto polimero è un polimero comprendente unità
diradicaliche dei diradicali posizionali della chinolina,
isochinolina, chinossalina, essendo detti diradicali in-
terdispersi con unità colleganti, derivati sostituiti
dei medesimi, o miscele di essi.

13. La batteria secondo rivendicazione 1, in cui

il solvente della soluzione elettrolita è scelto
dal gruppo comprendente acetonitrile; carbonato di poli-
propilene; tetraidrofurano; propionitrile; nitrile butir-
rico; fenilacetonitrile; dimetilformammide; dimetossi-

etano; dimetilsolfossido; piridina; o le loro miscele.

14. La batteria secondo rivendicazione 13, in cui

l'elettrolita di supporto disciolto nel solvente è un sale scelto dal gruppo che comprende una coppia cation-anionica in cui i cationi sono scelti dal gruppo costituito da Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{++} , $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}^+$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}^+$, oppure $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$, e gli anioni sono scelti dal gruppo che comprende F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , oppure NO_3^- .

15. La batteria secondo rivendicazione 14, in cui

il polimero forma l'anodo, e il catodo è fabbricato da un materiale che possiede un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita più positivo del potenziale ossidoriduttivo del polimero, detto catodo comprendendo un metallo, un metallo rivestito con uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermente solubili, un polimero differente da quello dell'anodo, il quale differente polimero avendo un potenziale ossidoriduttivo nella soluzione di elettrolita che è più positivo del potenziale di ossidoriduzione del polimero anodico, oppure un composto di intercalazione che può intercalare uno ione presente nella soluzione di elettrolita.

16. La batteria secondo rivendicazione 15, in cui

l'anodo è un polimero scelto dal gruppo comprendente: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo;

poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4 d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5 d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità di collegamento di 1,4-fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina); poli-2,6-(4-fenilchinolina); e poli-2,6-(4-fenilchinolina) più una unità collegante.

17. La batteria secondo rivendicazione 16, in cui

il catodo è un polimero scelto dal gruppo che comprende: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-3,7-(fenossatiina-4,4'-ditiobifenilene); poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); e poli-4,4'-N-metil-amminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo).

18. La batteria secondo rivendicazione 16 in cui

il catodo è poliacetilene; polipirrolo; solfuro di polifenilene; polifenilene; poli-1,6-eptadiene; o le loro miscele.

19. La batteria secondo rivendicazione 16 in cui

il catodo è la forma N-alchilata del polimero dell'anodo, detto polimero N-alchilato possedendo un potenziale di ossidoriduzione più positivo del potenziale di ossidoriduzione del polimero dell'anodo.

20. La batteria secondo rivendicazione 14, in cui

il polimero forma il catodo, e l'anodo è fabbricato in un materiale il quale possiede un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita più negativo del potenziale di ossidoriduzione del polimero, comprendendo detto anodo: un metallo; un metallo rivestito con uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermente solubili; un polimero differente da quello del catodo, detto polimero differente possedendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita il quale è più negativo del potenziale di ossidoriduzione del polimero catodico; oppure un composto di intercalazione il quale può intercalare uno ione esistente nella soluzione di elettrolita.

21. La batteria secondo rivendicazione 20, in cui

il catodo è un polimero scelto dal gruppo compren-

dente : poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metil-fenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-3,7-(fenossatina-4,4'-ditio-bifenilene), poli-(1,4-ditio-fenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metilamminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

22. La batteria secondo rivendicazione 1, in cui

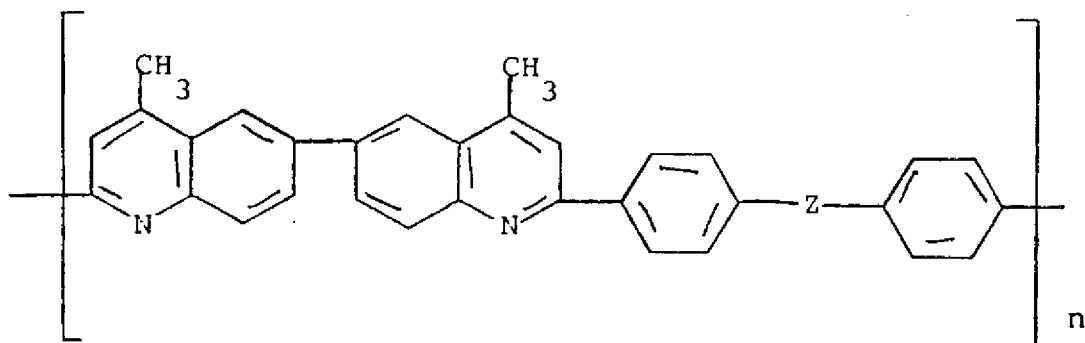
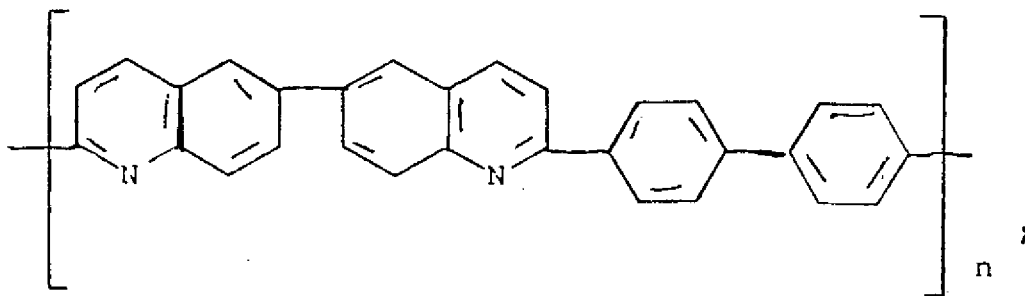
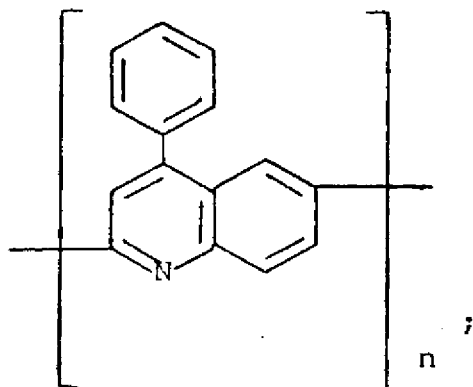
il polimero forma l'anodo, e il catodo è prodotto da un materiale il quale possiede un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita che è più positivo del potenziale ossidoriduttivo del polimero; detto catodo comprende un metallo il quale può essere elettrodepositato dalla soluzione di elettrolita; un metallo rivestito con uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermente solubili, il quale possa essere reversibilmente ridotto e ossidato; un polimero differente dal polimero anodico il quale sia reversibilmente ossidabile, detto polimero differente avendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione elettrolitica il quale è più

positivo del potenziale di ossidoriduzione dell'anodo;

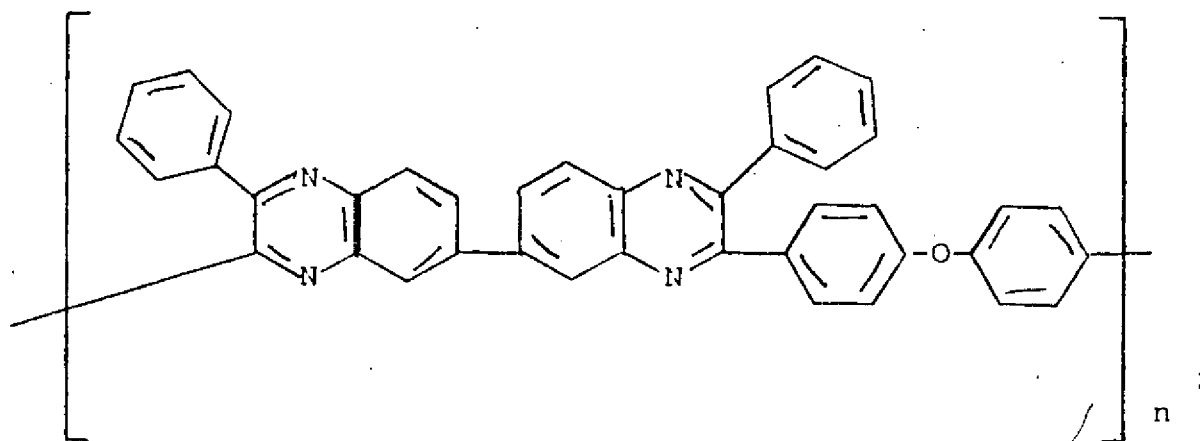
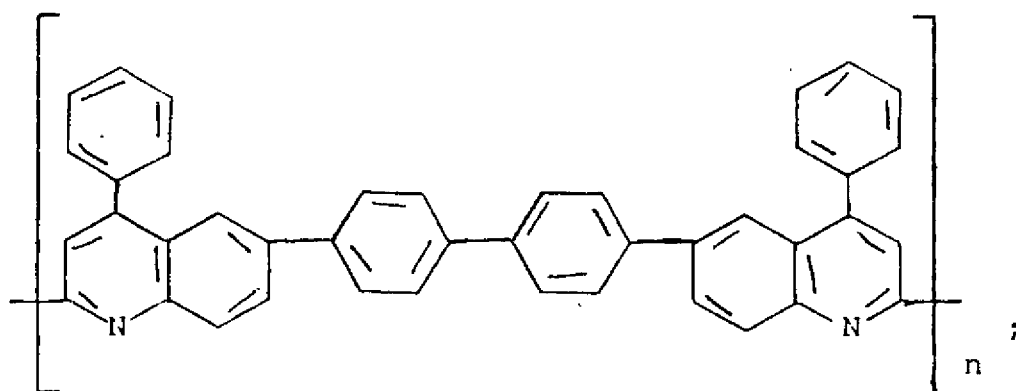
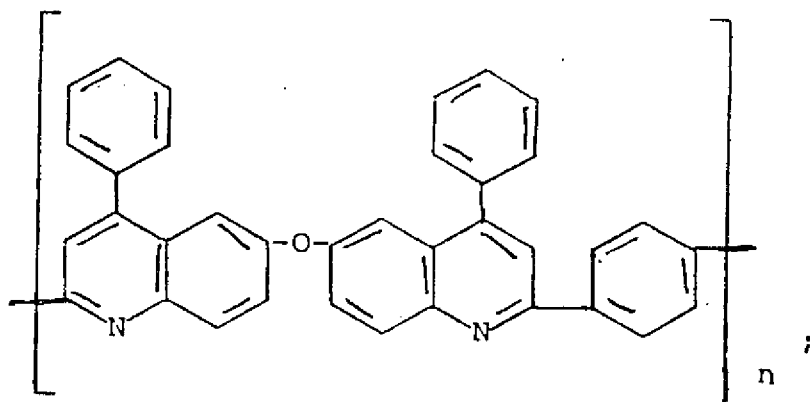
oppure un composto di intercalazione, il quale può reversibilmente intercalare uno ione dell'elettrolita di supporto presente nella soluzione elettrolitica.

23. La Batteria secondo la rivendicazione 12, in cui

il polimero è scelto dal gruppo che comprende:



dove Z è una unità collegante oppure niente;



poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-5,5'-bibenzimidazolo;
poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bisossazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetilbenzo(1,2-d:4,5-d')diimidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copolimero di 1, 3, 4-ossadiazolo con 1,3 e 1,4 fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità colleganti il 1,4 fenilene; copolimero di ossadiazolo e tiadiazolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-fenilene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-1,3,4-triazolo); e poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina).

24. La batteria secondo rivendicazione 22, in cui

R^{iii} è un gruppo sostituyente scelto da H, alchile con 1 a 4 atomi di carbonio, alcossi con 1 a 4 atomi di carbonio, un alchiltio con 1 a 4 atomi di carbonio, un gruppo cicloalifatico con 5 o 6 atomi di carbonio, un gruppo alchenile con 2 a 4 atomi di carbonio, un gruppo arile con 6 a 10 atomi di carbonio,

un gruppo arile con 6 a 10 atomi di carbonio sostituito con 1 a 3 gruppi alchilici contenenti 1 a 4 atomi di carbonio, gruppi alchenilici con 1 a 4 atomi di carbonio, gruppi alchinilici con 1 a 4 atomi di

carbonio, gruppi alcossi con uno a 4 atomi di carbonio, 1

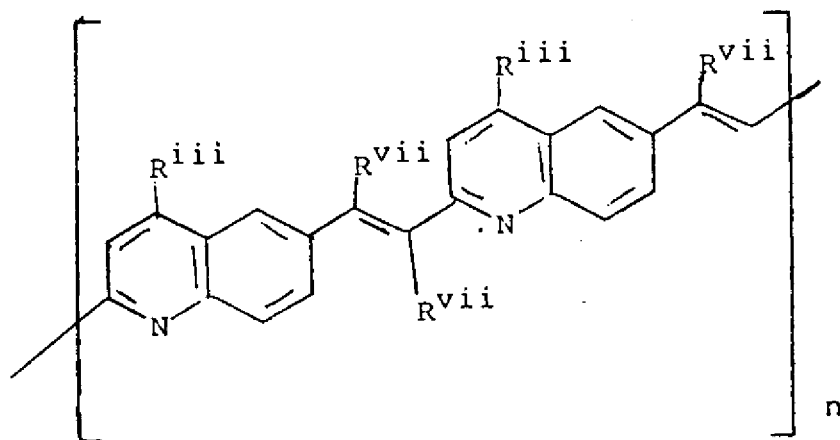
a 3 ciano gruppi, 1 a 3 atomi alogeni, gruppi dialchil-

ammino con 1 a 4 atomi di carbonio, un alchiltiolo con 1

a 4 atomi di carbonio, un gruppo eterociclico insaturo a

5- o 6 elementi, contenente azoto; R^{vii} è H o CH_3 ; e l'a-

nodo ha la seguente formula :



25. La batteria secondo rivendicazione 23, in cui

il catodo è Ag, Fe, Cu, Zn, Ni, Pd, Sn, o relative

miscele, e la batteria inoltre incorpora una membrana

ionoselettiva la quale separa la batteria in uno scomparto

anodico e uno scomparto catodico, detta membrana impedendo

agli ioni metallici di diffondersi nella camera anodica

e placcare di sé l'anodo.

26. La batteria secondo rivendicazione 23, in cui

il catodo è argento metallo rivestito con uno stra-

to di un alogenuro di argento oppure un composto di intercalazione di Li_xTiS_2 dove x è compreso fra 0 e 1.

27. La batteria secondo rivendicazione 23, in cui

il catodo è un polimero tipo p reversibile scelto dal gruppo comprendente: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-3,7-(fenossatiina-4,4'-ditiobifenilene), poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metilamminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

28. La batteria secondo rivendicazione 1, in cui

il polimero forma il catodo e l'anodo è fabbricato da un materiale il quale ha un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita che è più negativo del potenziale di ossidoriduzione del polimero, detto anodo comprendendo un metallo che può essere elettrodepositato dalla soluzione di elettrolita, un metallo rivestito di uno strato di uno dei suoi sali anionici leggermen-

te solubili il quale può essere reversibilmente ridotto e ossidato, un polimero differente dal polimero anodico il quale è reversibilmente ossidabile, detto polimero differente possedendo un potenziale di ossidoriduzione nella soluzione di elettrolita il quale è più positivo del potenziale di ossidoriduzione dell'anodo, oppure un composto di intercalazione che può reversibilmente intercalare uno ione di elettrolita di supporto presente nella soluzione elettrolitica.

29. La batteria secondo rivendicazione 28, in cui

il catodo è un polimero reversibile tipo p scelto dal gruppo costituito da: poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; poli-2,2'-(N-metil-p,p'-amminodifenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,5-fenossazina; poli-2,5'-(3,7-dimetil)fenossazina; poli-2,5-(1,4-fenilene)fenossazina; poli-3,7-(N-metilfenotiazina)-2,5-(1,3,4-ossadiazolo), poli-3,7-(fenossatina-4,4'-ditiobifenilene), poli-(1,4-ditiofenilene-2,6-tiantrene); poli-4,4'-N-metil-amminodifenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

30. La batteria secondo rivendicazione 29, in cui

l'anodo è scelto dal gruppo costituito da litio,

sodio, potassio, rubidio, cesio, o una lega dei medesimi,
e da un composto di intercalazione di Li_xWO_2 dove x è
compreso fra 0 e 1.

31. La batteria secondo rivendicazione 29, in cui -

l'anodo è un polimero reversibile tipo n, scelto
dal gruppo che comprende: poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-
dimetil-5,5'-bibenzimidazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-
bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-fenilene)-5,5'-bibenzotiazolo;
poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')bis-ossazolo;
poli-2,6-(p-fenilene)-1,7-dimetil-benzo(1,2-d:4,5-d') di-
imidazolo; poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bis-
tiazolo; poli-2,6-(m-fenilene)benzo(1,2-d:4,5-d')bistia-
zolo; poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-ossadiazolo); copoli-
mero di 1, 3, 4-ossadiazolo con 1,3 e 1,4 -fenilene; copoli-
mero di ossadiazolo e tiadiazolo con unità colleganti
1,4 fenilene; copolimero di ossadiazolo e diatiazolo;
poli-1,4-fenilene-2,5-(1,3,4-tiadiazolo); poli-1,4-feni-
lene-2,4-(1,3-tiazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1-fenil-
1,3,4-triazolo); poli-1,4-fenilene-2,5-(1,4-ditiina);
poli-2,6-(4-fenilchinolina); e poli-2,6-(4-fenilchinoli-
na) più una unità di collegamento.

32. La batteria secondo rivendicazione 1, in cui -

il catodo e l'anodo sono polimeri reversibili
tipo n e tipo p scelti dal gruppo costituito da poli-
2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo; poli-2,2'-(p-feni-

lene)-6,6'-bibenzotiazolo; e poli-2,2'-(p-fenilene)-1,1'-dimetil-6,6'-bibenzimidazolo.

33. La batteria secondo rivendicazione 22, in cui
il catodo comprende polipirrolo e l'anodo comprende poli-2,6-(4-fenilchinolina).

34. La batteria secondo rivendicazione 26 in cui
il catodo comprende argento rivestito con alogenuro di argento, e l'anodo comprende poli-2,6-(4-fenilchinolina).

35. La batteria secondo rivendicazione 30, in cui
l'anodo è litio e il catodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina).

36. La batteria secondo rivendicazione 31, in cui
il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina).

37. La batteria secondo rivendicazione 31, in cui
il catodo è poli-2,6-N-metil-(4-fenilchinolina) e l'anodo è poli-2,6-(4-fenilchinolina).

38. La batteria secondo rivendicazione 31, in cui
il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bisbenzossazolo.

39. La batteria secondo rivendicazione 31 in cui
l'anodo è poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:5,4-d')-bisossazolo e il catodo è poli-2,5-fenossazina.

40. La batteria secondo rivendicazione 31, in cui

il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo.

41. La batteria secondo rivendicazione 31, in cui

il catodo è poli-2,5-fenossazina e l'anodo è poli-p-fenilene-2,5-(1,3,4-ossidiazolo).

42. La batteria secondo rivendicazione 31, in cui

il catodo è poli-2,2'-(m-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo e l'anodo è poli-2,6-(p-fenilene)-benzo(1,2-d:4,5-d')bistiazolo.

43. La batteria secondo rivendicazione 32, in cui

l'anodo e il catodo sono poli-2,2'-(p-fenilene)-6,6'-bibenzossazolo.

ESTRATTO DELLA DESCRIZIONE

Elettrodi per batterie e
batterie fabbricate con polimeri a sistema di anelli eterociclici singoli e fusi, insaturi. I polimeri formano l'anodo o il catodo della batteria. I polimeri trattabili permettono la fabbricazione delle batterie in qualunque configurazione o forma desiderata.

25007A/82

COPIA PROVVISORIA
DI ORIGINARIO DEPOSITO

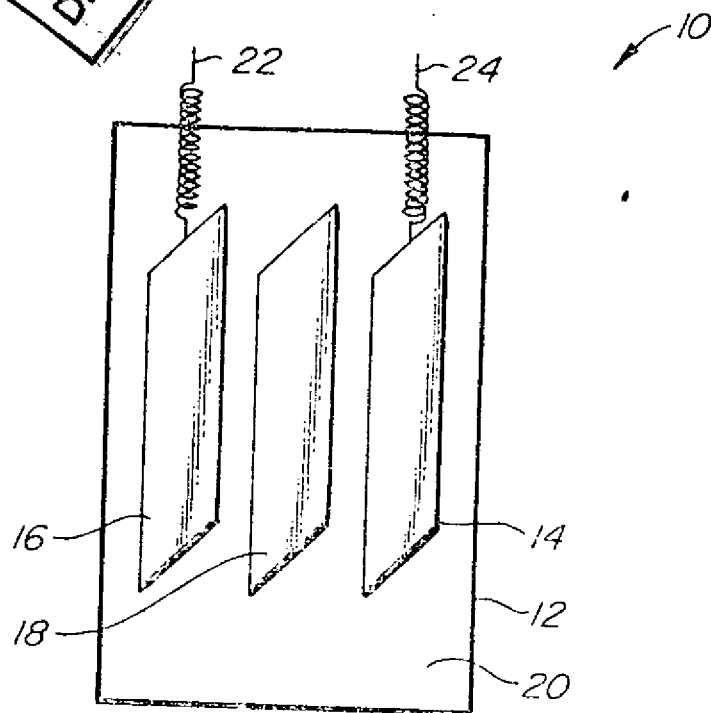
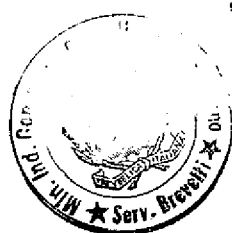


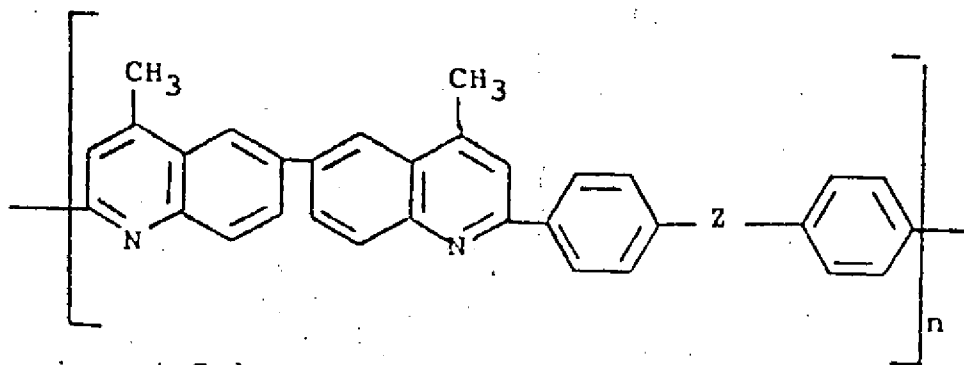
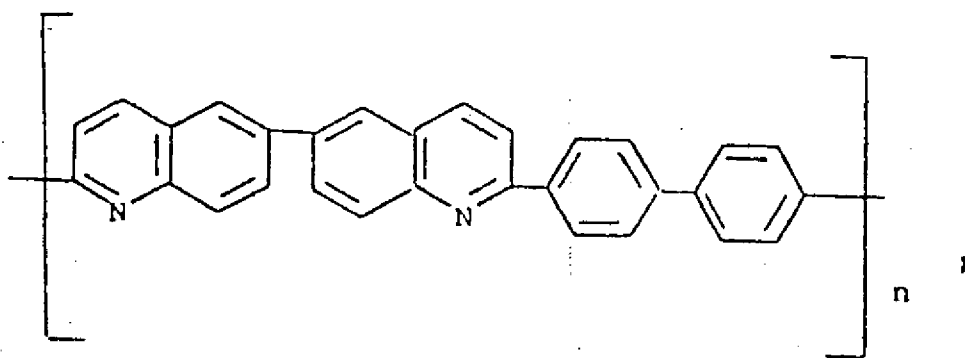
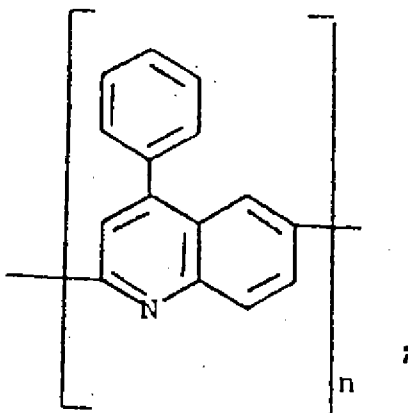
FIG. 1.



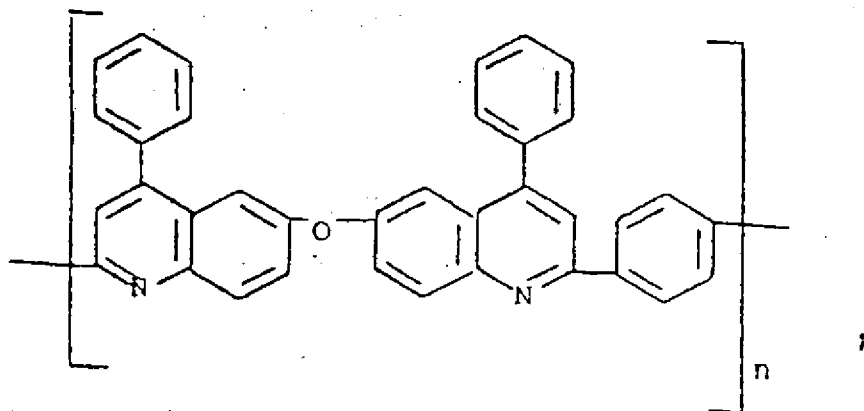
Ing. R. Raimondi
(firm)

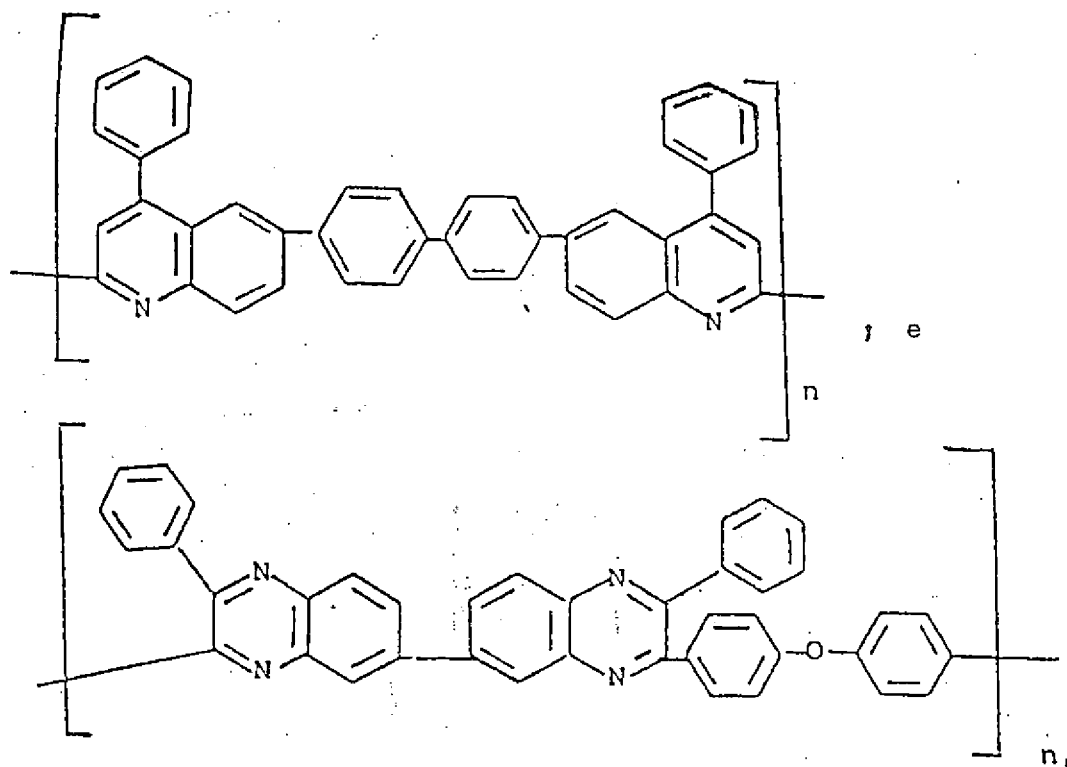
COPIA PROVVISORIA
DI ORIGINARIO DEPOSITO

PER INCARICO
Dott. Ing. Alfredo Raimondi
(signature)



in cui Z è un'unità di collegamento o niente;





in cui n è il grado di polimerizzazione."

per CHEVRON RESEARCH COMPANY

PER INCARICO
Dott. Ing. Alfredo Raimondi

Copia definitiva

00860

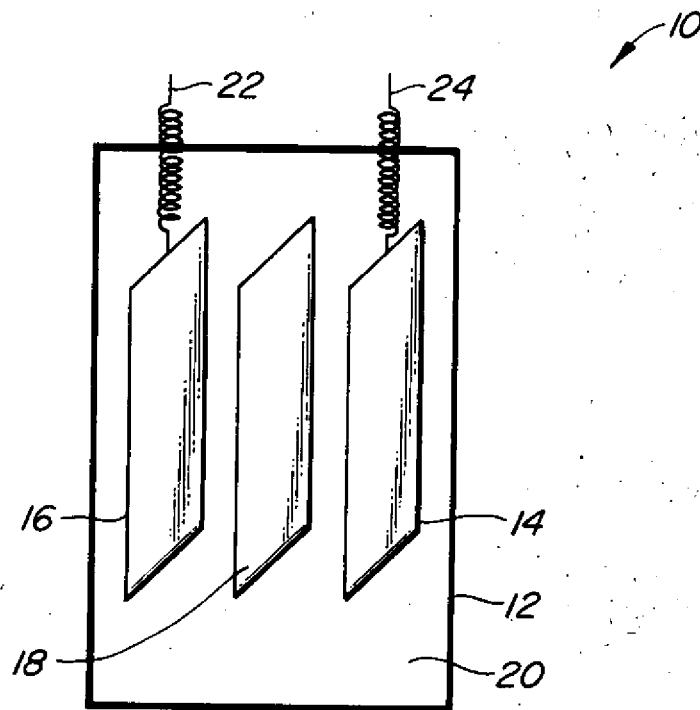


FIG. 1.



PER INCARICO
Dott. Ing. Alfredo Raimondo