

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 673 769

②1 N° d'enregistrement national : **91 02715**

⑤1 Int Cl⁵ : H 01 M 4/60, 10/40; C 25 D 17/00; C 08 L 71/00, 80/12, 85/02; G 02 F 1/155

①2

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 07.03.91.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : 11.09.92 Bulletin 92/37.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE (C.N.R.S.) — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Armand Michel, Sanchez Jean-Yves et Deroo Daniel.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Sueur & L'Helgoualch.

⑤4 Matériaux polymériques à conduction ionique.

⑤7 La présente invention concerne des matériaux polymériques à conduction ionique, leur préparation et leur utilisation comme électrolyte solide.

Les matériaux à conduction ionique de la présente invention, constitués par une solution solide d'un ou plusieurs sels dans un polymère, sont caractérisés en ce que le transport et la mobilité d'un cation métallique M^{n+} ayant la valence n , $1 \leq n \leq 5$, sont assurés par au moins un anion complexe, correspondant à la formule générale $[MZ_n Y_p]^{n-}$ formé entre un ligand anionique Z, un ligand anionique Y et le cation M^{n+} , avec $1 \leq p \leq 3$.

Les matériaux de la présente invention peuvent être utilisés dans les générateurs électrochimiques ou dans les systèmes électrochimiques permettant d'agir sur la transmission de la lumière.

FR 2 673 769 - A1



MATERIAUX POLYMERIQUES A CONDUCTION IONIQUE

La présente invention concerne des matériaux polymériques à conduction ionique, leur préparation et leur utilisation
5 comme électrolyte solide.

Les sels métalliques MX_n , dans lesquels M représente un cation métallique et X représente un anion monovalent, forment des complexes avec certains polymères solvatants, en particulier ceux incorporant des séquences de type polyéther (par
10 exemple le poly(éthylène oxyde) PEO, le poly(propylène oxyde) PPO, le poly(bis ω -méthoxy-oligooxyéthylène-phosphazène) ME_nP) ou les polyamines (PEI). Ces matériaux possèdent, dans une plage de température et de concentration en sel déterminée, une conduction ionique qui peut être utilisée pour la réalisation
15 de systèmes électrochimiques, en particulier des accumulateurs (Brevet Européen N° 13199).

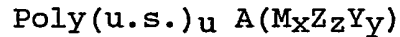
La conductivité ionique de ces complexes dépend du degré de dissociation du sel MX_n et les valeurs les plus élevées pour une espèce M donnée sont obtenues avec des anions X^- pour
20 lesquels la charge négative est délocalisée et qui ne possèdent aucun caractère complexant. Cependant la mobilité des cations M^{n+} dans ce milieu macromoléculaire dépend de la vitesse d'échange des ligands incorporés à la trame macromoléculaire, sous forme d'unités de solvatation, autour de ces cations. Pour
25 $n > 1$ et/ou pour les éléments de transition, cette cinétique est lente et entraîne en général des valeurs faibles ou nulle du nombre de transport cationique dans ces matériaux. En particulier, il est donc difficile d'effectuer des réactions électrochimiques impliquant un apport réversible à l'électrode
30 de l'espèce M^{+n} (dépôt métallique-dissolution, insertion...).

La présente invention a pour but de remédier à ces inconvénients en fournissant des matériaux du type polymère-sel dans lesquels le transport de l'espèce M est indépendant de la dissociation du sel MX_n en anions et cations M^{+n} .

35 Les matériaux à conduction ionique de la présente invention, constitués par une solution solide d'un ou plusieurs sels dans un polymère, sont caractérisés en ce que le transport et

la mobilité d'un cation métallique M^{n+} ayant la valence n , $1 \leq n \leq 5$, sont assurés par au moins un anion complexe, correspondant à la formule générale $[MZ_nY_p]^{p-}$ formé entre un ligand anionique Z^- , un ligand anionique Y^- et le cation M^{n+} ,
5 avec $1 \leq p \leq 3$.

Parmi les matériaux à conduction ionique de la présente invention, on peut citer les complexes polymères représentés par la formule globale



10 dans laquelle

- A est un cation de valence p susceptible d'être facilement solvaté par le polymère, avec $p=1, 2$ ou 3
- (u.s.) désigne l'unité de solvatation du polymère
- u représente le nombre d'unités de solvatation portées par la trame polymère assurant la solvatation d'un cation A.
- x, y et z sont tels que la relation $z + y - nx = p$ soit satisfaite et qu'ils permettent la coexistence en quantités finies, de l'anion complexe $[MZ_nY_p]^{p-}$ et d'une espèce choisie dans le groupe constitué par l'anion Z^- , l'anion Y^- , l'anion complexe $[MZ_nY_{p+1}]^{(p+1)-}$ et l'espèce neutre MZ_n .

Le transport de l'espèce M^{n+} est donc assuré par diffusion du complexe anionique $[MZ_nY_p]^{p-}$ jusqu'à l'électrode. A l'électrode, le complexe perd du métal M qui se dépose sur l'électrode. Parallèlement, l'anion complexe est reformé à partir de MZ_n ou bien sa charge est augmentée, ou bien le ligand Y^- et/ou le ligand Z^- sont libérés par désolvatation des anions complexes. L'anion complexe ayant une charge augmentée ou Y^- ou Z^- migrent vers l'électrode opposée. Le phénomène s'inverse si le sens du courant est inversé.

La mobilité relativement importante des espèces anioniques dans les polymères solvatants permet d'assurer une cinétique rapide pour le mécanisme précité.

35 Le cation A susceptible d'être facilement solvaté par le polymère peut être choisi parmi les métaux alcalins, les métaux

alcalino-terreux, le lanthane, les radicaux ammonium quaternaire, les radicaux amidinium, les radicaux guanidinium. Parmi les groupes ammonium quaternaire, on peut citer ceux qui répondent à la formule $NH_{(4-j)}R_j^+$. Parmi les groupes amidinium, on peut citer ceux qui répondent à la formule $RC(NH_{2-j}R_j)_2^+$. Parmi les groupes guanidinium, on peut citer ceux qui répondent à la formule $C(NH_{2-j}R_j)_3^+$. Dans tous les cas, R peut être l'hydrogène, un groupement alkyle, oxaalkyle ou aryle, et j peut prendre les valeurs entières 0, 1 ou 2.

Les cations A préférés de l'invention sont ceux qui, en raison de leur rayon ionique élevé, assurent la meilleure dissociation ionique des complexes et pour lesquels le ligand Z^- ne possède pas de pouvoir complexant. A cet égard, les ions K^+ , Cs^+ , NH_4^+ sont particulièrement préférés.

M peut être choisi parmi les métaux dont la valence n est de 1 à 5. Comme exemples, on peut citer les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux ayant un rayon ionique suffisamment petit pour pouvoir être aisément complexés, les métaux de transition et les terres rares. On préfère tout particulièrement Li, Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu(I, II) Ag, Zn, Cd, Al, Sn(II, IV), Bi, Hg, Pb, Y, La.

Z^- et Y^- , identiques ou différents, peuvent être choisis parmi:

- = les halogènes tels que F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;
- = les pseudohalogènes répondant à la formule QS^- ;
- = les radicaux $R_FCO_2^-$, $(R_FCO)_2N^-$, $(R_FCO)_2CQ^-$, $R_FCO_2CQ_2^-$, $QCOC(CN)_2^-$, $(R_FCO)_2CSO_2R_F^-$, $(R_FCO)_2CSO_2NR_2^-$, $R-(OCH_2CH_2)_j-CH_2COC(CN)_2^-$;
- = les sulfonamides tels que $QN(SO_2R_F)^-$;

Q représentant CN, R, RCO, R_2NCO , R_2NCS , R_F , R_FCO ou un hétérocycle, R_F représentant un radical perhalogénoalkyle ou perhalogénoaryle, R représentant un groupement alkyle, oxaalkyle ou aryle .

Lorsque M est un cation au moins bivalent, c'est-à-dire $n \geq 2$, on peut utiliser pour Z un biradical, par exemple $-(R_FSO_2)NQ'N(SO_2R_F)-$, dans laquelle Q' représente un radical divalent possédant des fonctionnalités similaires à celles de Q et R_F ayant la signification donnée ci-dessus.

Les polymères utilisables pour le matériau de la présente invention sont ceux qui comportent sur la trame polymère, des unités de solvation qui contiennent au moins un hétéroatome tel que O, N, F, S.

5 Parmi ces polymères, on peut citer ceux pour lesquels l'unité de solvation de la trame polymère est un groupement éther ou un groupement amine.

Lorsque les unités de solvation sont des groupements éther, la trame polymère peut être constituée par un homo-polymère, 10 co-polymère bloc, un copolymère statistique, un copolymère alterné ou un copolymère de structure peigne de l'oxyde d'éthylène. Lorsqu'il s'agit d'un homopolymère, la trame polymère est avantageusement constituée par du poly(oxyde d'éthylène). Parmi les copolymères, on peut citer un copolymère de l'oxyde d'éthylène avec un éther cyclique choisi parmi l'oxyde de propylène, 15 le méthylglycidyléther, l'allylglycidyléther, le dioxolane.

Une autre famille de polymères intéressants est constituée par ceux dont la trame polymère est constituée par un poly- [alcoxy(oligoéthylèneoxy)phosphazène], par un poly[alcoxyoligo- 20 éthylèneoxy)siloxane] ou par un poly[alcoxy(oligoéthylèneoxy) vinyl éther].

Les matériaux selon l'invention sont préparés en dissolvant dans un polymère solvatant, un sel AY_p et un sel MZ_n , les proportions respectives des constituants du mélange étant 25 telles que la relation $z + y - nx = p$ soit satisfaite et qu'elles permettent la coexistence en quantités finies, de l'anion complexe $[MZ_nY_p]^{p-}$ et d'une espèce choisie dans le groupe constitué par l'anion Z^- , l'anion Y^- , l'anion complexe $[MZ_nY_{p+1}]^{(p+1)-}$ et l'espèce neutre MZ_n .

30 La dissolution du sel dans le polymère peut être effectuée en dissolvant les sels et le polymère dans un solvant liquide commun, puis en évaporant le dit solvant. Suivant les constituants utilisés, on obtient soit une matière plastique filmogène, soit une matière visqueuse.

35 Le polymère peut être réticulé. Si on utilise un polymère pré-réticulé, le composé ionique est dissous dans un solvant, le polymère pré-réticulé est imprégné par la solution obtenue,

puis le solvant est éliminé. Le polymère peut également être réticulé in situ. La réticulation de la trame polymère peut être effectuée, par exemple par action d'une source de radicaux libres, de rayonnements ionisants ou d'un acide au sens de Lewis. La trame polymère peut également être réticulée par polycondensation d'un oligo(oxyde d'éthylène) di- ou trifonctionnel, dont les extrémités sont des fonctions alcool ou amine, sur un isocyanate de fonctionnalité au moins égale à 2.

La dissolution des sels peut également être effectuée en mélangeant à sec le polymère et les sels sous forme de poudre, par exemple dans un broyeur à galets. Le pressage du mélange broyé permet d'obtenir le matériau sous forme de film.

Divers additifs peuvent être ajoutés au mélange, pour modifier les propriétés du matériau final. Ainsi, on peut incorporer à la trame polymère un agent plastifiant tel que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, la γ -butyrolactone, la diméthylformamide, la N-méthylpyrrolidone, les tétraalkylsulfamides, les polyéthylènes glycols de masse comprise entre 200 et 2000 ou leurs éthers méthyliques et, d'une manière générale, les dérivés de molécules polaires de faible volatilité. La proportion de ces additifs peut aller de 1 à 90% de la masse totale.

On peut également ajouter un ou plusieurs sels d'un anion qui ne peut constituer un ligand du cation M, par exemple pour augmenter la conductivité du matériau ou pour augmenter son caractère amorphe. Parmi ces sels, on peut citer les sels AX, A ayant la signification donnée ci-dessus, X étant un anion délocalisé tel que le perchlorate, le trifluorométhanesulfonate, le bis trifluorométhanesulfonylimidure.

L'obtention du matériau selon l'invention sous forme de film est particulièrement avantageuse pour certaines applications.

Les matériaux de la présente invention peuvent être utilisés pour des générateurs électrochimiques. De tels générateurs comportent une électrode négative "source" du métal M à un haut potentiel chimique, une électrode positive ou "puits" établissant un bas potentiel chimique de M, les deux électrodes étant

en contact par l'intermédiaire d'un électrolyte polymère constitué par un matériau selon l'invention. Avantageusement, l'une au moins des électrodes a une structure composite incluant le matériau électrochimiquement actif, un matériau
5 conducteur électronique et le matériau selon la présente invention.

Le matériau conducteur électronique peut être le graphite ou un noir de carbone, particulièrement le noir d'acétylène.

L'électrode négative est constituée de préférence par du zinc
10 métallique, du magnésium métallique, du lithium métallique ou l'un de ses alliages, du calcium ou de l'aluminium.

Les matériaux de la présente invention peuvent également être utilisés pour un système électrochimique permettant d'agir sur la transmission de la lumière. Un tel système comprend une
15 contre-électrode, un électrolyte constitué par un matériau selon l'invention et une électrode transparente. Cette électrode peut servir de substrat pour le dépôt électrochimique de M ou de support à une couche électrochrome. Dans un tel système, la contre-électrode est formée par une grille du métal
20 M, éventuellement déposé sur un support transparent. Elle peut aussi être constituée par un matériau électroactif déposé sur un support transparent, le matériau électroactif étant choisi parmi ceux qui ne subissent pas de variation de couleur lors de la réaction électrochimique, ou parmi ceux qui présentent une
25 variation de couleurs concomitante à celle de l'électrode transparente. Le métal M est avantageusement choisi parmi le cuivre, le zinc, le nickel, l'étain, le plomb.

Les matériaux de la présente invention sont décrits plus en détails dans les exemples suivants, donnés à titre illustra-
30 tif, non limitatif.

Exemple 1

792 mg de poly(oxyde d'éthylène) PEO de masse 5.10^6 g/mole, 166 mg d'iodure de potassium et 19 mg d'iodure de cuivre sont dissous sous agitation dans 30 ml d'acétonitrile.
35 La solution homogène obtenue est versée dans un anneau de verre de 5 cm de diamètre, posé sur une plaque de PTFE. Après évaporation du solvant, on obtient un film élastique de couleur

jaune d'environ 25 μm d'épaisseur. La variation de la conductivité ionique de ce matériau en fonction de la température est représentée sur la figure 1, lors d'une montée en température (courbe a) et lors d'un refroidissement (courbe b).

Exemple 2

3,96 g de poly(oxyde d'éthylène) PEO de masse $9 \cdot 10^5$ g/mole, 745 mg de chlorure de potassium et 1,09 g de chlorure de zinc sont dissous sous agitation dans 25 ml de formiate de méthyle. La solution homogène obtenue, qui contient les anions complexes ZnCl_3^- et ZnCl_4^{2-} , est épanchée à l'aide d'un gabarit sur une plaque de polypropylène. Après évaporation du solvant, on obtient un film élastique transparent d'environ 100 μm d'épaisseur. La variation de la conductivité ionique de ce matériau en fonction de la température est représentée sur la figure 2 lors d'un refroidissement (courbe a) et lors d'une montée en température (courbe b).

Exemple 3

2,83 g de poly(méthoxy-éthoxy-éthoxyphosphazène préparé selon la méthode décrite par : H.R. Allcock, P.E. Austin, T.X. Neenan, J.T. Sisko, P.M. Blonsky & D.F. Shriver, *Macromolecules* 19, 1508 (1986), 382 mg de chlorure de guanidinium et 272 mg de chlorure de zinc sont dissous sous agitation dans 20 ml d'acétone. La solution homogène obtenue est évaporée. On obtient un matériau très visqueux transparent. La conductivité, mesurée à 22°C, est supérieure à $5 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Exemple 4

2,1 g de polyéthylène glycol 400-co-oxyméthylène de masse $\cong 10^5$ g/mole ont été préparés selon la méthode décrite dans : C.V. Nicholas, D.J. Wilson, C. Booth & R.J.M. Giles *Brit. Polym. J.* 20 289 (1988). 760 mg de trifluoroacétate de potassium et 1,16 g de trifluoroacétate de zinc sont dissous sous agitation dans 20 ml d'acétonitrile. La solution homogène obtenue, qui contient les ions CF_3CO_2^- et $[(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3\text{Zn}]^-$, est évaporée dans les conditions de l'exemple 1. On obtient un film transparent très collant. La conductivité mesurée à 22°C est supérieure à $7 \cdot 10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Exemple 5

5,28 g de poly(oxyde d'éthylène) PEO de masse 5.10^6 g/mole, 1,03 g de bromure de sodium et 1,33 g de bromure d'aluminium anhydre sont mélangés à sec dans un broyeur à 5 boulets de zircone. La poudre obtenue est pressée à 80°C sous 400 bars dans un moule étanche on obtient un film blanc semi-cristallin d'environ 50 mm d'épaisseur qui est conservé dans une boîte à gants sous atmosphère sèche ($<1\text{vpm}$).

Exemple 6

10 4 g de poly(oxyde d'éthylène) PEO triol de masse 3080 g/mole de la firme Daiichi Kogyo Seiyaku Co, 372 mg de chlorure de potassium et 552 mg de chlorure de cobalt anhydre sont mélangés avec 4 ml d'acétonitrile. Après dissolution, on ajoute 15 327 mg d'hexaméthylène di-isocyanate et une goutte de dilaurate de dibutylétain (catalyseur). La solution bleue obtenue est coulée dans un moule formé par deux plaques de polypropylène séparées de 0,8 mm et d'un joint sur 3 cotés. Après 72 heures, le réseau polymère obtenu par la réaction de polycondensation est démoulé et l'acétonitrile est évaporé dans un courant 20 d'azote sec. On obtient une membrane élastique qui a de très bonnes propriétés mécaniques et dont la conductivité est, à 50°C , de $3.10^{-5} (\Omega\text{cm})^{-1}$, dans laquelle coexistent les ions CoCl_3^- et CoCl_4^{2-} .

Exemple 7

25 Le sel de césium de la bis(trifluoroacétyl)imide est préparé par réaction de $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NH}$ sur un excès de carbonate de césium dans l'acétonitrile. Après évaporation, le sel est extrait par le formiate de méthyle et cristallisé. A 5,11 g du sel de césium en solution dans 20 ml de tétrahydrofurane, on 30 ajoute 423 mg de chlorure de lithium anhydre ; il se forme un précipité de CsCl qui est séparé par centrifugation. 10 ml de la solution surnageante sont ajoutés à 6,6 g d'un terpolymère d'oxyde d'éthylène (80%), de méthyl-glycidyl éther (15%) et d'allyl-glycidyl éther (5%) de masse $\overline{M}_w \cong 2,5.10^5$ en solution 35 dans l'acétonitrile. A la solution est ajouté 1% en poids par rapport au polymère de peroxyde de benzoyle. Un film de complexe polymère-sel, qui contient un mélange de $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{N}^-$ et

de $[(CF_3CO)_2N_2Li]^-$, est épandu à l'aide d'un gabarit pour correspondre à une épaisseur de $40 \mu m$ après évaporation du solvant. Le film sec est chauffé sous atmosphère d'argon sec à $80^\circ C$ pendant 3h. Il se produit une réticulation des chaînes du polymère par les doubles liaisons du groupement allyle, amorcée par le peroxyde. Le film obtenu a d'excellentes propriétés mécaniques et sa conductivité est de $7.10^{-5} (\Omega cm)^{-1}$ à $26^\circ C$.

Exemple 8

484 mg de poly(oxyde d'éthylène) PEO de masse 5.10^6 g/mole, 246 mg de trifluoroacétate de césium et 71 mg de trifluoroacétate de nickel sont dissous sous agitation dans 15 ml d'acétonitrile. La formation du complexe $Ni(CF_3CO_2)_3^-$ est mise en évidence par sa coloration verte intense. La solution homogène obtenue est versée dans un anneau de verre de 4 cm de diamètre posé sur une plaque de PTFE. Après évaporation du solvant, on obtient un film élastique d'environ $25 \mu m$ d'épaisseur.

Exemple 9

1,4 g de poly(méthoxy-éthoxy-éthoxy)phosphazène préparé selon la méthode décrite par : H.R. Allcock, P.E. Austin, T.X. Neenan, J.T. Sisko,, P.M. Blonsky & D.F. Shriver, *Macromolecules* 19, 1508 (1986), 378 mg de chlorure d'étain anhydre et 168 mg de bromure de césium sont dissous sous agitation dans 20 ml de formiate de méthyle. La solution homogène obtenue est évaporée. On obtient un matériau très visqueux transparent qui contient l'anion $SnCl_2Br^-$ et le sel neutre $SnCl_2$ solvaté par le polymère.

La conductivité mesurée à $22^\circ C$ est supérieure à $5.10^{-5} (\Omega cm)^{-1}$.

Exemple 10

900 mg de copolymère de l'exemple 7, 152 mg de trifluoroacétate de potassium, 125 mg de trifluoroacétate de magnésium et 20 mg d'acide azobis(cyanovalérique) sont dissous dans 10 ml d'acétonitrile. L'évaporation de la solution dans un anneau de verre sur PTFE et un chauffage sous argon à $80^\circ C$ produisent un film élastique dont la conductivité est de 5.10^{-4}

$(\Omega\text{cm})^{-1}$ à 55°C . Dans ce matériau coexistent les sels $\text{K}^+\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ et $\text{K}^+[(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3\text{Mg}]^-$.

Exemple 11

440 mg de poly(oxyde d'éthylène) PEO de masse 5.10^6 g/mole, 660 mg de bis(trifluoroacétyl imidure) de magnésium et 152 mg de fluorure de césium sont dissous sous agitation dans 15 ml d'acétonitrile. Cette composition correspond à la coexistence des complexes $\{\text{Mg}[(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{N}]_2\}_2\text{F}^-$ et $\text{Mg}[(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{N}]_2\text{F}^-$. La solution homogène obtenue est versée dans un anneau de verre de diamètre 4 cm posé sur une plaque de PTFE. Après évaporation du solvant, on obtient un film élastique d'environ $25 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

Exemple 12

Le composé $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)$ est préparé par réaction du trifluorométhane-sulfonyl imidazole sur la méthoxyéthylamine. Le composé est distillé sous pression réduite après acidification par l'acide chlorhydrique. A 1,2 g de ce composé sont ajoutés 2 ml d'une solution 0,5M de méthyl carbonate de magnésium dans le méthanol et 277 mg de carbonate de potassium. La solution résultante est filtrée et évaporée. 342 mg de complexe et 396 mg de poly(oxyde d'éthylène) de masse $\overline{M}_w \cong 5.10^6$ sont dissous dans 20 ml d'acétonitrile. Le mélange homogène est versé dans un anneau de verre posé sur une plaque de PTFE poli. Après évaporation, on obtient un film de $55 \mu\text{m}$ d'épaisseur dont la conductivité à 60°C est de $4. 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

Exemple 13

L'acide 2-méthoxytétrafluoropropionique est préparé selon la méthode décrite dans J. Org. Chem 31 2312, (1966) à partir de l'oxyde d'hexafluoropropène. 5,25 g de cet acide sont traités par 3,5 g d'hydrogénocarbonate de potassium dans 10 ml d'eau. Après réaction, l'eau est évaporée sous pression réduite et le résidu solide est extrait par 20 ml de formiate de méthyle. Après évaporation de la solution organique on obtient le sel $\text{K}[\text{CH}_3\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CO}_2]$. 4,26 g de ce sel sont dissous dans 15 ml d'acétonitrile et on ajoute 300 mg de chlorure de magnésium anhydre. Le précipité de KCl est éliminé par centrifugation et la solution surnageante est mélangée à 15 g de poly(oxyde

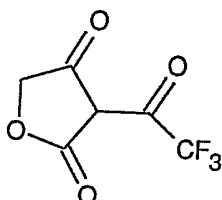
d'éthylène) de masse $9 \cdot 10^5$ dans 200ml d'acétonitrile. La solution est dégazée et coulée sur une plaque de verre. Après évaporation et séchage, on obtient un film de $70 \mu\text{m}$ d'épaisseur dont la conductivité à 80°C est de $2 \cdot 10^{-3} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

5

Exemple 14

L'acide trifluoroacétylène tétronique :

10



est préparé en condensant le chlorure de trifluoroacétylène sur le sel de potassium de l'acide tétronique en présence de pyridine. A 2,24 g du sel de potassium de l'acide trifluoroacétylène tétronique dans 20 ml d'acétonitrile sont ajoutés 105 mg de chlorure de lithium anhydre. Le précipité de chlorure de potassium est séparé, puis la solution surnageante est mélangée à 3,3 g de polyéthylène glycol 400-co-oxyméthylène de masse $\cong 10^5$ g/mole dans 30 ml de tétrahydrofurane. Le polymère a été préparé selon la méthode décrite dans : C.V. Nicholas, D.J. Wilson, C. Booth & R.J.M. Giles Brit. Polym. J. 20 289 (1988). La solution est dégazée et coulée sur une plaque de verre. Après évaporation et séchage, on obtient un film de $95 \mu\text{m}$ d'épaisseur dont la conductivité à 68°C est de $9 \cdot 10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$.

15

20

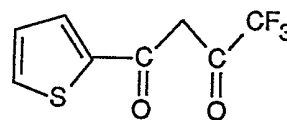
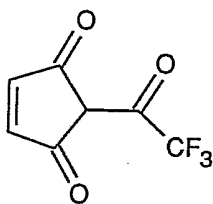
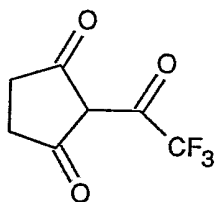
25

Exemple 15

On a reproduit le mode opératoire de l'exemple 14 en remplaçant l'acide trifluoroacétylène tétronique successivement par chacun des acides suivants :

30

35



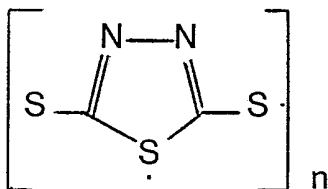
La conductivité des films obtenus était supérieure à $10^{-4} (\Omega\text{cm})^{-1}$ à 70°C .

Exemple 16

Le sel $\text{K}^+\text{CH}_3\text{-OCH}_2\text{COC}(\text{CN})_2^-$ est préparé par action du chlorure de méthoxyacétyle sur le dérivé potassique du malononitrile $\text{K}^+\text{HC}(\text{CN})_2$ dans la pyridine, puis traitement par le carbonate de potassium. A 1,76 g de ce sel dans 10 ml d'acétonitrile sont ajoutés 430 mg de chlorure d'euporium anhydre. Le précipité de KCl est éliminé par centrifugation et on ajoute 2,2 g de copolymère statistique oxyde d'éthylène (80%) - méthyl-glycidyl éther (20%). Après évaporation, on obtient dans les conditions de l'exemple 1, un film d'électrolyte polymère contenant le métal de terre rare sous forme de complexe anionique EuZ_3^- avec $\text{Z} = \text{CH}_3\text{-OCH}_2\text{COC}(\text{CN})_2$.

Exemple 17

Un générateur électrochimique secondaire comporte une électrode négative constituée par une feuille de zinc de $20 \mu\text{m}$ d'épaisseur, découpée sous forme d'un disque de 3 cm de diamètre; un électrolyte constitué par le matériau polymère selon l'exemple 2 ; une électrode positive ayant une structure de composite obtenu par évaporation d'une suspension contenant 580 mg du matériau de l'électrolyte, 965 mg de poly dimercaptiothiadiazole de formule :



et 150 mg de noir d'acétylène. L'ensemble forme un film de $125 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur un collecteur en polypropylène ($12 \mu\text{m}$) métallisé par une couche de molybdène d'environ 200 nm. L'ensemble est découpé au même diamètre. Les trois éléments sont pressés ensemble à 90°C sous $1,96 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ (2 kg/cm^2). A 70°C , la f.e.m. de la batterie ainsi constituée est de 1,15 Volts et sa capacité sous $50 \mu\text{A/cm}^2$ jusqu'à la tension de coupure de 0,8 V est de 8 C/cm^2 . Ce générateur est rechargeable

Exemple 18

Un générateur secondaire est fabriqué avec la chaîne électrochimique suivante :

Mg	électrolyte : matériau selon l'invention avec $M = Mg$	composite / fluorure de graphite - électrolyte - noir d'acétylène
----	--	---

L'électrolyte est celui décrit à l'exemple 11. La composition de l'électrode positive correspond à 42% v/v d'électrolyte, 8% v/v de noir d'acétylène et 50% v/v de fluorure de graphite CF_x ($x \cong 1$). Le matériau composite dilué dans l'acétonitrile est épandu sur une feuille de cuivre de 8 μm de manière à former une couche d'environ 80 μm d'épaisseur. L'électrode négative est une feuille de 20 μm . La tension de la batterie après assemblage par laminage des éléments à 80°C est de 2,5 V et la capacité pour un débit de 300 $\mu A/cm^2$ est de 7 mAh/cm².

Exemple 19

Un générateur électrochimique comprend une électrode négative constitué d'une feuille de lithium de 25 μm d'épaisseur, d'un électrolyte préparé selon l'exemple 7 et d'une électrode composite dont le matériau actif est l'oxyde de vanadium V_2O_5 (55% v/v), de noir d'acétylène (6% v/v) et du même électrolyte. L'épaisseur de l'électrode positive est de 45 μm . La capacité est de 8 Coulombs/cm² pour une tension de coupure de 2,2 Volts.

Exemple 20

Un dispositif de vitrage à transmission variable est construit de la manière suivante: sur une plaque de verre recouverte d'une couche d'oxyde d'indium dopé (ITO) de manière à obtenir une résistance de 10 Ω carré, on dépose une couche de l'électrolyte polymère décrit à l'exemple 1. La contre électrode est formée par un dépôt de 1 μm de cuivre métallique sur une autre plaque de verre de taille semblable. La couche continue est transformée par photogravure en une grille à mailles carrées de 15 μm de coté et d'épaisseur 2 μm . L'assemblage a lieu sous vide à 80°C avec l'application d'une force mécanique de $4,9 \cdot 10^5$ Pa (5 kg/cm²). Par application d'une tension de 1 Volt entre la grille métallique et la couche d'ITO (pôle-), on observe l'apparition d'un dépôt réfléchissant de cuivre. Par inversion

des polarités, la transparence du système est rétablie en quelques secondes.

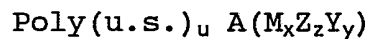
Exemple 21

Un dispositif flexible à transmission optique contrôlée
5 électriquement est construit de la manière suivante : sur un
film de poly(éthylène téréphtalate) (PET) recouvert par pulvé-
risation cathodique d'une couche d'oxyde d'étain dopé au fluor
(SnO_2/F) de manière à obtenir une résistance de 50Ω carré, on
dépose une couche de l'électrolyte polymère décrit à l'exemple
10 9. La contre électrode est formé par un dépôt de $1 \mu\text{m}$ d'étain
métallique sur un film de PET. La couche continue est
transformée par photogravure en une grille à mailles carrées
de $15 \mu\text{m}$ de coté et d'épaisseur $2 \mu\text{m}$. L'assemblage a lieu sous
vide à 80°C par laminage des éléments. Par application d'une
15 tension de 0,8 Volt entre la grille métallique et la couche
d'ITO (pôle-), on observe l'apparition d'un dépôt réfléchissant
d'étain. Par inversion des polarité, la transparence du système
est rétablie en $\cong 1$ minute.

REVENDECATIONS

1) Matériau à conduction ionique constitué par une solution solide d'un ou plusieurs sels dans un polymère, caractérisé en ce que le transport et la mobilité d'un cation métallique M^{n+} ayant la valence n au cours d'une réaction électrochimique sont assurés par au moins un anion complexe correspondant à la formule générale $[MZ_nY_p]^{p-}$, formé entre un ligand anionique Z^- , un ligand anionique Y^- et le cation M^{n+} , n étant un nombre entier ≥ 1 et $1 \leq p \leq 3$.

2) Matériau selon la revendication 1, caractérisé en ce que le complexe polymère est représenté par la formule globale



dans laquelle

- A est un cation de valence p susceptible d'être facilement solvaté par le polymère, avec $p=1$ ou 2 ;

- (u.s.) désigne l'unité de solvatation du polymère;

- u représente le nombre d'unités de solvatation portées par la trame macromoléculaire nécessaires pour solvater un cation A ;

- x , y et z sont tels que la relation $z + y - nx = p$ soit satisfaite et qu'ils permettent la coexistence en quantités finies, de l'anion complexe $[MZ_nY_p]^{p-}$ et d'une espèce choisie dans le groupe constitué par l'anion Z^- , l'anion Y^- , l'anion complexe $[MZ_nY_{p+1}]^{(p+1)-}$, l'anion complexe $[MZ_{n+1}Y_p]^{(p+1)-}$ et l'espèce neutre MZ_n .

3) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 2, caractérisé en ce que le cation A est choisi parmi les métaux alcalins, les métaux alcalino-terreux, les radicaux ammonium quaternaire répondant à la formule $NH_{(4-j)}R_j^+$, les radicaux amidinium répondant à la formule $RC(NH_{2-j}R_j)_2^+$, les radicaux guanidinium répond à la formule $C(NH_{2-j}R_j)_3^+$, avec $j = 0, 1$ ou 2 , R étant choisi parmi l'hydrogène, un groupement alkyle, oxaalkyle ou aryle.

4) Matériau selon la revendication 3, caractérisé en ce que le cation A est choisi parmi Cs^+ , K^+ , Sr^+ , Ba^{++} ou NH_4^+ .

5) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que le cation M^{n+} est un cation dérivé

d'un élément choisi parmi Li, Mg, Ca, Sr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu(I), Cu(II), Ag, Zn, Cd, Al, Sn(II), Sn(IV), Bi, Hg, Pb, Y et les terres rares.

6) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que Z^- et Y^- , identiques ou différents, sont choisis parmi:

- = les halogènes tels que F^- , Cl^- , Br^- , I^- ;
- = les pseudohalogènes répondant à la formule QS^- ;
- = les radicaux $R_FCO_2^-$, $(R_FCO)_2N^-$, $(R_FCO)_2CQ^-$, $R_FCO_2CQ_2^-$, $QCOC(CN)_2^-$, $(R_FCO)_2CSO_2R_F^-$, $(R_FCO)_2CSO_2NR_2^-$, $R-(OCH_2CH_2)_j-CH_2COC(CN)_2^-$;
- = les sulfonamides $QN(SO_2R_F)^-$;

Q représentant CN, R, RCO, R_2NCO , R_2NCS , R_F , R_FCO ou un hétérocycle, R_F représentant un radical perhalogénoalkyle ou perhalogénoaryle, R représentant un radical alkyle, oxaalkyle ou aryle.

7) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que M est un cation au moins bivalent, c'est-à-dire $n \geq 2$, et Z est choisi parmi les biradicaux répondant à la formule $-(R_FSO_2)NQ'N(SO_2R_F)-$, dans laquelle Q' représente un radical bivalent portant au moins une fonction choisie parmi CN, R, RCO, R_2NCO , R_2NCS , R_F , R_FCO ou un hétérocycle, R_F représentant un radical perhalogénoalkyle ou perhalogénoaryle, R représentant un radical alkyle, oxaalkyle ou aryle.

8) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'unité de solvatation de la trame polymère contient au moins un hétéroatome choisi parmi O, N, F et S.

9) Matériau selon la revendication 8, caractérisé en ce que l'unité de solvatation de la trame polymère est un groupement éther ou un groupement amine.

10) Matériau selon la revendication 9, caractérisé en ce que la trame polymère est constituée par un homo-polymère, un copolymère bloc, un copolymère statistique, un copolymère alterné ou un copolymère de structure peigne de l'oxyde d'éthylène.

11) Matériau selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce que la trame polymère est constituée par un copolymère de l'oxyde d'éthylène avec un éther cyclique choisi parmi l'oxyde de propylène, le méthylglycidyléther, l'allylglycidyléther, le dioxolane, ou par un poly[alcoxy(oligoéthylèneoxy)phosphazène] ou par un poly[alcoxy(oligoéthylèneoxy)siloxane] ou par un poly[alcoxy(oligoéthylèneoxy)vinyl éther].

12) Matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce qu'il contient des additifs choisis parmi les sels d'anions qui ne peuvent constituer un ligand pour l'ion M^{n+} et les agents plastifiants.

13) Procédé de préparation d'un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'un sel AY_p et un sel MZ_n sont dissous dans un polymère solvatant, dans des proportions telles que la relation $z + y - nx = p$ soit satisfaite et qu'elles permettent la coexistence en quantités finies, de l'anion complexe $[MZ_nY_p]^{p-}$ et d'une espèce choisie dans le groupe constitué par l'anion Z^- , l'anion Y^- , l'anion complexe $[MZ_nY_{p+1}]^{(p+1)-}$ et l'espèce neutre MZ_n .

14) Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les sels et le polymère sont dissous dans un solvant liquide commun qui est ensuite évaporé.

15) Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que le polymère est réticulé in situ.

16) Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que le polymère est pré-réticulé et imprégné par une solution de sel dans un solvant organique, le solvant étant éliminé après l'imprégnation.

17) Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce que la trame polymère est réticulée par action d'une source de radicaux libres, de rayonnements ionisants ou d'un acide au sens de Lewis.

18) Procédé selon l'une quelconque des revendications 15 ou 16, caractérisé en ce que la trame polymère est réticulée par polycondensation d'un oligo(oxyde d'éthylène) di- ou tri-

fonctionnel, dont les extrémités sont des fonctions alcool ou amine, sur un isocyanate de fonctionnalité au moins égale à 2.

19) Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce que les sels sont dissous dans le polymère à sec par broyage.

5 20) Générateur électrochimique, caractérisé en ce qu'il comprend comme électrolyte un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

21) Générateur selon la revendication 20, caractérisé en ce qu'il comprend une électrode négative "source" du métal M à un haut potentiel chimique, une électrode positive ou "puits" établissant un bas potentiel chimique de M, les deux électrodes étant en contact par l'intermédiaire de l'électrolyte.

22) Générateur électrochimique selon la revendication 19, caractérisé en ce qu'au moins l'une des électrodes a une structure composite incluant un matériau électrochimiquement actif, un matériau conducteur électronique et le matériau constituant l'électrolyte.

23) Générateur électrochimique selon la revendication 22, caractérisé en ce que le matériau conducteur électronique est le graphite ou un noir de carbone.

24) Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 20 à 23 caractérisé en ce que le matériau constituant l'électrode négative est choisi parmi le zinc métallique, le magnésium métallique, le lithium métallique ou l'un de ses alliages.

25) Système électrochimique permettant d'agir sur la transmission de la lumière comprenant une contre-électrode, un électrolyte, et une électrode transparente servant de substrat pour le dépôt électrochimique d'un métal M, caractérisé en ce que l'électrolyte est un matériau selon l'une quelconque des revendications 1 à 14.

26) Système électrochimique selon la revendication 25, caractérisé en ce que la contre-électrode est formée par une grille du métal M, éventuellement déposé sur un support transparent.

27) Système électrochimique selon l'une quelconque des revendications 25 ou 26, caractérisé en ce que le métal M est

choisi parmi le cuivre, le zinc, le nickel, l'étain et le plomb.

1 / 1

fig. 1

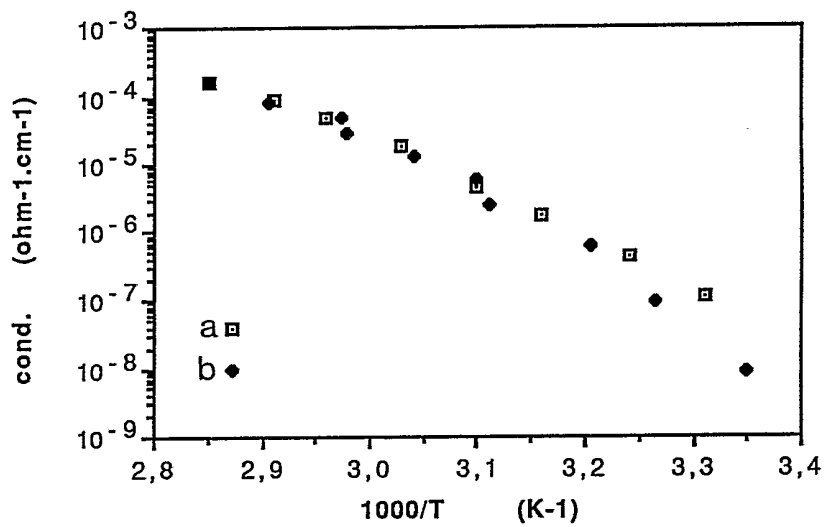
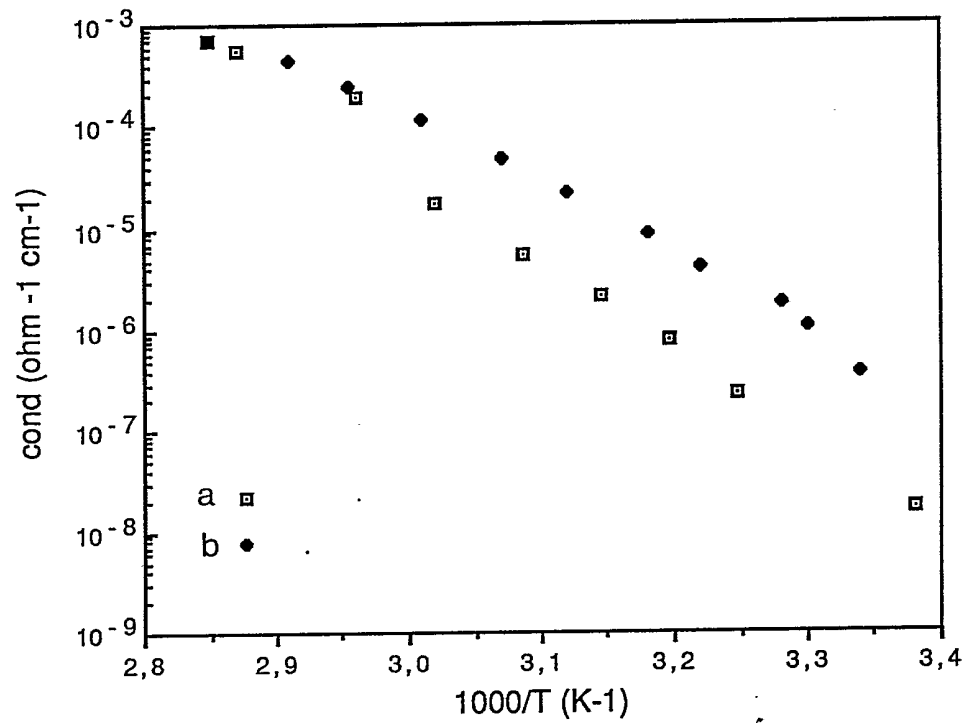


fig. 2

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FR 9102715
FA 457491

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	EP-A-0 095 982 (ANVAR) * abrégé * * page 8, ligne 25 - ligne 37 * ---	1
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 74, 1971, Columbus, Ohio, US; abstract no. 18734E, FALICHEVA A. I. ET AL: 'Cathode Polarization in Sulfate Electrolytes of Various Modification Compositions' page 418 ; colonne 1 ; * abrégé * -----	1
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
		H01M C08K H01B
Date d'achèvement de la recherche 28 NOVEMBRE 1991		Examineur ANDREWS M. P.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (P0413)