

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

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

2 552 069

②1 N° d'enregistrement national : **83 14938**

⑤1 Int Cl⁴ : C 01 B 33/00, 21/068; C 01 C 3/00; C 07 F 7/02, 7/08; H 01 M 4/36.

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 20 septembre 1983.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 12 du 22 mars 1985.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE. — FR.*

⑦2 Inventeur(s) : Mireille Fouletier, née Blanc et Michel Armand.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Plasseraud.

⑤4 Nouveaux procédés du silicium, leur préparation et leurs applications, notamment en électrochimie.

⑤7 Les composés de silicium de l'invention comprennent des motifs $(\text{Si}m_x)_n$ dans lesquels M représente $\frac{\text{Si}}{2}$, $\frac{\text{Se}}{2}$, $\frac{\text{N}}{3}$, F, N₃ CN, un métal alcalin, un groupe alc., —O—alc, ou —HN—alc., alc. étant un alcoyle, x compris entre 0 et 1 inclus et n correspond au nombre des motifs.

FR 2 552 069 - A1

"Composés de silicium, leur préparation et leurs applications, notamment en électrochimie"

L'invention a pour objet de nouveaux composés du silicium, leur préparation et leurs applications notamment en électrochimie.

On sait que le siliciure de calcium CaSi_2 , par déplacement de l'ion calcium qui est inséré dans la structure bidimensionnelle du silicium, permet d'élaborer divers dérivés de substitution du silicium.

Ainsi, par action d'un agent halogénant, il est possible de préparer le bromure ou le chlorure de silicium à savoir respectivement SiBr_x et SiCl_x avec $0 < x < 1$.

Mais cette réaction s'accompagne de la formation de sels insolubles de CaCl_2 ou CaBr_2 dont l'élimination n'a pas été résolue de manière satisfaisante à ce jour, limitant ainsi l'utilisation de CaSi_2 en synthèse organique.

L'étude par les inventeurs de la solubilité des halogénures de calcium les a amenés à constater qu'en mettant en oeuvre certains solvants, il était possible de les dissoudre et par là de les séparer des halogénures de silicium formés lors de l'oxydation de CaSi_2 sous l'action d'un agent halogénant.

La solution apportée à ce problème de l'élimination des sels en question a ainsi permis de mettre à profit la mobilité des éléments d'insertion dans le silicium bidimensionnel et de développer ainsi une large famille de dérivés de silicium de pureté élevée.

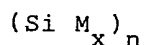
L'invention a donc pour but de fournir de nouveaux dérivés du silicium comportant une large gamme de substituants et exploitables ainsi dans de nombreuses applications.

- 2 -

Elle a également pour but de fournir un procédé de préparation de ces dérivés qui permette leur obtention sous une forme pratiquement totalement débarassée de sels de calcium.

- 5 Elle vise, en outre, leurs applications notamment pour l'élaboration d'électrodes pour générateurs électrochimiques primaires ou, le cas échéant, secondaires.

Les dérivés de l'invention sont caractérisés en ce qu'ils comprennent des motifs de formule :



dans laquelle :

- M représente au moins l'un des éléments $\frac{\text{S}}{2}$, $\frac{\text{S}_2}{2}$, $\frac{\text{N}}{3}$, F, N₃, CN, un métal alcalin, notamment,
- 15 Li ou Na, un groupe alc., O-alc. ou -H N- alc., alc. étant un radical alcoyle de 1 à 30 atomes de carbone, ce radical portant éventuellement un groupe fonctionnel tel qu'une fonction éther, ester ou amide et leurs dérivés ;
- 20 - x est un nombre positif avec $0 < x \leq 1$;
- n correspond au nombre de motifs dans le dérivé.

Ces dérivés, qui correspondent à des composés d'insertion de M dans la structure du silicium bidimensionnel présentent l'avantage d'une conduction électro-

25 nique et offrent une large gamme de substituants fonctionnels.

Les composés de l'invention dans lesquels M représente H s'avèrent plus spécialement utiles pour préparer du silicium bidimensionnel par décomposition thermique ou comme réducteur solide dans le

30 domaine de la synthèse organique.

Dans un autre groupe de dérivés de l'invention, M représente $\frac{\text{S}}{2}$, $\frac{\text{S}_2}{2}$, $\frac{\text{N}}{3}$ ou F.

D'autres produits avantageux de l'invention

- 3 -

comportent comme élément M un métal alcalin, notamment, le sodium et plus spécialement le lithium.

Grâce à la mobilité élevée, en particulier celle du lithium, les dérivés correspondant sont particulièrement réactifs et revêtent donc un intérêt considérable en synthèse, en permettant d'accéder à de nouveaux dérivés.

Dans d'autres produits de l'invention, M représente un groupe -O-alc., -HN-alc. ou alc.

10 Les composés d'insertion définis ci-dessus sont préparés, selon le procédé de l'invention, à partir de SiCl_x ou SiBr_x .

On fait réagir l'un de ces dérivés halogénés avec un réactif capable de libérer le radical M en opérant dans des conditions permettant la substitution de l'halogène par M, sans altération de la structure du réseau bidimensionnel du silicium.

Le déplacement de l'halogène par le groupe M est réalisé à l'aide de méthodes classiques de la chimie organique.

Ainsi, les produits dans lesquels M représente H sont obtenus par action d'un agent réducteur tel que Al LiH_4 .

Les produits dans lesquels M représente un atome de fluor résultent avantageusement de l'action d'un agent fluorurant tel que SbF_3 .

L'obtention des dérivés de silicium dans lesquels M représente -O alc. est réalisée, par exemple, par alcoolyse en un lieu de SiCl_2 à l'aide d'alcools comportant le groupe alc. que l'on désire introduire. Des dérivés dans lesquels M représente $\frac{\text{N}}{3}$, -NHalc. sont obtenus, par exemple, par réaction avec l'amine correspondante.

- 4 -

Pour obtenir des composés d'insertion d'alcalins, on utilise, par exemple, un complexe naphthalène-lithium ou encore diphényl sodium dans un solvant donneur tel que le tétrahydrofuranne (THF)
5 le diméthylformamide (DMF), l'hexaméthylphosphoramide (HMPTA), la tétraméthyléthylènediamine (TMDA); ses homologues et/ou leurs mélanges avec des solvants de type aromatique tel que le benzène ou le toluène.

Le taux de substitution x varie en fonction
10 des conditions de réalisation de la réaction et du caractère plus ou moins énergétique de l'agent oxydant.

On opère avantageusement à une température allant de l'ambiante à 100% environ.

La concentration est choisie maximale pour
15 éviter la présence de solvant.

La granulométrie présente une valeur allant avantageusement jusqu'à environ 500 μ , de préférence, entre 5 et 50 μ environ.

Selon un aspect original de l'invention,
20 les halogénures de silicium mis en oeuvre sont des produits obtenus à partir de CaSi_2 , dépourvus de sels minéraux.

Un mode préféré de réalisation de cette oxydation ménagée de CaSi_2 comprend la réaction de
25 CaSi_2 avec un dérivé oxydant capable de libérer Cl ou Br, en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants et/ou d'au moins un réactif complexant afin de dissoudre le sel de calcium formé ou, en variante, la réalisation de la réaction d'oxydation suivie du
30 lavage par au moins un solvant tel que défini ci-dessus, puis la récupération del'halogénure de silicium du milieu réactionnel.

L'agent halogénant est un un liquide ou un solide, utilisé seul ou dans un

- 5 -

diluant inerte, tel que le chlore, le brome, les halogénures de métaux à haut degré d'oxydation comme FeCl_3 , SnBr_4 , les composés inter halogénés tels que les polyhalogénures d'ammonium quaternaire.

5 D'une manière avantageuse, les halogénures de calcium sont éliminés par dissolution en milieu organique à l'aide de solvants choisis parmi ceux présentant notamment une grande inertie chimique vis-à-vis du silicium et de ses dérivés, des propriétés solva-
10 tantes vis-à-vis du cation (c'est-à-dire de nombre donneur élevé) et de forte constante diélectrique.

Des solvants appropriés possèdent un nombre donneur n_D supérieur à 20 et une constante diélectrique d'au moins 20.

15 Des solvants de ce type comprennent, la N-méthyl pyrrolidone, le triéthyl (ou-triméthyl) phosphate, l'hexaméthylphosphoramide, le cas échéant, en mélange avec de l'acétonitrile, du THF, du diméthyl sulfoxyde (DMSO), du DMF, des sulfolanes, de la
20 diméthylimidazolone, ou analogues.

En variante, pour dissoudre les halogénures de calcium en question, il est possible d'utiliser des réactifs complexants.

Ainsi des complexants du cation Ca^{2+} tels
25 que les éthers-couronnes ou les cryptates conduisent à des complexes solubles dans l'acétonitrile.

On obtient également des complexes solubles avec CaCl_2 en opérant dans un solvant du type de l'acétonitrile avec des acides de Lewis tel que AlCl_3 .

30 Grâce à ces dispositions, on obtient une dissolution quantitative des sels de calcium.

- 6 -

L'analyse des produits obtenus montre dans certains cas l'existence de phénomènes de solvatation.

Bien que le solvant fixé n'interfère pas dans les applications ultérieures des produits, il est possible de l'éliminer, si on le souhaite, par exemple par chauffage.

Le milieu réactionnel résultant de l'oxydation de CaSi_2 renferme, outre les halogénures de calcium, des sous-produits correspondant à des dérivés de l'agent oxydant utilisé, éventuellement l'excès d'agent oxydant n'ayant pas réagi.

L'élimination de ces produits est effectuée par lavage, de préférence avant de dissoudre les halogénures de calcium.

On utilise à cet effet des solvants non réactifs et relativement volatils du type de l'acétonitrile, du THF, de l'éther ou analogues.

On remarquera que les halogénures de silicium débarrassés des impuretés du milieu réactionnel, plus spécialement des sels de calcium, constituent des produits nouveaux et entrent donc dans le cadre de l'invention.

La mise en oeuvre des dispositions ci-dessus permet d'accéder à une large série de composés du silicium de pureté élevée et dans lesquels est conservé l'arrangement des atomes de silicium en une structure bidimensionnelle.

Selon un autre aspect de l'invention présentant un grand intérêt, par traitement ou par décomposition de certains des dérivés ci-dessus, il est possible de préparer d'autres dérivés de substitutions ou des produits de structure différente.

Des dérivés particulièrement intéressants à cet égard sont constitués par les dérivés alcalins de silicium, plus spécialement les dérivés sodés et lithiés,

En effet, l'étude de la réactivité de ces produits montre qu'ils peuvent servir de précurseurs, par exemple pour la synthèse de dérivés $(\text{SiCN}_x)_n$.

En outre, leur oxydation, par exemple, par de l'iode en présence de chlorure ou de bromure de lithium conduit à nouveau aux composés respectivement, $(\text{SiCl}_x)_n$ ou $(\text{SiBr})_n$.

Dans une autre application, ces dérivés sont décomposés soit sous l'action de la chaleur, soit par oxydation par un composé réactif ne se fixant pas sur les plans de silicium en l'absence de Br^- ou Cl^- , ce qui permet d'obtenir du silicium non substitué de formule $(\text{Si})_n$.

Dans ce dérivé, le silicium est réorganisé en structure tridimensionnelle. La préparation de ce produit entre également dans le cadre de l'invention.

Grâce à leur composition et à leur structure, les dérivés de l'invention offrent une conduction électronique plus élevée dans le cas des composés de métaux alcalins, et présentent l'avantage de fournir un grand nombre de groupes fonctionnels sur lesquels il est possible de greffer diverses fonctions.

Ces dérivés s'avèrent donc de plus particulièrement appropriés pour la réalisation d'électrodes modifiées par greffage, par exemple, d'un agent chélatant, d'un couple rédox, ou analogue, sur le groupe M du composé.

- 8 -

L'intérêt des groupements greffés sur des électrodes de carbone a été largement démontré dans le domaine des capteurs électrochimiques pour des réactions électrochimiques sélectives.

5 L'avantage des matériaux de l'invention est de permettre un greffage à très haute densité de fonctions.

La variété de groupes fonctionnels pouvant être greffé sur ces chaînes polymères permet
10 de les utiliser dans de nombreux secteurs de l'industrie, notamment pour l'élaboration de catalyseurs, par exemple de réduction de gaz, tels que O_2 , de médiateurs de transfert électronique, d'électrodes modifiées, d'électrodes sélectives en biologie.

15 L'intérêt de ces produits est particulièrement important dans des réactions chimiques et/ou dans des réactions électrochimiques, dans la mesure où les propriétés sélectives ou catalytiques des matériaux greffés permettent leur utilisation à basse température.

20 Le caractère pulvérulent des matériaux obtenus permet leur mise en oeuvre dans des électrodes composites obtenues à l'aide d'un matériau liant de type macromoléculaire.

Ce genre de technologie est bien connue pour la
25 mise en oeuvre des électrodes de carbone.

Afin d'illustrer l'invention, on rapporte, ci-après, des exemples de préparation de divers types de polymères.

- 9 -

EXEMPLE 1 - Préparation de dérivés comportant des motifs
 _____ $(\text{SiCl}_{0,11} \text{DMSO}_u)_n$

- 5 2,000 g (20,8mM) de siliciure de calcium, préalablement broyé et tamisé ($\phi < 20\mu$), sont mis en suspension dans 100 cm³ d'acétonitrile. 16 g de chlorure ferrique anhydre sont ajoutés progressivement. Après 2 semaines de réaction, les produits solides sont lavés à l'acétonitrile puis mis en suspension dans le mélange ACN-DMSO (50% en volume). Après un nouveau lavage à l'aide d'ACN, les produits solides sont filtrés et séchés sous vide à température ordinaire. On obtient la composition suivante :
- 10 Si : 36,0% ; Ca : 0,13% ; Cl : 5,08% ; C : 16,07% ;
 15 H : 2,91% ; Fe $\leq$ 0,2% ; Total 60,4%

EXEMPLE 2 - Préparation de dérivés comportant des motifs
 _____ $(\text{SiCl}_{0,4})_n$ -

- 20 L'oxydation est réalisée dans les mêmes conditions que ci-dessus mais l'élimination du chlorure de calcium est effectuée à l'aide d'un mélange d'ACN et de phosphate d'éthyle (50% en volume). La suite des opérations (rinçage, filtration, séchage) est effectuée de manière identique. Le produit isolé présente la composition
- 25 suivante :
- Si : 56,06% ; Ca : 1,22% ; Cl : 28,14% ; C : 7,79% ;
 H : 1,45% ; Fe : 0,54% ; N : 0,24% ; P : 2,2% -
 Total : 97,64%

- EXEMPLE 3 - Préparation de dérivés comportant des motifs $\frac{1}{n} (\text{SiH}_{0,56})_n$ -
- 30 _____

Le composé de l'exemple est mis en suspension dans le mélange éther-pyridine (5% environ en volume) et hydrogéné

-10 -

par un excès (10% environ) d'hydruure d'aluminium et de lithium en solution dans l'éther. Après rinçage à l'éther, filtration et séchage sous vide à température ordinaire, on recueille une poudre marron jaune dont la masse est

5 sensiblement le double de la masse attendue.

Ce composé, séché sous vide à 170°C, prend une teinte jaune ocre et laisse distiller un produit translucide.

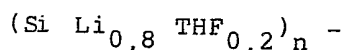
L'analyse du composé isolé donne les résultats suivants :

Si : 75% ; Ca : 0,73% ; Cl : 11,36% ; C : 5,55% ;

10 H : 2,01% ; N : 0,30% ; P : 0,80% ; Li : 0,26% ;

Al : 0,92% - Total : 96,9%.

EXEMPLE 4 - Préparation de dérivés lithiés du silicium



876 mg du composé de l'exemple sont mis en suspension

15 dans le THF et réduits par 369 mg de lithium en présence de 200 mg de naphthalène. Après consommation du lithium, le composé réduit est soumis à une opération de rinçage à l'aide de THF puis est séché sous vide à température ordinaire. L'analyse pondérale donne les résultats sui-

20 vants :

Si : 48% ; Cl : 2,74% ; C : 21,15% ; H : 3,21% ;

P : 0,32% ; Li : 10,15%

EXEMPLE 5 - Mise en oeuvre de matériaux de l'invention dans un générateur électrochimique.

25 On utilise 10 mg du composé de l'exemple 4 dans une cellule électrochimique du type $\text{Li}/(\text{POE})_8, \text{LiClO}_4/(\text{Li}_{0,84}\text{Si})_n$, POE représentant un motif poly(oxyde d'éthylène).

Le matériau d'électrode est utilisé en mélange
30 à 50% en volume avec l'électrolyte solide pour former une couche mince d'environ 50 μ .

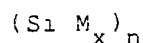
La tension du générateur est de 1,3v. Sa capacité à la recharge est de 1,8 mA/h.

- 11 -

REVENDICATIONS

1.- Composés de silicium, caractérisés

en ce qu'ils comprennent des motifs de formule :



5 dans laquelle :

- M représente au moins l'un des éléments $\frac{\text{S}}{2}$, $\frac{\text{S}_2}{2}$, $\frac{\text{N}}{3}$, F, N₃, CN, un métal alcalin, notamment, Li ou Na, un groupe alc., O-alc. ou -H N- alc., alc. étant un radical alcoyle de 1 à 30 atomes de carbone,

10 ce radical portant éventuellement un groupe fonctionnel tel qu'une fonction éther, ester ou amide et leurs dérivés ;

- x est un nombre positif avec $0 < \underline{x} \leq 1$;

- n correspond au nombre de motifs dans le dérivé.

15 2.- Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que M représente H.

3.- Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que M représente $\frac{\text{S}}{2}$, $\frac{\text{S}_2}{2}$, $\frac{\text{N}}{3}$ ou F.

4.- Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que M représente un métal alcalin tel que Na ou Li.

5.- Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que M représente un groupe -O-alc., -HN-alc. ou alc.

25 6.- Procédé de préparation de composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on fait réagir SiCl_x ou SiBr_x, x étant un nombre positif entre 0 et 1 (cette dernière valeur étant incluse), avec un réactif capable de libérer le radical M en opérant dans des conditions

30 permettant la substitution de l'halogène par M

- 12 -

sans altération de la structure du réseau bidimensionnel du silicium.

7.- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que SiBr_x ou SiCl_x sont obtenus à partir de CaSi_2 par oxydation ménagée de CaSi_2 avec un dérivé oxydant capable de libérer Cl ou Br, en présence d'un solvant ou d'un mélange de solvants et/ou d'au moins un réactif complexant afin de dissoudre le sel de calcium formé ou qu'après l'oxydation, on effectue un lavage à l'aide d'au moins un solvant tel que le THF, le DMF, le HMPTA et le TMDA, puis on récupère l'halogénure de silicium du milieu réactionnel.

8.- Procédé selon la revendication 6 ou 7, caractérisé en ce que les halogénures de calcium sont éliminés par dissolution en milieu organique à l'aide de solvants choisis parmi ceux présentant notamment une grande inertie chimique vis-à-vis du silicium et de ses dérivés avec un nombre donneur supérieur à 20 et une constante diélectrique d'au moins 20, ou que pour dissoudre les halogénures de calcium, on utilise des réactifs complexants tels que des éthers-couronnes ou des cryptates, ou avec CaCl_2 , des solvants du type de l'acétonitrile, avec des acides de Lewis.

9.- Procédé de préparation de composés de silicium caractérisé en ce qu'on soumet $(\text{SiLi}_x)_n$ ou $(\text{SiNa}_x)_n$ à l'action d'un nitrile ce qui conduit aux dérivés $(\text{SiCN}_x)_n$, ou à l'action de l'iode, en présence d'un halogénure de Na ou de Li, ce qui conduit aux composés $(\text{SiCl}_x)_n$ ou $(\text{SiBr}_x)_n$ ou qu'on soumet

- 13 -

$(\text{SiLi}_x)_n$ ou $(\text{SiNa}_x)_n$ à l'action de la chaleur ou d'un composé réactif oxydant ne se fixant pas sur les plans de silicium en l'absence de Bi ou de Cl^- , c equi conduit à $(\text{Si})_n$.

- 5 10.- Application des composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, à l'élaboration d'électrodes modifiées par greffage, par exemple, d'un agent chélatant, d'un couple rédox ou analogue, sur le groupe M du composé.
- 11.- Capteurs électrochimiques utilisables pour réaliser des réactions électrochimiques sélectives caractérisés en ce qu'ils comportent une électrode selon la revendication 10.