

**DESCRIÇÃO  
DA  
PATENTE DE INVENÇÃO**

**N.º 99 897**

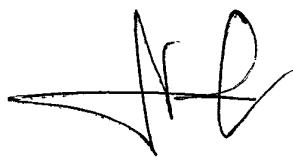
**REQUERENTE:** IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica,  
com sede em Imperial Chemical House, Mill-  
bank, London SW1P 3JF, Inglaterra.

**EPÍGRAFE:** "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM ELECTROLITO SÓ-  
LIDO, E DE UM CÁTODO E CÉLULA ELECTROQUIMICA  
QUE OS CONTÊM"

**INVENTORES:** Mark Howard Barley.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris  
de 20 de Março de 1883.

Grã-Bretanha em 21 de Dezembro de 1990, sob o nº 90 27804.5



Descrição referente à patente de invenção de IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, britânica, industrial e comercial, com sede em Imperial Chemical House, Millbank, London SW1P 3JF, Inglaterra, (inventor: Mark Howard Barley, residente na Grã-Bretanha), para "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM ELECTROLITO SÓLIDO, E DE UM CÁTODO E CÉLULA ELECTROQUÍMICA QUE OS CONTÊM".

#### Descrição

A presente invenção refere-se a dispositivo eléctricos tais como acumuladores (células electroquímicas), condensadores e dispositivos electrocrómicos (DEC) os quais possuem um electrólito sólido, um cátodo para essas células, o próprio electrólito e descreve os processos para a preparação do electrólito e do cátodo.

De uma forma geral nos dispositivos convencionais deste tipo esse tipo de electrólito é necessariamente um electrólito de plástico maciço ou de vidro condutor denso e rígido que proporcione robustez e características de funcionamento satisfatórias.

Como exemplos de materiais adequados para o próprio electrólito e que são geralmente utilizados em dispositivos electrocrómicos refere-se os electrólitos de beta-alumina de sódio ou os electrólitos sólidos do tipo conhecido pela designação "Vidro de Bordéus".

Em alternativa utiliza-se frequentemente electrólitos semi-fluidos poliméricos contendo aníões de um metal alcalino,

do tipo conhecido pela designação de electrólitos poliméricos de Grenoble, conforme descrito em "Br. Poly. J 1975, 7, 319-327". Esses electrólitos plásticos semi-fluidos exigem um sistema de confinamento e de suporte rígido que proporcione robustez e características de funcionamento satisfatórias.

Todos esses electrólitos enfermam de diversas desvantagens. Sendo assim, em diversas aplicações em que os dispositivos electrocrómicos de electrólito sólido são potencialmente úteis tal como sucede nos acumuladores compactos ou nos DEC das janelas de veículos automóveis, existe a necessidade de recorrer a um dispositivo eléctrico multilaminar que seja conformável segundo qualquer configuração desejada, ao mesmo tempo que se lhe exige que seja estruturalmente robusto, podendo eventualmente assumir com facilidade a configuração da estrutura associada.

Nos dispositivos eléctricos conhecidos o electrólito apresenta os seguintes inconvenientes:

- a) é inadequadamente rígido ou fluido e/ou
- b) possui elasticidade, resistência à tracção, resistência ao corte e/ou viscosidade insuficientes para proporcionarem um dispositivo conformável satisfatório e simultaneamente robusto.

Descobriu-se agora que é possível formar facilmente in situ um electrólito sólido particular e interligá-lo num dispositivo eléctrico ou pré-moldá-lo e interligá-lo de uma forma discreta para preparar películas finas que possuam um bom comportamento quando sujeitas à tracção.

Esse material também é bastante bem adequado para ser utilizado com a tecnologia existente de laminagem, por exemplo, para a preparação de qualquer DEC de vidro de segurança, quer seja ou não moldado ou pré-moldado ou interligado.

Os electrólitos sólidos pré-moldados e interligados possuem a vantagem adicional de permitirem noutras laminagens o controlo ou a minimização do teor em solventes indesejados.

Por outro lado, o electrólito sólido particular exibe

boa aderência a qualquer outro componente do dispositivo com o qual se encontre em contacto, proporcionando assim não só uma boa estabilidade para o dispositivo mas também um bom contacto eléctrico com o dispositivo.

Além disso a viscosidade pode variar facilmente e ser controlada ajustando parâmetros do electrólico facilmente variáveis.

A utilização de um electrólico sólido com a combinação dessas propriedades físicas permite inter alia a produção de dispositivo eléctricos num contexto em que os electrodos, qualquer material electrocrómico e em particular o electrólico sólido são películas finas.

Em consequência o próprio dispositivo eléctrico resultante pode ser leve, de baixa densidade ou altamente compacto.

O electrólico num dispositivo deste tipo é conformável de modo a assumir qualquer configuração desejada ao mesmo tempo que é estruturalmente robusto.

Em particular, descobriu-se agora que um tipo específico de electrólico sólido que contenha

- a) uma matriz polimérica e
- b) pelo menos 300 partes em peso de um líquido por 100 partes em peso da matriz,

é relativamente fácil de manusear, é inesperadamente flexível e estável sob o ponto de vista dimensional e exibe inesperadamente boas propriedades elásticas quando submetido à compressão e também boa condutividade.

Em consequência o electrólico é particularmente adequado para a produção de dispositivos eléctricos com propriedades vantajosas:

- a) acumuladores de elevada densidade energética que possuem inesperadamente uma elevada densidade de potência (isto é, potência por unidade de massa),
- b) condensadores que possuem inesperadamente uma elevada densidade de capacidade, definida de modo idêntico à tempe-

- ratura ambiente e
- c) dispositivo electrocrómicos com uma rápida resposta temporal.

Este tipo de electrólito sólido é melhor descrito mais adiante e é designado por "Electrólito Sólido".

Em consequência a presente invenção proporciona um dispositivo eléctrico tal como uma célula electroquímica, um condensador electrolítico ou um dispositivo electrocrómico, o qual é constituído por um ânodo e por um cátodo condutores separados pelo Electrólito Sólido e, no caso da célula electroquímica é susceptível de experimentar reacções electroquímicas mútuas.

De acordo com uma variante preferencial, o ânodo, o cátodo e o Electrólito Sólido são películas finas pelo que o dispositivo eléctrico tal como um acumulador, um condensador ou o próprio dispositivo electrocrómico é altamente compacto e é flexível pelo que pode ser conformável segundo qualquer configuração desejada.

A presente invenção proporciona também o próprio Electrólito Sólido.

O Electrólito Sólido é constituído por:

- a) uma matriz de cadeias principais poliméricas reticuladas possuindo facultativamente cadeias secundárias ligadas às cadeias principais, sendo essas cadeias secundárias constituidas por grupos polares isentos de átomos activos de hidrogénio,
- b) um líquido aprótico polar disperso na matriz e
- c) um sal ionizado de amónio, de um metal alcalino ou de um metal alcalino-terroso dissolvido na matriz e/ou no líquido,

caracterizando-se pelo facto de o líquido se encontrar presente na proporção de pelo menos 300 partes em peso por 100 partes em peso de matriz.

Na matriz do Electrólito Sólido da presente invenção as cadeias principais poliméricas reticuladas (às quais estão

— ligadas as cadeias secundárias) podem ser, por exemplo, de natureza essencialmente orgânica tais como as cadeias poliméricas orgânicas que contêm facultativamente átomos de enxofre, azoto, fósforo ou oxigénio.

As cadeias principais poliméricas reticuladas essencialmente orgânicas possuem unidades hidrocarboneto ou poliéter com funções reticulantes, por exemplo, grupos oxi ou grupos -C=C- reticulados. De preferência essas cadeias principais reticuladas não contêm nenhuma ou eventualmente conterão muito poucas funções reticulantes, por exemplo, funções -C=C-.

As funções reticulantes, por exemplo de tipo -C=C- encontram-se favoravelmente pendentes e podem estar nas cadeias secundárias, por exemplo, numa posição terminal. Todavia também se consideram englobadas no âmbito da presente invenção as cadeias poliméricas sem função reticulantes específicas que são reticuladas por ligações de tipo C-C entre os átomos da cadeia existentes na cadeia principal (e/ou nas cadeias secundárias tal como definido).

As cadeias do Electrólito Sólido são reticuladas

- a) para proporcionarem boas propriedades mecânicas, por exemplo, resistência ao corte e
- b) para garantir que para uma determinada carga de líquido polar o qual pode estar compreendido na proporção de pelo menos 300 partes em peso por 100 partes em peso de matriz, o Electrólito Sólido permaneça no estado sólido à temperatura ambiente.

Contudo, a reticulação excessiva tende a afectar prejudicialmente outras propriedades físicas desejáveis do Electrólito Sólido, por exemplo, a sua extensibilidade, a execução de níveis de carga líquida exequíveis de pelo menos 300 partes em peso por 100 partes em peso de matriz e ainda a condutividade do Electrólito Sólido. O grau óptimo de reticulação será determinado por um equilíbrio dessas propriedades e variará amplamente com o material específico da matriz (*inter alia*). Dentro dos intervalos de composição do Electrólito Sólido adiante referenciados essa optimização é essencialmente uma questão de

experimentação.

Todavia, a título de exemplo, é frequentemente adequado que 2 a 8% das unidades monoméricas da estrutura de cadeia principal sejam reticuladas vulgarmente através de funções pendentes a partir dessas unidades. No âmbito global dos Electrólitos Sólidos adiante descritos essas cadeias principais possuem tipicamente em média entre 2 500 e 10 000 unidades estruturais por cadeia com 50 a 800 reticulações por cadeia.

O Electrólito Sólido correspondente constitui um aspecto preferencial da presente invenção.

Cada cadeia encontra-se favoravelmente ligada a uma média de pelo menos 2 e de preferência pelo menos 4 (por exemplo, com essas cadeias preferenciais de 10 a 10 000 unidades) cadeias secundárias (conforme adiante definido).

Os grupos polares nessas cadeias secundárias podem ser, por exemplo, uniões ester ou éter.

A matriz (favoravelmente) pode ser constituída essencialmente por cadeias principais reticuladas que contenham unidades hidrocarboneto ou poliéster.

Em tal caso as cadeias secundárias são favoravelmente terminadas por cadeias secundárias de poliéster ou de ester de poliéster tais como um óxido de polialquíleno ou um carbonato de um óxido de polialquíleno acopladas às cadeias principais por grupos oxi ou por cadeias de hidrocarbonetos e de poliéster ou por grupos oxicarbonilo ou carbonato. O termo "terminadas" agora utilizado significa que os grupos OH terminais dessas cadeias são substituídos por grupos com átomos de hidrogénio activos, por exemplo, grupos éter ou ester.

Nessas cadeias principais e secundárias favorecidas a proporção equivalente entre os grupos polares das cadeias secundárias (com exclusão dos grupos de união) e o número total de átomos de carbono na matriz pode estar compreendida adequadamente no intervalo entre 2:3 a 1:6 e de preferência no intervalo entre 2:3 a 1:4, por exemplo, no intervalo entre 1:2 a 1:3.

Os polímeros da matriz favorecida com cadeias principais que contêm unidades poliéter incorporam polímeros com cadeias principais e com cadeias secundárias essencialmente de poliéter dos tipos de cadeias de poliéter favorecidas referidas antes.

Isto pode ser efectuado, por exemplo, por copolimerização de monómeros que contenham etileno e/ou óxido de propileno, por exemplo, com um composto seleccionado entre monóxido de butadieno, metacrilato de glicidilo, acrilato de glicidilo e éter vinil-glicidílico e adicionalmente com glicidol.

Os grupos -OH livres resultantes do glicidol e os grupos -OH terminais das cadeias de poliéter podem reagir com óxidos de alquíleno, de preferência com o óxido de etileno e facultativamente com os seus derivados, utilizando por exemplo um catalisador alcalino ou de tipo ácido para formar as cadeias secundárias que contêm os grupos polares tal como referido antes.

Os grupos OH livres podem reagir para eliminar os átomos de hidrogénio activos ("terminados"), (por exemplo, formando grupos alcoxi), realizando-se essa reacção com um haleto de alquilo, por exemplo, o cloreto de metilo em presença de um catalisador alcalino ou formando grupos ester com um ácido ou com um anidrido carboxílico).

Qualquer dos polímeros reticuláveis referidos antes pode conter grupos -C=C- (nas cadeias principal ou secundária).

Nesse caso podem ser reticulados utilizando-se, por exemplo, radicais livres ou radiação  $\gamma$ , geralmente após a formação e terminação (se efectuada) da cadeia secundária.

A reticulação, vulgarmente durante ou após o fabrico do dispositivo, mas de preferência após o seu fabrico, pode ser efectuada adequadamente sob condições convencionais, por exemplo, através de radicais livres induzidos termicamente ou por irradiação de UV convencional ou por irradiação com raios  $\gamma$ .

A reticulação tende a inibir a lamação no caso de o dispositivo ser produzido por este método.

Em consequência, qualquer polímero no electrólito sólido da presente invenção deveria estar preferencialmente numa forma não reticulada antes de se efectuar a lamação e durante esta.

A reticulação iniciada termicamente (recorrendo a iniciadores tais como o peróxido de benzoilo) pode ser adequada mas no caso de não se tomar precauções pode surgir o problema de ocorrer a cura durante a lamação. A reticulação com irradiação UV também tende a ser impraticável se essa irradiação for realizada através de um meio que venha a ser parte constituinte do dispositivo e que seja absorvente de UV, por exemplo, o vidro electrocrómico. Estariamos perante uma situação dessas se o dispositivo da presente invenção fosse produzido, por exemplo, por injecção de um precursor não reticulado do electrólito sólido entre as folhas de vidro nesses dispositivos, seguindo-se a reticulação in situ.

Como exemplo de um método alternativo que evita os problemas anteriores refere-se a reticulação iniciada por irradiação. Este facto constitui um aspecto da presente invenção, em particular no caso da reticulação iniciada por irradiação de luz (radiação electromagnética visível).

É possível adicionar ao polímero uma pequena quantidade de um iniciador visível tal como a canforquinona com o objectivo de proporcionar a reticulação após a lamação ou injecção.

Durante o processo de cura a canforquinona é foto-reduzida originando uma espécie incolor que é térmica, fotoquímica e electroquimicamente estável.

O processo de cura é muito rápido e a irradiação pode ser efectuada através de vidro electrocrómico.

Se desejado é possível terminar quaisquer grupos -OH terminais das cadeias secundárias de poliéter com grupos alquilo, de preferência com grupos metilo, conforme se descreve mais adiante.

No caso de o dispositivo não conter nenhum metal re-

activo, por exemplo, o lítio, os polímeros com algumas cadeias laterais terminadas em grupos OH ou COOH podem apresentar vantajosamente uma boa aderência, por exemplo, a um material adjacente do dispositivo electrocrómico à base de um óxido de um metal.

Esses polímeros podem produzidos, por exemplo, por copolimerização e/ou terminação com uma pequena quantidade de ácido metacrílico ou de metacrilato de hidroxi-etilo nos polímeros da presente invenção durante a formação e/ou reticulação facultativa.

De um modo geral, no caso de o dispositivo conter um metal reactivo, por exemplo, o lítio, conforme descrito mais adiante, as cadeias secundárias são favoravelmente cadeias de poliéter terminadas (e concomitantemente reticuladas, conforme mais adiante descrito).

O termo "terminadas" aqui utilizado significa que os grupos OH terminais dessas cadeias são substituídos por grupos sem átomos de hidrogénio activo, por exemplo, grupos éter ou ester.

Sendo assim, nos polímeros específicos de cadeia principal de poliéter é possível fazer reagir os grupos OH livre para eliminar os átomos de hidrogénio activo ("terminados") (por exemplo, através da formação de grupos alcoxi), sendo essa reacção efectuada com um haleto de alquilo, por exemplo, o cloreto de metilo em presença de um catalisador alcalino.

Também podem ser terminados pela formação de grupos ester com um anidrido ou ácido carboxílico.

No caso de as cadeias principal ou secundária do tipo anterior conterem grupos -OH, por exemplo, provenientes de um (co)monómero de um óxido de alquíleno, é possível fazer reagir os grupos OH livres não só para eliminar os átomos de hidrogénio activo (isto é, de tipo terminado), mas também para reticular as cadeias principais no interior das cadeias poliméricas principais ou através das cadeias secundárias (consoante a localização dos grupos -OH), por exemplo, realizando-se essa reacção com um isocianato polifuncional para proporcionar uniões



de tipo uretano.

No caso de as cadeias principais do tipo anterior conterem grupos  $-C=C-$ , por exemplo, provenientes de um co-monómero de monóxido de butadieno, as cadeias podem ser reticuladas no interior das cadeias poliméricas principais utilizando, por exemplo, iniciadores de radicais livres ou radiação  $\gamma$ , geralmente após a formação e terminação (se efectuada) das cadeias secundárias.

A distribuição espacial de qualquer reticulação, tal como a que ocorre entre a superfície e a massa da matriz polimérica do Electrólito Sólido ao optimizar a superfície de aderência do electrólito sólido, é significativa.

Descobriu-se agora que é preferível que a massa do Electrólito Sólido seja reticulada, inter alia, devido ao efeito benéfico sobre a resistência à tensão e sobre a resistência ao corte do Electrólito Sólido e nos grandes dispositivos laminares deste tipo mantidos em posição vertical, tais como as janelas electrocrómicas, para evitar os problemas da pressão hidrostática originada por um electrólito fluido.

Todavia é preferível que a superfície seja essencialmente não reticulada por razões de boa aderência.

Este objectivo pode ser conseguido, por exemplo:

- a) garantindo a presença essencialmente à superfície apenas de uma pequena quantidade de oxigénio durante a reticulação (excepto no caso das cadeias principais poliméricas que contenham cadeias de polissiloxano, reticuladas por grupos R conforme adiante referido), por exemplo, inter alia no caso dos poliéteres, derivados poliacrílicos e polivinílicos; ou
- b) utilizando para o Electrólito Sólido um material compósito constituído por uma matriz densa reticulada com um material matricial não reticulado em uma ou nas duas superfícies, o qual pode conter um líquido aprótico polar nele disperso e/ou um sal ionizado dissolvido no líquido.

No caso b) qualquer polímero da matriz e qualquer sal

ou líquido nele presentes podem ser idênticos aos existentes na massa do Electrólito Sólido ou eventualmente diferentes; tanto o sal como o líquido são frequentemente idênticos.

A camada superficial do material não reticulado possui adequadamente uma espessura compreendida entre 5 e 200 micra, por exemplo, entre 10 e 50 micra e/ou constitui entre 5 e 20% (em peso) do material total da matriz.

A reticulação também pode ser efectuada mesmo quando não houver quaisquer grupos insaturados presentes, por exemplo, com substâncias que formem radicais livres, por exemplo, os peróxidos tais como o peróxido de benzoílo, facultativamente sob aquecimento.

Todavia este procedimento pode provocar a aderência da matriz ao recipiente no qual é feita e o grau de reticulação pode ser tão fraco que (embora os Electrólitos Sólidos correspondentes tendam a possuir boas condutividades à temperatura ambiente) as propriedades mecânicas (por exemplo, a resistência ao corte) dessas matrizes venha a deteriorar-se pelo que é geralmente preferível que a reticulação ocorra por reacção de funções reticulantes, por exemplo, grupos  $-C=C-$ .

Os polímeros matriciais favorecidos com cadeias principais contendo unidades hidrocarboneto englobam os polímeros que possuem essencialmente cadeias principais hidrocarboneto os quais podem ser obtidos por polimerização de radicais que contenham grupos  $-C=C-$ .

Esses polímeros são subsequente ou sincronamente reticulados, facultativamente através de funções reticuláveis (por exemplo, outras funções de tipo  $-C=C-$ ).

Essas funções encontram-se favoravelmente pendentes da cadeia principal, que incluem uma cadeia secundária tal como anteriormente definido, por exemplo, numa posição terminal.

Sendo assim, as cadeias principais podem ser formadas, por exemplo, por:

- a) polimerização de uma primeira espécie monomérica que conte-nha uma única função  $-C=C-$  e uma fracção da cadeia lateral

- tal como anteriormente definido,
- b) copolimerização de uma primeira espécie monomérica em conjunto com uma segunda espécie monomérica que contenha duas funções  $-C=C-$  para proporcionar pelo menos uma função  $-C=C-$  reticulável, ou
  - c) homopolimerização da segunda espécie monomérica para proporcionar uma multiplicidade de funções  $-C=C-$  reticuláveis.

Cada uma dessas funções está frequentemente pendente e está frequentemente numa cadeia secundária conforme definido.

A fracção da cadeia secundária pode ser uma cadeia de poliéter ou de um ester de poliéter terminada e favorecida.

Sendo assim, refere-se a título de exemplo que:

- a) a primeira espécie monomérica pode ser um metacrilato, acrilato ou éter vinílico de óxido de metoxi-polietileno, e
- b) a segunda espécie monomérica pode ser um metacrilato, acrilato ou éter vinílico de alilo constituindo um co-monómero, ou
- c) um dimetacrilato, diacrilato ou bis(éter vinílico) de óxido de polietileno, ou um dimetacrilato, diacrilato ou bis(éter vinílico) de carbonato de óxido de polietileno, o qual é subsequentemente homopolimerizado.

Esta polimerização pode ser efectuada utilizando um catalisador constituído por um sistema zinco/hidrocarbil-poliol, em particular um sistema constituído por zinco/alquil-poliol mais adiante descrito pormenorizadamente nos Exemplos.

Isto origina um polímero praticamente puro para utilização no Electrólito Sólido, o qual por razões adiante especificadas deve ser reticulado na fase final no caso de se destinar a ser aplicado num dispositivo eléctrico.

Para além de proporcionar um polímero praticamente puro para utilização no Electrólito Sólido, esta classe de catalisadores permite boas produções de material incolor com um elevado pelo molecular utilizado particularmente em dispositivos electrocrómicos.

A terminação das cadeias secundárias (para eliminar

os átomos de hidrogénio activo) e a reticulação das cadeias principais podem ser efectuadas conforme descrito antes. A reticulação pode ser efectuada quer os grupos -C=C- reticulantes estejam presentes ou ausentes.

A polimerização relevante dos grupos -C=C- monoméricos pode ser efectuada recorrendo à radiação  $\Gamma$  ou à iniciação de transferência de grupos ou radicais livres.

Essas condições podem intrinsecamente, ou podem ser ajustadas em conformidade, efectuar também a reticulação síncrona ou imediatamente subsequente, pelo que a formação da matriz reticulada a partir do monómero pode ser consumada num processo em recipiente único.

Este é o caso particular em que se utiliza um (co)monómero difuncional.

Pelo que acabou de se expôr verifica-se resumidamente que a matriz pode ser formada, inter alia, por:

- a) adição de cadeias secundárias (conforme definido) à matriz das correspondentes cadeias principais reticuladas essencialmente orgânicas sem cadeias secundárias, ou
- b) reticulação de uma matriz de cadeias poliméricas essencialmente orgânicas ou inorgânicas/orgânicas com cadeias secundárias (conforme definido) ligadas às cadeias poliméricas.

No caso b) a matriz inicial ou produzida é favoravelmente uma que não cristalize facilmente a uma temperatura compreendida entre  $0^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$ .

A formação da matriz por qualquer dos métodos anteriores efectuar-se-á geralmente durante a produção do Electrólito Sólido conforme mais adiante descrito.

Os líquidos apróticos polares adequados dispersados na matriz na proporção de pelo menos 300 partes em peso por 100 partes em peso de matriz podem ser quaisquer líquidos compatíveis com a parte restante do Electrólito Sólido.

O líquido pode ser uma substância líquida no seu estado puro ou uma mistura (solução mútua) de líquidos ou uma solução de um soluto sólido diferente do componente salino da

— alínea c) do Electrólito Sólido, conforme anteriormente definido.

Os líquidos adequados podem ser quaisquer líquidos com uma constante dieléctrica de pelo menos 20, de preferência de pelo menos 50 e/ou um momento dipolar de pelo menos 1.5, de preferência pelo menos 3 Debye.

Em conformidade com o exposto, os líquidos adequados são aqueles que incorporam ou contêm um componente que possua um grupo NO<sub>2</sub> ou CN.

Os líquidos preferenciais são aqueles que incorporam ou contêm um componente que possua de preferência um grupo -A<sub>1</sub>-E-A<sub>2</sub> em que os símbolos A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> representam independentemente uma ligação, -O-, NR em que o símbolo R representa um radical alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) e o símbolo E representa -CO-, -SO-, -SO<sub>2</sub>-, ou um grupo P(O)A<sub>3</sub> em que o símbolo A<sub>3</sub> possui as significações definidas para A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> ou representa -O-, no caso de os símbolos A<sub>1</sub> e A<sub>2</sub> representarem individualmente uma ligação.

Esses líquidos ou os seus componentes também podem conter outros substituintes conhecidos pelo facto de aumentarem a polaridade.

Todavia esses substituintes devem ser isentos de átomos de hidrogénio acidiferos, tais como os grupos amino secundários, os grupos carboxilo esterificados e os grupos amino-carbonilo facultativamente substituídos.

Os líquidos apróticos polares adequados e preferenciais ou os seus componentes que possuem um grupo -A<sub>1</sub>-E-A<sub>2</sub> possuem a fórmula geral R<sub>1</sub>-A<sub>1</sub>-E-A<sub>2</sub>-R<sub>2</sub> (incluindo R<sub>1</sub>-A<sub>1</sub>-P(O)(A<sub>3</sub>-R<sub>3</sub>)-A<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>) em que os radicais R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> conjuntamente representam um grupo hidrocarbadiilo facultativamente substituído (para formar um composto R<sub>1</sub>-A<sub>1</sub>-E-A<sub>2</sub>-R<sub>2</sub> ciclico).

Como exemplos de grupos desse tipo adequados refere-se os grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>) que de modo facultativo são não terminalmente oxa-substituídos, incluindo os grupos alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) e alca (C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>)-, -di-ilo respectivamente.

Sendo assim, esses líquidos ou seus componentes englobam:

amidas (-CONR-) tais como as dialquil-formamidas, por exemplo, a dimetil-formamida e a N-metil-pirrolidona,

os sulfóxidos (-SO-) tais como o dimetil-sulfóxido e o tiofeno-1-óxido,

as sulfonas (-SO<sub>2</sub>-) tais como a dimetil-sulfona e o sulfolano, e

os carbonatos (-O-CO-O) tais como os carbonatos de dialquilo e de alquíleno facultativamente oxa-substituídos, por exemplo, os carbonatos de dietilo, de dipropilo e de bis(polialcoxi-alquilo).

Os carbonatos preferenciais englobam os carbonatos de bis(metoxi-etoxi-etilo) e de bis(metoxi-propoxi-propilo) e carbonatos de etíleno e propileno.

Refere-se um grupo desses líquidos que engloba:

carbonatos de alquíleno, por exemplo, o carbonato de etíleno ou de propileno,

dialquil-formamidas e -sulfóxidos, de preferência nos casos em que o grupo alquilo possui entre 1 e 4 átomos de carbono, por exemplo, a dimetil-formamida,

éteres cílicos, por exemplo, o tetra-hidrofurano, e

as sulfonas cílicas, por exemplo, o sulfolano, e

correspondentes congêneres de peso molecular superior, por exemplo, os carbonatos de bis(polialcoxi-alquilo), tais como o carbonato de bis(metoxi-etoxi-etilo).

As duas últimas categorias tendem a englobar líquidos de viscosidade superior.

Os líquidos preferenciais englobam os carbonatos cílicos tais como o carbonato de propileno.

O líquido pode estar presente na matriz tipicamente numa proporção entre 300 e 1550 partes em peso, favoravelmente numa proporção entre 350 e 1500 em peso, por cada 100 partes de peso da matriz.

É evidente que a matriz, em termos práticos, deve ser

insolúvel no líquido aprótico polar ou, no caso de ser solúvel, a concentração do líquido na matriz deve ser insuficiente para dissolver qualquer quantidade apreciável de matriz.

Também é evidente que no caso de qualquer sal ser insolúvel na matriz a concentração do líquido deve ser suficiente para dissolver o sal adequadamente.

O teor em líquido aprótico polar é significativo para optimizar a aderência superficial do Electrólito Sólido.

Os materiais e as concentrações adequadas, com os limites imposta por estas restrições, são um assunto evidente ou de fácil conclusão pela prática experimental.

Os iões nos sais ionizados de amónio, de metais alcalinos ou de metais alcalino-terrosos dissolvidos na matriz e/ou no líquido,

- a) podem ser (de preferência) totalmente discretos e separados ou
- b) podem existir aos pares ou em agregados de ordem superior (por exemplo, iões triplos).

Adequadamente o sal pode ser obtido a partir de  $\text{NH}_4^+$ , Na, K, Li ou Mg, favoravelmente a partir de Na, K, ou Li e preferencialmente será um sal de Li.

Como exemplos adequados de aníões do sal refere-se os aníões mono- e di-valentes, inter alia  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{BCl}_4^-$ , e os iões de alcaril-sulfonato.

Como exemplos preferenciais refere-se  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$  e  $\text{BF}_4^-$ .

Os sais preferenciais englobam o triflato de títio  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  e o perclorato de lítio. É possível utilizar misturas de sais.

Tipicamente o sal pode estar presente na matriz numa proporção em peso equivalente matriz:sal correspondente a 1 parte equivalente em peso de sal por 80 a 18 000 partes em peso de matriz.

Favoravelmente o sal encontra-se presente na matriz

— numa proporção variável entre 200 e 18 000, mais favoravelmente entre 200 e 7 000 e preferencialmente entre 400 e 7 000 partes em peso.

No caso de a matriz conter átomos de oxigénio nas cadeias laterais e/ou principais, essas proporções podem ser expressas em termos de equivalentes de átomos de oxigénio na matriz.

O sal pode estar presente numa proporção correspondente a 1 equivalente por 4 a 100 equivalentes dos átomos de oxigénio da matriz e favoravelmente entre 10 e 40 equivalentes.

De acordo com outro aspecto da presente invenção, é possível preparar o Electrólito Sólido através de um processo que consiste em executar segundo qualquer ordem exequível:

- a) a formação da matriz
- b) a incorporação de um sal altamente ionizado na matriz ou num seu precursor, e
- c) a introdução do líquido aprótico na matriz ou num seu precursor.

Os passos a), b) e c) podem ser executados

- i) segundo a ordem a), b) e c), ou
- ii) de preferência segundo a ordem b) e c), utilizando um precursor da matriz, e efectuando depois o passo a).

No caso i) o sal é incorporado num material (o qual pode ser um precursor polimérico não reticulado de uma matriz reticulada, ou um oligómero ou um monómero, ou uma mistura dessas espécies) que seja um precursor de uma matriz polimérica reticulada.

Em consequência a formação da matriz implica a reticulação (por exemplo, conforme anteriormente descrito) e facultativamente a polimerização, podendo qualquer dessas operações ser efectuada em presença ou na ausência de um solvente ou de um veículo.

Resumidamente, num caso desses, no passo a) dissolve-se o sal ou uma sua solução no precursor da matriz ou numa sua solução, o precursor é polimerizado na medida do necessário,

tipicamente até ao valor médio de 2 500 a 10 000 unidades monoméricas por estrutura da cadeia principal e é reticulado, no passo b), na medida do necessário com remoção dos solventes para proporcionar uma matriz sólida, e depois, no passo c), introduz-se o líquido aprótico.

O passo c) pode ser executado, se necessário, a uma temperatura elevada, imergindo a matriz no líquido. Para evitar a remoção do sal da matriz por lavagem ou por osmose o líquido deverá conter sal em maior concentração, por exemplo, sob a forma de uma solução 1 ou 2 M.

Todavia, no caso de alguns sais em algumas matrizes e líquidos, as concentrações mais elevadas do sal podem reduzir desfavoravelmente a condutividade do Electrólito Sólido, possivelmente devido à formação de um agregado iônico.

Para evitar a incorporação de mais sal na matriz, os potenciais químicos do sal na matriz antes da imersão e na solução devem ser aproximadamente equilibrados, a não ser evidentemente que se deseje incorporar mais sal neste processo.

A optimização da condutividade é uma questão de rotina experimental.

No caso ii) (os passos a), b) e c) são efectuados segundo a ordem b), c) e a)), o sal é incorporado numa solução no líquido polar aprótico de um material que é um precursor de uma matriz polimérica reticulada (podendo esse material ser um precursor polimérico não reticulado de uma matriz reticulada, ou um oligómero ou um monómero, ou uma mistura dessas espécies). Em consequência a formação da matriz implica a reticulação (por exemplo, conforme anteriormente descrito e facultativamente com polimerização).

Resumindo, num caso desse, dissolve-se o sal na solução precursora da matriz a qual incorpora também o líquido aprótico polar, submete-se a evaporação qualquer outro líquido que desempenhe as funções de veículo, para proporcionar um precursor de uma matriz no estado sólido que contenha a maior parte do líquido aprótico polar, o precursor é polimerizado na medida

do necessário, tipicamente até ao valor médio compreendido entre 2 500 e 10 000 unidades monoméricas por estrutura da cadeia principal e depois é reticulado para formar uma matriz sólida que incorpore o líquido aprótico.

Se houver líquido aprótico poderá suceder que ocorram algumas perdas durante a evaporação.

Contudo este facto pode ser compensado utilizando um ligeiro excesso de líquido aprótico relativamente ao teor final desejado.

Para garantir que na matriz produzida fica retida a quantidade desejada de líquido polar:

- a) o líquido polar ou qualquer outro veículo líquido será seleccionado evidentemente pela sua volatilidade (relativa), e
- b) seleccionar-se-á a quantidade relativa do líquido polar aprótico e as condições de processamento.

Essa escolha pode ser feita com base em experiências ou com base em cálculos empíricos experimentais.

Repétindo, no caso de alguns sais em algumas matrizes e líquidos, as concentrações mais elevadas do sal podem reduzir desfavoravelmente a condutividade do Electrólito Sólido, possivelmente por formação de agregados iónicos.

Para evitar a incorporação de mais sal na matriz é então desejável que a concentração adequada do sal no produto Electrólito Sólido seja determinada empiricamente e que se utilize uma quantidade correspondente do sal utilizado na mistura de reacção. Desta forma a optimização da condutividade é também uma questão fácil de prática experimental.

No caso de se utilizar um precursor não reticulado da matriz para ser convertido numa matriz reticulada, o Electrólito Sólido moldado assim obtido é depois reticulado, frequentemente na sua forma final.

Frequentemente proporciona-se meios para efectuar essa reticulação da matriz intermediária após a sua formação conforme anteriormente descrito.

Sendo assim, incorpora-se preferencialmente, por exemplo, um iniciador/agente de reticulação no precursor fluido formado no primeiro passo b).

Depois aplica-se ao produto fundido intermediário calor ou irradiação (por exemplo, irradiação de infra-vermelhos, e irradiação de ultra-violetas, irradiação de luz visível de alta intensidade, raios gama ou um feixe electrónico) ou submete-se à acção de um plasma.

O precursor fluido adequadamente em conjunto com um agente e/ou solvente reticulante é preferencialmente fundido e reticulado na sua forma final.

Os passos de perda de solvente e de reticulação podem ser efectuados simultaneamente dissolvendo o matriz ou o seu precursor, o sal e qualquer líquido aprótico num solvente inerte adequado e deixando depois evaporar o solvente.

Faz-se observar novamente que pode ocorrer perda de líquido aprótico, se existir, durante a evaporação mas isto pode ser compensado conforme anteriormente descrito.

Por outro lado, conforme referido antes mas menos frequentemente, o precursor contém um monómero ou uma sua solução. O segundo passo a) pode ser executado em conformidade com diversas variantes, conforme for adequado.

Essas operações englobam a remoção do solvente, a polimerização e/ou a reticulação segundo qualquer ordem exequível.

Geralmente o Electrólito Sólido possui boas propriedades físicas tais como a resistência à tracção, a elasticidade, a compressibilidade e a resistência ao corte para além de uma boa condutividade à temperatura ambiente, sem que haja necessidade de recorrer ao processo convencional de reforçar a matriz polimérica, por exemplo, com uma carga de enchimento.

Todavia também pode ser desejável que contenha uma carga convencional constituída por pequenas partículas sem diminuir significativamente as suas propriedades eléctricas, desde que essa carga de enchimento seja inerte e estável na matriz

ou em qualquer seu precursor e ainda sob quaisquer condições de processamento.

As cargas de enchimento adequadas englobam as cargas anfotéricas, alcalinas e siliciosas.

A carga de enchimento pode ser anfotérica, por exemplo, um óxido ou um hidróxido deste tipo. As cargas de enchimento adequadas deste tipo englobam os óxidos e os hidróxidos de alumínio incluindo a alumina hidratada. Essas cargas de enchimento podem ser de origem natural ou sintética.

Uma carga de enchimento siliciosa pode ser constituída por silica praticamente pura, por exemplo, silica precipitada ou pulverizada, areia, quartzo ou cristobalite.

Em alternativa essa carga pode conter silica juntamente com uma proporção de um ou vários óxidos de metais, por exemplo, óxidos ácidos tais como a titânia, ou óxidos de metais susceptíveis de formarem silicatos com essa carga, por exemplo, os óxidos de cálcio, magnésio e alumínio, e suas combinações.

Essa carga pode ser constituída por um silicato desde que esse silicato

- a) seja do tipo adequado para utilização como carga de enchimento convencional e
- b) seja insolúvel no líquido aprótico polar no Electrólito Sólido.

Os silicatos adequados englobam as argilas e os talcos que podem ser produzidos numa forma dividida suficientemente fina de modo a desempenharem a função de carga de enchimento. Essa carga de enchimento pode conter o silicato, por exemplo, pode ser um carbonato de um metal alcalino-terroso revestido com um silicato.

A carga de enchimento é constituída preferencial e praticamente por silica finamente dividida ("pulverizada").

É possível utilizar misturas de todas as cargas de enchimento anteriormente referidas constituídas por pequenas partículas.

As partículas da carga de enchimento para utilização no Electrólito Sólido podem possuir qualquer forma adequada para uma carga de enchimento convencional e podem exibir uma ampla variedade de configurações e dimensões. Todavia a carga de enchimento constituída por pequenas partículas é mais convenientemente um pó finamente dividido com possibilidade de fluir livremente e de uma forma geral encontrar-se comercialmente disponível.

Mais vulgarmente as partículas da carga de enchimento possuem dimensões compreendidas no intervalo entre 0.1 e 100 micra, por exemplo, no intervalo entre 0.25 e 200 micra, eventualmente entre no intervalo entre 0.05 e 100 micra.

Se desejado as partículas podem ser de duas dimensões bastante diferentes com o objectivo de se conseguir um bom efeito reforçante proporcionado pela carga de enchimento de maiores dimensões.

Tipicamente essas partículas possuirão uma área superficial específica compreendida entre 0.1 e  $250 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$ .

A proporção do Electrólito Sólido que constitui a carga de enchimento facultativa pode estar compreendida entre 0.1 e 25% em peso. Para uma carga de enchimento com uma densidade relativa próxima de 2 e com uma área superficial específica próxima de  $3 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$  as proporções mais favoráveis variam entre 1.5 e 20% em peso de carga de enchimento, mas essas proporções favoráveis variarão em conformidade com os critérios dos especialistas na matéria.

Num dispositivo eléctrico tal como uma célula electroquímica, um condensador electrolítico ou um dispositivo electrocrómico, o Electrólito Sólido pode ser de qualquer espessura desde que seja coerente e contínuo.

É bastante vantajoso e preferencial que seja tão fino quanto possível.

A sua espessura pode variar tipicamente entre 1000 e 2 micra, por exemplo, entre 200 e 10 micra ou entre 100 e 10 micra.

Tal como sucede com os electrodos (adiante descritos) para as espessuras mais pequenas o Electrólito Sólido ou o seu precursor devem ser aplicados a um suporte, por exemplo, ao ânodo e/ou ao cátodo (podendo qualquer deles, por sua vez, ser suportado conforme adiante descrito) ou comprimidos num suporte poroso, podendo qualquer precursor ser curado in situ. O Electrólito Sólido é depois frequentemente colado ou embutido na superfície ou na massa do suporte.

De preferência o suporte é um sólido bastante poroso e pode ser eventualmente, inter alia, um corpo laminar plano, por exemplo, um separador poroso de acumuladores.

O suporte pode ser um polímero orgânico poroso que seja insolúvel no líquido aprótico polar no Electrólito Sólido (por exemplo, um polímero altamente reticulado e/ou um derivado celulósico). Os suportes adequados englobam também, inter alia, um sólido inorgânico poroso tal como a silica porosa, ou um hidróxido de um metal ou um óxido hidratado.

Nesses casos pode ser desejável imprimir ou encastrar um precursor num suporte poroso adequado e formar a matriz in situ.

No caso de o dispositivo da presente invenção ser uma célula electroquímica ou um condensador é frequente dispor as camadas pela ordem a seguir indicada estando as camadas consecutivas em contacto eléctrico entre si:

primeiro electrodo,  
Electrólito Sólido, e  
segundo electrodo.

Os electrodos num condensador podem ser feitos de qualquer material adequadamente inerte e condutor.

Esse tipo de material pode ser, por exemplo, um metal utilizado convencionalmente neste tipo de dispositivos. Eventualmente poderá ser necessário para além dos electrodos dispor também de colectores condutores de corrente em contacto com aqueles.

O ânodo de uma célula é constituído geralmente por um

material susceptível de perda electrónica oxidativa para proporcionar uma espécie catiónica.

O cátodo é constituído geralmente por um material correspondentemente susceptível de receber electrões de modo a ser reduzido (isto é, um "oxidante potencial").

De acordo com um dos aspectos da presente invenção esses processos electrodícos são reversíveis pelo que a célula constitui uma célula secundária.

Deste modo, refere-se a título de exemplo que o ânodo pode adequadamente incorporar ou ser feito de um metal alcalino tal como o sódio ou o potássio ou de preferência o lítio.

O metal pode ser constituído por uma liga, por exemplo, uma liga de lítio/alumínio ou de forma menos favorável pode incorporar um contaminante num polímero potencialmente salificável ("condutor"), em particular um com um sistema electrodíco deslocalizado expandido, por exemplo, poli(p-fenileno) ou poliacetileno.

Frequentemente o material do ânodo incorporará ou será feito da mesma substância constituinte de qualquer catião de um metal alcalino do sal ionizado do Electrólito Sólido.

O ânodo pode ter uma espessura qualquer desde que seja coerente e contínuo e é evidente que é desejável que seja tão fino quanto possível.

A espessura do ânodo pode variar tipicamente entre 2500 e 5 micra, por exemplo, entre 250 e 50 micra.

Faz-se observar que para espessuras menores o ânodo terá que ser aplicado a um suporte, por exemplo, uma parede celular e/ou o electrólito.

Eventualmente ainda pode ser necessário aplicar o ânodo ao suporte, por exemplo, por deposição a vapor.

Esse suporte pode incorporar ou ser constituído por uma malha, por uma folha ou por um revestimento condutores ou pode ser um colector de corrente, por exemplo, de um metal tal como o cobre ou o níquel, equipado com pelo menos um terminal

ou com uma junção terminal.

Em funcionamento a condução de corrente interna estabelece-se entre o ânodo e o cátodo por migração dos catiões (por exemplo,  $\text{Li}^+$ ) através do Electrólito Sólido.

De forma correspondente, num dispositivo que seja uma célula electroquímica, o cátodo pode incorporar adequadamente um composto à base de um metal de transição num estado de oxidação superior, isto é, um composto no qual o metal de transição se encontre num estado de oxidação superior a partir do qual possa ser reduzido para um estado de oxidação inferior, isto é, um oxidante potencial.

Esses compostos abrangem os calcogenetos dos metais de transição tais como os óxidos, sulfetos e selenetos, por exemplo,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{V}_2\text{S}_5$ ,  $\text{NbSe}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuS}$ , os calcogenetos complexos de metais de transição tais como os fosfo-sulfetos, por exemplo  $\text{NiPS}_3$  e os oxi-halogenetos, por exemplo  $\text{FeOCl}_2$ ,  $\text{CrOBr}$ , os nitretos complexos de metais de transição tais como os halo-nitretos, por exemplo,  $\text{TiNCl}$ ,  $\text{ZrNCl}$  e  $\text{HfNBr}$  e outros sais de metais de transição, por exemplo  $\text{Cu}_3\text{B}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Cu}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CuBi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BiO}(\text{CrO}_4)_2$  e  $\text{AgBi}(\text{CrO}_4)_2$ .

Os compostos preferenciais englobam  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  e  $\text{MnO}_2$ , em particular  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  no qual, quando utilizado num dispositivo que seja uma célula electroquímica, o processo redox cátódico é potencialmente reversível.

Como alternativa menos favorável o cátodo pode incorporar um oxidante potencial sob a forma de

- a) um polímero condutor contaminado com aníões ( $p^-$ ) em que os aníões podem ser idênticos aos dos sal ionizado. por exemplo, poli-p-fenileno contaminado com  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  ou  $\text{AsF}_6^-$ , ou
- b) um polímero neutro com um sistema electrónico deslocalizado expandido o qual sob redução proporciona um polímero salificável ("condutor") que é contaminado por catiões.

Neste último caso a contaminação ocorre tipicamente por difusão, em funcionamento, de catiões provenientes do sal ionizado do electrólito sólido, por exemplo, poli-p-fenileno

n-reduzido contaminado com catiões Li<sup>+</sup>.

De modo preferencial, num dispositivo que seja uma célula electroquímica, o cátodo incorpora uma dispersão de pequenas partículas sólidas do oxidante potencial e um material altamente condutor numa matriz de um electrólito sólido.

Essa matriz catódica é preferencialmente (em conformidade com outro aspecto da presente invenção) de Electrólito Sólido.

Os electrólitos sólidos líquidos e preferenciais no interior do cátodo englobam os que foram descritos anteriormente para o Electrólito Sólido.

É possível utilizar na dispersão qualquer material que possua uma condutividade adequadamente elevada, por exemplo, negro de carvão, negro de acetileno ou diversos metais, por exemplo, os metais de transição.

As proporções dos materiais anteriores no cátodo de um dispositivo que seja uma célula electroquímica variarão tipicamente entre 10 e 80% de oxidante potencial, de preferência entre 30 e 60%, entre 1 e 30% de material condutor dispersado, de preferência entre 2 e 10%; e entre 10 e 80% de electrólito sólido, de preferência entre 30 e 60%. Todos os valores anteriores constituem percentagens calculadas em relação ao peso tomando como base o peso total do cátodo. A fase dispersa está geralmente presente sob a forma de partículas de dimensões inferiores a 40 micra, por exemplo, inferiores a 20 ou inferiores a 3 micra.

O cátodo pode possuir uma espessura qualquer desde que seja coerente e contínuo.

Como é evidente é vantajoso e preferível que seja tão fino quanto possível.

O cátodo de um dispositivo que seja uma célula electroquímica pode possuir tipicamente uma espessura variável entre 1500 e 3 micra, por exemplo, entre 1000 e 30 micra.

Faz-se observar que para espessuras inferiores o cá-

– todo de um dispositivo que seja uma célula electroquímica terá de ser aplicado a um suporte.

Eventualmente pode ser necessário formar o cátodo num dispositivo que seja uma célula electroquímica sob a forma de uma matriz preparada in situ sobre esse suporte (a formação da matriz realiza-se conforme descrito antes) havendo, por exemplo, um precursor impresso sobre o suporte.

Esse suporte pode ser, por exemplo, uma parede celular e/ou o electrólito e tal como sucede no caso do ânodo, pode incorporar ou ser feito de uma malha, folha ou revestimento condutores ou ser um colector de corrente.

Por exemplo, pode ser feito de um metal tal como o cobre ou o níquel, equipado com pelo menos um terminal ou uma junção terminal.

Se o cátodo de um dispositivo que seja uma célula electroquímica incorporar um electrólito sólido ou for o chamado Electrólito Sólido, ele ou o seu precursor podem ser impressos num suporte de porosidade grosseira. Nesse caso o cátodo é frequentemente colado ou embutido na superfície ou na massa do suporte.

O suporte pode ser um sólido altamente poroso e pode ser, inter alia, um corpo laminar plano, por exemplo um separador poroso para acumuladores.

Esse tipo de suporte pode ser um polímero orgânico poroso que seja insilúvel no líquido aprótico polar no Electrólito Sólido (por exemplo, um polímero altamente reticulado e/ou um derivado celulósico).

Os suportes adequados englobam também, inter alia, um sólido inorgânico poroso tal como a silica porosa ou um hidróxido de um metal ou um óxido hidratado.

Em alguns casos pode ser desejável imprimir ou inserir um precursor num suporte poroso adequado e formar a matriz in situ.

• Em conformidade com um aspecto adicional da presente

invenção, num dispositivo que seja uma célula electroquímica, o cátodo pode ser feito por um processo praticamente idêntico correspondente à forma preferencial de preparação do Electrólito Sólido.

Contudo existe um passo d) adicional:

- d) dispersão de forma convencional do oxidante potencial e do material condutor na matriz ou num seu precursor.

No caso de uma matriz polimérica os passos são efectuados preferencialmente

- i) pela ordem a), d), b) e c), ou
- ii) pela ordem b), c) e d) utilizando um precursor da matriz seguindo-se depois o passo a).

A formação da matriz catódica implica também uma espécie reticulante que é um precursor de uma matriz polimérica reticulada.

No caso de o dispositivo da presente invenção ser um dispositivo electrocrómico, recorre-se frequentemente ao ordenamento de camadas adiante descrito havendo contacto eléctrico entre camadas consecutivas:

primeiro electrodo,  
material electrocrómico,  
Electrólito Sólido,  
fonte/carga opcional de electrões/iões, e  
segundo electrodo.

Os electrodos num dispositivo electrocrómico podem ser feitos de qualquer material adequado que seja inerte e condutor.

Um material desse tipo pode ser, por exemplo, um metal convencionalmente utilizado nesse género de dispositivos. Eventualmente poderão ser necessários colectores condutores de corrente adicionais em contacto com os electrodos.

Tendo em consideração as necessárias limitações no que diz respeito a transparência e/ou translucidez e no caso especial de um ânodo que constitua a fonte iónica adiante descrita, os dois electrodos de um dispositivo electrocrómico po-

— dem ser feitos geralmente de qualquer material com uma condutividade adequadamente elevada e que possua as desejadas propriedades ópticas.

As camadas do electodo transparente ou translúcido podem ser formadas adequadamente como revestimento fino de um material electricamente condutor transparente ou translúcido de modo a que a folha tenha uma resistência de pelo menos 20 ohm por metro quadrado.

Os materiais condutores transparentes adequados para esses electodos num dispositivo electrocrómico desse tipo englobam

- a) alguns óxidos de metais e óxidos mistos tais como os óxidos de indio e de estanho, e
- b) suas misturas e correspondentes soluções mútuas de sólidos, por exemplo, de óxido de indio e de estanho.

Os materiais condutores transparentes adequados também englobam:

- o óxido de estanho contaminado com fluor;
- o óxido de zinco, o óxido de cádmio e de estanho e o óxido de antimónio e de estanho facultativamente contaminados com alumínio; e
- suas misturas e correspondentes soluções de sólidos, mutuamente estabelecidas e/ou com óxido de estanho e/ou óxido de indio.

Em alternativa o material do electodo pode ser constituído por uma substância plástica que seja transparente/translúcida para os comprimentos de onda de exploração.

Por exemplo, em alternativa o material do primeiro electodo pode ser constituído por um polímero condutor contaminado com aníões ( $p^-$ ) em que esses aníões podem ser idênticos aos do sal altamente ionizado no Electrólito Sólido.

Esse polímero do primeiro electodo pode ser um poli-p-fenileno contaminado com  $AsF_6^-$ .

Os especialistas na matéria saberão reconhecer quais os polímeros que podem ser utilizados para os comprimentos de

onda da luz visível e saberão determinar quaisquer limitações relativamente à espessura permissível para uma camada desses materiais.

Em conformidade com outro alternativa, o primeiro electrodo pode ser constituído por um polímero neutro com um sistema electrónico desarticulado expandido o qual ao ser submetido a redução proporciona um polímero salificável ("conductor") que é contaminado pela incorporação de catiões, por difusão em utilização, provenientes do sal altamente ionizado do Electrólito Sólido. Esse polímero do primeiro electrodo pode ser, por exemplo, poli-(p-fenileno)<sub>n</sub><sup>-</sup> reduzido contaminado com catiões Li<sup>+</sup>.

O segundo electrodo do dispositivo pode ser também constituído por um polímero potencialmente salificável ("conductor").

Esse polímero do segundo electrodo pode ser particularmente um dos que possuem um sistema electrónico deslocalizado expandido, por exemplo, poli(p-fenileno) ou poli-acetileno, contendo um metal alcalino como contaminante.

Frequentemente o material do segundo electrodo pode ser ou pode incorporar o mesmo elemento correspondente a qualquer catião de um metal alcalino do sal altamente ionizado do Electrólito Sólido.

Repetindo, os especialistas na matéria saberão determinar quais os polímeros que podem ser utilizados para os comprimentos de onda da luz visível e saberão também reconhecer quaisquer limitações sobre a espessura permissível de uma camada desses materiais.

Os materiais do electrodo adequados que são transparentes para os comprimentos de onda da luz visível englobam também:

alguns metais tais como o ouro, a prata e o cobre; misturas e ligas dos metais anteriores; e qualquer desses metais e correspondentes ligas, misturados ou em solução intima com os diversos óxidos anteriormente referidos para os electrodos num desses dispositivos electrocrómicos;

todas as películas ou camadas finas condutoras transparentes.

Em alternativa, no caso do electrodo não ser transparente ou translúcido para os comprimentos de onda da luz visível, então esse electrodo pode ser constituído por uma camada espessa de um metal tal como o alumínio.

Frequentemente esse tipo de electrodo é constituído por um metal resistente à corrosão tal como o crómio ou o níquel.

Existem diversas variantes do dispositivo electrocrómico da presente invenção que é possível utilizar para se conseguir uma modificação electrocrómica (por exemplo, visível) numa substância electrocrómica convencional activada por espécies que migram para o interior ou para o exterior da substância electrocrómica quando em funcionamento.

Todavia em todas essas variantes é necessária uma fonte ou uma carga reversíveis, conforme adequado, de espécies activadoras adequadas.

No caso de serem iões (ou seus precursores atómicos) ou electrões, é necessária uma fonte ou uma carga para fornecer ou para aceitar todos os iões ou electrões necessários para conseguir efectuar a modificação desejada (por exemplo, visível) no dispositivo quando activado.

No caso de a substância electrocrómica do dispositivo ser activada por electrões esses podem ser fornecidos à substância electrocrómica por qualquer percursor conveniente.

No que diz respeito à disponibilidade de um percursor relevante, qualquer componente condutor do dispositivo pode actuar como fonte/carga para os electrões sob aplicação de uma diferença de potencial através dos electrodos componentes e não é necessário que haja um componente fonte/carga específico.

Todavia a substância electrocrómica do dispositivo da presente invenção é frequentemente uma substância activada pela recepção de iões, por exemplo, iões de metais tais como os iões de óxido de bronze ou de um produto afim, em que a espécie iônica activadora deriva de um metal alcalino (por exemplo, o lí-

tio), da prata ou do cobre.

Os materiais adequados que constituem a fonte para os dispositivos da presente invenção e que são dispositivos electrocrómicos, são conhecidos pelos especialistas na matéria.

Nesse caso, o segundo electrodo (o ânodo) afastado da camada de material electrocrómico pode ser, por exemplo, um metal correspondente que actue como fonte para os iões activadores.

Os iões activadores para a substância electrocrómica podem ser convenientemente catiões do sal ionizado no Electrólito Sólido.

Em consequência esses iões activadores podem ser, por exemplo, iões de um metal alcalino, em particular iões de lítio. Contudo, no caso de os iões activadores serem iões de um metal alcalino (e o Electrólito Sólido conter facultativa e convenientemente os mesmos catiões) é prejudicial fazer o segundo electrodo a partir do correspondente metal alcalino. Isto deve-se ao facto supostamente inconveniente originado pela conhecida reactividade do metal livre.

No entanto admite-se que seja possível nos dispositivos da presente invenção fazer convenientemente o segundo electrodo de uma fonte/carga adequada para a espécie activadora tal como um metal alcalino, por exemplo, o lítio, para proporcionar os iões necessários.

Sendo assim, e considerando por exemplo essa variante, o segundo electrodo pode adequadamente incorporar ou ser feito não só de prata ou cobre mas alternativamente pode conter um metal alcalino tal como o sólido ou o potássio ou preferencialmente o lítio.

Um determinado metal alcalino pode estar incorporado sob a forma de

- a) uma liga, por exemplo, uma liga de lítio e de alumínio (num dispositivo reflector) ou
- b) um contaminante num polímero potencialmente salificável ("condutor"), em particular um com um sistema electrónico

desarticulado expandido, por exemplo, poli(p-fenileno) ou poli-acetileno.

Esse material do segundo electrodo pode incorporar ou ser feito do elemento idêntico ao do catião de um metal alcalino do sal altamente ionizado no Electrólito Sólido.

No caso de as propriedades de transmissão do electrodo ou de qualquer das suas partes não serem importantes (tal como descrito antes) é possível adequadamente como materiais electródicos camadas de quaisquer dos materiais anteriores que sejam tão espessas que não transmitam r.e.m. (radiação electromagnética) nos comprimentos de onde de exploração (por exemplo, luz visível).

Os materiais electrocrómicos adequados para os dispositivos da presente invenção que são dispositivos electrocrómicos são conhecidos pelos especialistas na matéria.

Em particular dar-se-á preferência aos materiais que são activados por iões, especialmente no caso de os iões activadores poderem ser, por exemplo, iões de metais alcalinos.

O dispositivo pode ser feito geralmente recorrendo a uma técnica convencional de aplicação de camadas/revestimento.

Por exemplo, no caso de o dispositivo ser uma célula electroquímica com a forma de uma fita alongada, uma malha de cobre ou de níquel, é possível depositar (por exemplo, por evaporação) ou fazer aderir uma folha ou uma fita de revestimento a uma folha de um material termoplástico isolador.

Seguidamente, num dispositivo que seja uma célula electroquímica, é possível justapor o cátodo sobre essa folha.

Em alternativa e no caso particular dos cátodos muito finos:

- a) um precursor fluido do cátodo (uma solução ou uma dispersão das substâncias catódicas num veículo adequado, por exemplo, em acetonitrilo, ou
- b) no caso de um cátodo constituído por qualquer polímero orgânico, um precursor constituído por um precursor de polymerização do polímero)

pode ser

- i) aplicado ao produto com a forma de folha, por exemplo, utilizando um bisturi, seguindo-se qualquer inserção e/ou cura do solvente necessário, ou
- ii) forçados para o interior de uma folha de porosidade irregular que se distende conjuntamente com a folha de plástico revestida por metal anteriormente referida, seguindo-se segundo uma ordem qualquer a eventual inserção e/ou cura do solvente necessário, e a justaposição do produto suportado sobre a folha de termoplástico.

O electrólito Sólido pode ser depois justaposto ao cátodo ou tal como sucede num dispositivo que seja uma célula electroquímica, esse cátodo ou um precursor fluido do Electrólito Sólido pode ser

- i) aplicado ao cátodo e convertido no Electrólito Sólido, ou
- ii) forçado para o interior de uma folha de plástico porosa ou de outra substância orgânica, seguindo-se por uma ordem qualquer e eventual inserção e/ou cura do solvente necessário, e justaposição do produto suportado sobre o cátodo.

Finalmente é possível aplicar segundo uma ordem adequada fitas do ânodo foliar (por exemplo, de lítio), qualquer colector de corrente de cobre ou de níquel facultativamente sobre qualquer camada isoladora e ainda a própria camada isoladora.

Como é evidente a ordem de execução dos diversos passos pode ser invertida, conforme desejado.

As folhas isoladoras podem ser depois vedadas em torno das arestas e é possível proceder a uma encapsulação adicional.

O dispositivo condensador pode ser preparado por um processo análogo.

O conjunto celular ou condensador descrito antes é desejavelmente vedado no interior de um invólucro isolador. Esse tipo de invólucro é preferencialmente impermeável à humidade e ao ar, por exemplo, um invólucro de plástico.

Se o conjunto constituir uma variante preferencial feita com películas finas é possível montá-lo planificadamente ficando o conjunto entalado entre duas películas termoplásticas, por exemplo, de um poliéster ou de uma poliétersulfona.

As arestas das películas são vedadas a quente, facultativamente utilizando também uma cola, para encerrar o conjunto, o qual pode ainda ser encerrado num invólucro de plástico, por exemplo do tipo Viclan (ICI).

Também pode ser montado num substrato de um circuito convencional e colado ao substrato por uma cobertura termoplástica ou de um plástico termoestável.

A vertente capacitiva com uma grande área superficial de elevada capacidade ou idêntica vertente celular para uma corrente intensa obtem-se sob a forma de um rolo cilíndrico.

Em conformidade com esta vertente os componentes são fitas sobrepostas que constituem um rolo cilíndrico, sendo apenas necessária uma camada isoladora, ficando o conjunto entalado pelas faces radialmente interiores e exteriores das voltas adjacentes do isolador. Se desejado é possível cobrir as faces do rolo cilíndrico (para vedar o conjunto) com uma camada de um isolador idêntico.

Como é evidente todos os conjuntos dos diversos dispositivos anteriores podem ser feitos com folhas exteriores rígidas; essas folhas são depois facultativamente submetidas a laminação numa laminadora conforme adiante descrito em relação aos dispositivos electrocrómicos, permitindo vedar o conjunto muito bem.

O dispositivo electrocrómico pode ser feito por um processo análogo.

Sendo assim, no caso de o dispositivo electrocrómico se destinar a funcionar em modo transmissivo, reveste-se uma folha que seja transparente ou translúcida para os comprimentos de onda de exploração, por exemplo, uma placa de vidro ou uma película termoplástica com uma espessura compreendida entre 0.15 e 40 mm para utilização nos comprimentos de onda da luz visível,

sobre uma face com um material electródico condutor transparente, por exemplo, uma camada fina de óxido de indio-estanho. As correspondentes espessura e outras propriedades são tipicamente idênticas às anteriormente descritas.

Faz-se observar que é possível utilizar as mesmas camadas iniciais para fabricar um dispositivo que funcione em modo reflectivo para os comprimentos de onda da luz visível em que a reflexão se efectua através dessas camadas a partir do lado mais afastado do dispositivo, por exemplo, a partir do outro electrodo.

Em alternativa o dispositivo electrocrómico pode assumir a forma de um mostrador visível e reflector com reflexão a partir do lado do dispositivo mais próximo da camada electrocrómica.

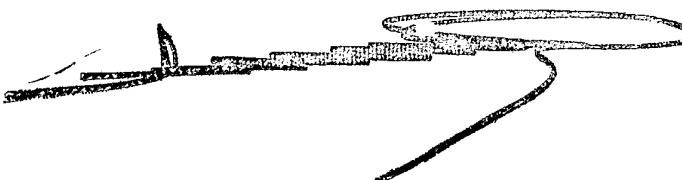
Neste caso, como ponto de partida, é possível justapor (por exemplo, por evaporação) ou prender uma lâmina de níquel reflectora, uma folha ou uma camada electródica a uma placa de vidro ou a um tecido termoplástico isolador.

Em qualquer desses tipos de dispositivo deposita-se depois uma camada fina de um material electrocrómico sobre a face da folha revestida com o material do electrodo.

Sendo assim, é possível depositar óxido de bronze ou um material electrocrómico afim derivado de um metal de transição num estado de oxidação superior, por exemplo, conforme descrito em GB-B 2081922, tipicamente por evaporação a uma velocidade controlada.

Em alternativa é possível aplicar esse óxido de bronze ou esse material electrocrómico afim ou um óxido de um metal de transição num estado de oxidação superior activável por electrões aspergindo (de modo opcionalmente reactivo), por exemplo, aspergindo por magnetrão respectivamente tungsténio ou níquel metálicos em presença de oxigénio.

Ao fabricar-se, por exemplo, um mostrador electrocrómico em conformidade com a presente invenção, o qual possua qualquer camada descontínua e/ou segmentada, serão eventualmente



necessárias várias fases de infusão mecânica adequada para conformar a camada durante a deposição dessa camada, conforme é evidente para os especialistas na matéria.

Deste modo é possível construir diversas configurações (por exemplo, um mostrador segmentado, utilizando infusões de metais para delinear qualquer electrodo e/ou material electrocrómico.

De modo idêntico é frequentemente conveniente infundir uma área da superfície do electrodo eficazmente para formar no produto uma aba do electrodo que se projecta par além da camada do material electrocrómico.

Liga-se convencionalmente um cabo condutor electródico, por exemplo, uma fita de cobre adesiva à camada do electrodo de quaisquer dos tipos anteriores sendo possível aplicá-la, por exemplo, às abas expostas referidas antes.

Na fase seguinte o Electrólito Sólido é depositado sobre a camada do material electrocrómico.

O Electrólito Sólido pode ser adicionado sob a forma de um componente discreto ao dispositivo da presente invenção ou pode ser preparado in situ sobre a camada do material electrocrómico.

No primeiro caso pode ser tipicamente moldado e facultativamente interligado numa folha ou numa película fina de Electrólito Sólido ou num seu precursor não interligado, ex situ, sendo essa folha ou película aplicada à camada electrocrómica.

Eventualmente será necessário um processamento adicional num dispositivo da presente invenção. Por exemplo, um precursor não interligado pode ser interligado in situ, tipicamente no dispositivo completamente fabricado.

Em alternativa o Electrólito Sólido é formado tipicamente (conforme adiante especificado) do modo seguinte:

- a) formação da matriz in situ
- b) incorporação do sal altamente ionizado na matriz ou num seu precursor, e

- c) introdução facultativa do líquido aprótico na matriz ou num seu precursor.

Os passos a) e b) e facultativamente o passo c) são executados preferencialmente segundo a ordem b) e facultativamente c) utilizando um precursor da matriz, executando-se depois o passo a).

Deste modo prepara-se tipicamente no primeiro passo b) e facultativamente no passo c) um precursor fluido do Electrólito Sólido compreendendo a matriz ou um seu precursor, o sal e qualquer líquido aprótico, conforme for adequado, com um agente reticulante e depois aplica-se ao produto anterior, por exemplo, utilizando uma espátula, seguindo-se no passo a) qualquer necessária remoção e/ou cura de um solvente, embora essa cura possa ser frequentemente efectuada, conforme também já anteriormente referido, no dispositivo completamente fabricado.

O precursor pode ser:

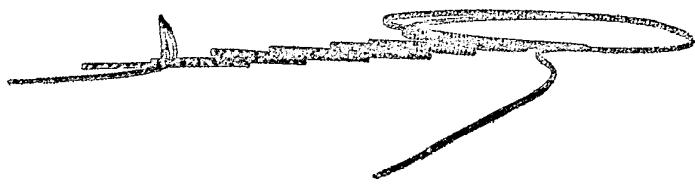
uma solução ou uma dispersão do Electrólito Sólido, por exemplo, em acetonitrilo;  
frequentemente um precursor constituído por um precursor reticulável do polímero do Electrólito Sólido; ou  
menos frequentemente um precursor de polimerização no polímero do Electrólito Sólido.

Em conformidade com uma opção menos habitual o passo c) é executado após os passos b) e a) segundo esta ordem.

Significa isto que no passo c) final o líquido aprótico é introduzido expondo o produto Electrólito Sólido (ou um precursor reticulável) in situ, sobre a camada do material electrocrómico, ao vapor do líquido.

No caso de o dispositivo conter uma fonte/carga iónica facultativa conforme descrito antes, coloca-se então uma camada desse material em contacto com a camada do Electrólito Sólido/precursor.

Frequentemente é mais conveniente efectuar este procedimento depositando uma camada fina de um material que constitua a fonte/carga sobre uma face interior de uma segunda fo-



lha exterior de um material transparente ou translúcido revestida por electrodo, a qual forma o segundo electrodo do dispositivo.

No caso de o material que constitui a fonte/carga ser um óxido de um metal de transição num estado de oxidação superior contaminado com espécies activadoras para o dispositivo, por exemplo, o pentóxido de vanádio contaminado com lítio, então esse óxido pode ser aplicado por aspersão (facultativamente reactiva), por exemplo, aspersão por magnetrão do vanádio metálico em presença de oxigénio. O óxido pode ser contaminado electroquimicamente, por exemplo, dispondo o electrodo e o cátodo num electrólito constituído por uma solução de um sal de lítio.

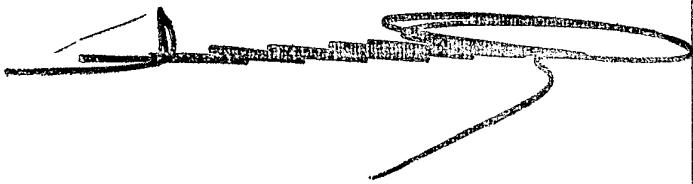
Também neste caso pode ser necessária a infusão mecânica adequada à conformação desejada da camada fonte/carga durante a deposição dessa camada, conforme é evidente para os especialistas na matéria.

Depois faz-se contactar o electrodo com um cabo condutor, colocando este último sobre o electrodo, conforme anteriormente descrito para o primeiro electrodo que suporta a camada do material electrocrómico, para formar um componente do electrodo.

Este componente é depois justaposto sobre a parte restante do dispositivo com o electrodo ou com o material que constitui a fonte/carga iónica facultativa no electrodo em contacto com o Electrólito Sólido/precursor.

Tipicamente, num dispositivo transmissor, a segunda folha ou camada electrodo será idêntica à primeira folha ou camada electrodo respectivamente, conforme descrito antes, e frequentemente não haverá nenhum material que constitua a fonte/carga.

- Em alternativa (menos habitual) aos métodos anteriores
- a) o material que constitui a fonte/carga (se estiver presente) pode ser depositado no Electrólito Sólido ou no seu precursor, e/ou
  - b) o segundo electrodo pode ser depositado no Electrólito Sólido



lido ou no seu precursor ou no material que constitui a fonte/carga se estiver presente, podendo ser aplicados para esse efeito quaisquer dos métodos referidos antes.

Como é evidente a ordem de todos os passos anteriormente indicados pode ser invertida.

Em conformidade com uma segunda variante repete-se o procedimento anterior até à deposição do Electrólito Sólido/camada precursora, altura em que se justapõe um Electrólito Sólido/camada precursora possuindo apenas metade da espessura final desejada.

De modo idêntico prepara-se uma segunda camada de vidro ou de plástico que suporta, por exemplo, a camada de óxido de índio e estanho da segunda camada do eléctrodo.

No caso de o dispositivo conter uma fonte/carga iônica opcional tal como descrito antes, justapõe-se uma camada desse material sobre a segunda camada do eléctrodo.

Depois justapõe-se uma segunda camada do Electrólito Sólido/precursor sobre o segundo eléctrodo ou sobre a camada do que constitui a fonte/carga, conforme adequado.

Repetindo, essa camada de Electrólito Sólido/precursor terá apenas metade da espessura final desejada do Electrólito Sólido/precursor no dispositivo da presente invenção.

As duas meias camadas de Electrólito Sólido/precursor são depois ligadas convenientemente face a face, facultativamente por laminação, para formarem um dispositivo transmissor em conformidade com a presente invenção.

Prepara-se um dispositivo reflector em que a reflexão ocorre no lado do dispositivo mais do que no material electrocrómico depositando, por técnicas genericamente descritas antes, camadas transparentes que são essencialmente idênticas às anteriormente descritas.

Todavia, o segundo electrodo e/ou a camada por trás dele serão obviamente diferentes.

Deste modo, num primeiro passo justapõe-se uma cama-

da que é reflectora para os comprimentos de onda de exploração; esta camada pode formar o segundo electodo e facultativamente a fonte/carga para activar os iões de metais para o material electrocrómico.

No caso de um dispositivo que funcione nos comprimentos de onda da luz visível, este electodo reflector pode ser, por exemplo, uma chapa de níquel ou uma chapa ou uma folha de alumínio polido.

Nesse mesmo caso, o electodo pode funcionar como fonte/carga de iões activadores.

Sendo assim pode ser, por exemplo, alumínio polido contendo lítio dissolvido conforme descrito antes, ou uma chapa de lítio polida. Como é evidente torna-se necessário montar o dispositivo numa atmosfera inerte seca para conservar a reflectância do designado último segundo electodo.

Depois é possível aplicar sequencialmente um colector de corrente facultativo e qualquer camada isoladora final.

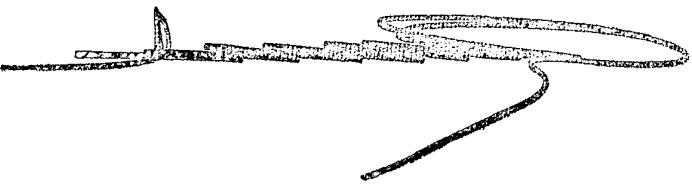
Mais uma vez se afirma que a ordem desses passos pode ser invertida se desejado, por exemplo, numa variante do dispositivo segundo a qual o suporte para o segundo electodo (sobre o qual é construído todo o dispositivo) é um substrato de cerâmica.

Esse tipo de substrato pode destinar-se a um circuito eléctrico do qual faça parte o dispositivo da presente invenção.

A camada transparente final em conformidade com esta variante pode ser convenientemente uma camada de encapsulação de silica transparente, convenientemente aderente ao substrato.

Todos os componentes do dispositivo referidos antes com folhas exteriores rígidos são facultativamente submetidos depois a laminação numa guia para laminação conforme adiante descrito.

Em conformidade com uma variante do processo de montagem o corpo do dispositivo antes da laminação é constituído por um precursor não reticulado do Electrólito Sólido contendo



- facultativamente também um iniciador/agente reticulante, cuja cura se efectua na guia de lamação.

Finalmente, em todas as configurações anteriores efec tua-se a vedação do contorno periférico utilizando por exemplo uma resina epoxi ou uma cola que funda ao ser aquecida ou um produto termoplástico sobre vidro ou cerâmica.

Deste modo, em conformidade com outro dos seus aspectos, a presente invenção proporciona um processo para a prepara ção de um dispositivo caracterizado pelo facto de, segundo uma ordem qualquer

- a) se revestir um material electrocrómico susceptível de ser activado por iões existentes sobre um primeiro electodo sob a forma de película fina num primeiro suporte com o electrólito sólido da reivindicação 1 ou com um seu precursor,
- b) se revestir uma fonte de iões activadores sobre um segundo electodo sob a forma de película fina num segundo suporte,
- c) se fazer contactar o electrólito sólido com o material que constitui a fonte,
- d) laminar numa guia conjuntamente todos os componentes ante riores, e
- e) se converter facultativamente em electrólito sólido qual quer precursor.

O dispositivo que constitui a guia de lamação está representado na Figura 5 e é descrito pormenorizadamente mais adiante.

Esse dispositivo é constituído por duas folhas rígi das, por exemplo, de vidro e/ou plástico revestidas com outros precursores/componentes internos do dispositivo pretendido da presente invenção, as quais podem ser mantidas a uma distância controlável e afastadas dos precursores/componentes internos em contacto, e laminadas sob pressão no vácuo.

Esta variante apresenta as vantagens seguintes

1. Os interfaces no precursor do dispositivo são mantidos afastados enquanto se aplica o vácuo. Isto garante que nenhuma ar fica retido e que o Electrólito Sólido não é que-

- brado no processo de laminação.
2. Os substratos da folha exterior são mantidos em conformidade com uma conformação desejada, por exemplo, planar ou encurvada, pelo dispositivo que forma a guia de laminação.
  3. A espessura das películas laminadas resultantes pode ser controlada seleccionando as dimensões do dispositivo e se necessário inserindo cunhas de ajustamento.
  4. Apenas é necessário revestir uma folha exterior antes da laminação.
  5. O dispositivo que constitui a guia de laminação pode estar dotado com elementos de aquecimento eléctrico evitando-se desta forma a necessidade de aquecer o conjunto com uma fonte externa (por exemplo, utilizando uma estufa).

Existe um método alternativo bastante útil em que as camadas do substrato mais exteriores são relativamente rígidas e separadas por uma vedação periférica (por exemplo, uma janela).

Em conformidade com este método alternativo, utiliza-se um precursor fluido do Electrólito Sólido constituído por um precursor de polimerização do polímero do Electrólito Sólido (sem solvente) o qual pode ser moldado e polimerizado e/ou reticulado no interior do Electrólito Sólido in situ no dispositivo, por exemplo, sob a forma de uma folha ou de uma película fina.

Em conformidade com esse processo efectua-se a montagem de todo o dispositivo sem a camada de Electrólito Sólido/precursor, de uma forma geral conforme descrito antes e tipicamente deixando um espaço entre uma camada electrocrómica e um electrodo não contíguo e/ou o material facultativo que constitui a fonte/carga.

O precursor fluido é depois injectado nesse espaço, tipicamente através de um canal temporário ou irreversivelmente vedado com dimensões adequadas à viscosidade do fluido numa vedação periférica termoplástica.

Seguidamente realiza-se qualquer polimerização e/ou reticulação necessárias.

A vedação periférica pode ser reforçada por outra vedação adicional ou substituída por uma vedação alternativa.

Esta variante possui as vantagens de não necessitar de se proceder à remoção do solvente, de não necessitar de um compartimento seco ou limpo, não exigir o manuseamento da película ou qualquer outro processo de laminação.

De uma forma geral esses dispositivos exigem que o seu fabrico seja efectuado com bastante cuidado para se conseguir produtos com boas características.

As células da presente invenção permitem atingir densidades de corrente superiores a  $0.5 \text{ A/m}^2$ , por exemplo, da ordem de  $1 \text{ A/m}^2$  e eventualmente mais elevadas. As tensões típicas estão situadas no intervalo entre 2.5 e 4 V. Eventualmente é possível conseguir densidades de energia superiores a 150 Wh/kg.

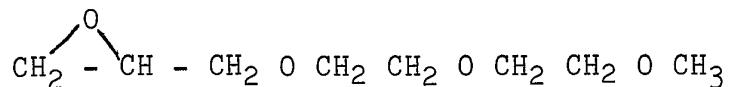
Nos exemplos adiante descritos ilustra-se a presente invenção, incluindo a preparação e as propriedades dos precursores da matriz não reticulada do Electrólito Sólido e ainda qualquer processo de reticulação do precursor para formar o Electrólito Sólido.

A preparação e as propriedades dos precursores da matriz para o Electrólito Sólido encontram-se ilustradas nas descrições seguintes:

#### Descrição 1

Preparação de um precursor da matriz de óxido de etileno (OE)/éter metil-digol-glicidílico (EMDG)/éter alil-glicidílico (EAG) (Termopolímero não Reticulado) (D1)

O éter metil-digol-glicidílico possui a fórmula



Preparou-se um catalisador em conformidade com a técnica de "E J Vandenberg, Journal of Polymer Science Part A-1 Vol 7 Páginas 525-567 (1969)" conforme se descreve a seguir.

Todos os passos foram realizados em atmosfera de azoto inerte.

Preparou-se uma solução de Et<sub>3</sub>Al a 25% (o símbolo Et significa etilo) em heptano e diluiu-se com éter dietílico seco até à concentração de 0.5 moles por litro, arrefeceu-se para a temperatura de 0°C e adicionou-se água (0.5 mole/mole Et<sub>3</sub>Al) gota a gota, sob agitação durante 15 minutos. Depois adicionou-se gota a gota acetil-acetona (0.5 mole/mole Et<sub>3</sub>Al) sob agitação à temperatura de 0°C. Manteve-se a agitação à temperatura de 0°C durante 15 minutos; depois agitou-se durante a noite à temperatura ambiente.

Numa autoclave de aço inoxidável com a capacidade de 400 ml purificada com azoto carregou-se e agitou-se os materiais seguintes: EMDG (19 ml), EAG (4 ml) e tolueno (200 ml).

Depois adicionou-se o catalisador quantidade anteriormente preparado (18 ml) e óxido de etileno (10 ml, no estado líquido) enquanto se mantinha a agitação homogeneizante e se aumentava a temperatura para 110°C, durante 2 horas.

Verteu-se a solução polimérica viscosa quente produzida num vaso de 1 litro contendo 5 ml de metanol para desactivar o catalisador.

A autoclave foi submetida a duas lavagens a quente com um total de 500 ml de tolueno. Misturou-se os produtos de lavagem com a solução polimérica e misturou-se muito bem.

Submeteu-se a solução polimérica a evaporação rotativa até se obter um volume de 300 ml e moldou-se num tabuleiro de poliéster num exautor de vapores. A solução de moldagem ficou em repouso durante a noite para permitir a evaporação do solvente.

Finalmente secou-se o termopolímero obtido (D.1) numa estufa de vácuo à temperatura de 80°C durante a noite para proporcionar 18.4 g de um produto viscoso com o aspecto de borra-chá.

Mediu-se o peso molecular do produto por cromatografia de impregnação em gel utilizando como solvente uma solução de brometo de lítio em dimetil-formamida. PM = 380 000.

Recorreu-se à análise de RMN a 100 MHz para medir as quantidades relativas dos três monómeros incorporados no termopolímero final, verificando-se os valores seguintes:

77.9 % (molar) de OE  
17.5 % (molar) de EMDG  
4.6 % (molar) de EAG

#### Exemplo 1

##### 1) Incorporação do Sal no Precursor da Matriz (Polímero Não Reticulado); Medição da Condutividade da Película Não Reticulada

Dissolveu-se 1 g do termopolímero (D1) em 25 ml de acetonitrilo seco sob agitação em atmosfera de azoto.

Adicionou-se à solução triflato de lítio ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ) de modo a obter-se a proporção de 16:1 entre os átomos de oxigénio e os iões de lítio presentes no polímero.

Moldou-se a solução num molde constituído por vidro/poli-tetra-fluoro-etileno e deixou-se evaporar o solvente lentamente sob uma corrente de azoto.

Secou-se a película com uma espessura de 200  $\mu\text{m}$  à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  no vácuo durante 4 horas para remoção de quaisquer vestígios de água ou de solvente.

Mediu-se a condutividade iônica da película num intervalo amplo de temperaturas recorrendo a técnicas normalizadas por determinação da impedância em CA (corrente alternada).

$$\text{Condutividade a } 20^\circ\text{C} = 2 \times 10^{-5} \text{ mho.cm}^{-1}$$

##### ii) Incorporação do Sal no Precursor da Matriz (Polímero Não Reticulado); Formação da Matriz por Reticulação do Precursor

a) Dissolveu-se 1 g do termopolímero (D1) em 25 ml de acetonitrilo sob agitação e adicionou-se-lhe triflato de lítio de modo a obter-se uma proporção de 16:1 entre os átomos de oxigénio e os iões de lítio.

Adicionou-se 1.0% (em peso) de peróxido de benzoílo seco à solução a qual foi moldada conforme descrito antes numa película com a espessura de 200 µm sobre um suporte de poli-te tra-fluoro-etileno, sob uma corrente de azoto.

A película foi ligeiramente reticulada por aquecimento em estufa no vácuo à temperatura de 110°C durante 30 minutos.

$$\text{Condutividade a } 20^\circ\text{C} = 3.5 \times 10^{-6} \text{ mho.cm}^{-1}$$

b) Preparou-se uma solução de termopolímero (D1) em acetoni trilo (10% p/p), de triflato de lítio (22% p/p) e de peróxido de benzoílo (2% p/p), e moldou-se sob a forma de uma película e procedeu-se à cura dessa película conforme descrito no passo a) anterior tendo-se obtido uma película com a espessura de 50 µm.

iii) Introdução do Líquido na Matriz; Adição de Líquido Aprótico Polar

Como líquido polar aprótico utilizou-se as seguintes soluções 1 M de perclorato de lítio:

carbonato de propileno (CP),

1:1 de carbonato de propileno/carbonato de etileno (CE),

éter tetra-etileno-glicol-dimetoxi (ETEGDM)

3:7 de carbonato de propileno/dimetoxi-etano (DME).

Depositou-se o líquido polar aprótico no fundo de um vaso de Kilner e adicionou-se-lhe um crivo molecular. Colocou -se nesse líquido durante várias horas, de um modo geral durante mais de 16 horas à temperatura ambiente para se conseguir o equilíbrio) a película seca reticulada obtida na alínea iii) do passo a) anterior (cerca de 39 cm<sup>2</sup> sobre um suporte de poli-te tra-fluoro-etileno.

Em todos os casos a película polimérica absorveu uma proporção do líquido e expandiu-se bastante, puxando-se depois a película expandida para a remover do suporte. Eliminou-se o líquido em excesso, estendeu-se a película sobre um leito de papel absorvente e manteve-se estendida utilizando pinças.

Os Electrólitos Sólidos (E1.1) a (E1.4) foram produzidos por este processo. Todos esses electrólitos se encontram enumerados no Quadro adiante indicado.

Procedeu-se ao corte de peças de uma película com um escalpelo e procedeu-se à sua colocação entre colectores de corrente de um suporte celular para determinação da sua condutividade em conformidade com o Exemplo 9. Efectuou-se a pesagem da parte restante da película para se determinar o influxo de líquido por acréscimo percentual do peso. Todos os resultados obtidos se encontram enumerados no Quadro adiante representado.

Repetiu-se o procedimento utilizando soluções 1 M de perclorato de lítio nos líquidos adiante discriminados para se produzir os seguintes Electrólitos Sólidos:

Sulfolano (E1.5)

Carbonato de metil-digol (E1.6)

N-metil-pirrolidona (E1.7)

A película reticulada seca obtida na alínea ii) do passo b) anterior foi tratada de modo idêntico com CP até se obter um acréscimo de 350% em peso para proporcionar o Electrólito Sólido (E1.8).

Todas estas películas de Electrólito Sólido são auto-suportadas, manuseáveis com facilidade e adequadamente estáveis sob o ponto de vista das dimensões.

Essas películas são mantidas num estado seco antes de serem utilizadas num dispositivo.

#### Descrição 2 e Exemplo 2

Incorporação em Recipiente Único do Sal e do Líquido no Precursor da Matriz (Polímero Não Reticulado); Formação da Matriz por Reticulação do Precursor

Dissolveu-se 1 g do termopolímero (D1) em 25 ml de acetonitrilo sob agitação e adicionou-se-lhe triflato de lítio para se obter uma proporção de 16:1 entre os átomos de oxigénio e os iões de lítio.

Adicionou-se à solução peróxido de benzoílo seco (0.01 g) e carbonato de propileno (1 g) e depois moldou-se essa solução conforme descrito antes para proporcionar uma película com a espessura de 200  $\mu\text{m}$  sobre um suporte de poli-tetra-fluoro-etileno sob uma corrente de azoto.

A película foi ligeiramente reticulada sob aquecimento em recipiente vedado à temperatura de 110°C durante 45 minutos para proporcionar o Electrólito Sólido (E2.1). Essa película apresentou-se elástica e facilmente manuseável.

$$\text{Condutividade a } 20^\circ\text{C} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ mho.cm}^{-1}$$

Utilizou-se também os líquidos apróticos polares adiante indicados em vez de 1 g de carbonato de propileno para proporcionar os Electrólitos Sólidos enumerados entre parênteses:

1:1 de carbonato de propileno/carbonato de etileno (CE) (E2.2)

éter tetra-etileno-glicol-dimetoxi (ETEGDM) (E2.3)

3:7 de carbonato de propileno/DME (E2.4)

#### Descrição 3 e Exemplo 3

Suprimidos

#### Descrição 4 e Exemplo 4

Incorporação num Só Recipiente de Sal e de Líquido no Precursor da Matriz (Polímero Não Reticulado); Formação da Matriz por Reticulação do Precursor

Em atmosfera seca preparou-se uma mistura com os seguintes componentes secos:

polímero (D.1) (6% em peso), acetonitrilo (49% em peso), carbonato de propileno (42% em peso) e perchlorato de lítio (3% em peso).

A cada uma de 3 aliquotas desta solução (A, B e C) adicionou-se peróxido de benzoílo (2% em peso em relação ao polímero total) em acetonitrilo seco.

Adicionou-se mais dimetacrilato de poli(etileno-gli-

col) 200 à solução B e adicionou-se diacrilato de trietileno-glicol à solução C, em qualquer dos casos na proporção de 5% em peso em relação ao polímero total.

Moldou-se aliquotas de 2 ml de cada uma dessas três soluções conforme descrito antes para proporcionar películas no interior de anéis de vidro com um diâmetro interno de 35 ml sob um suporte de poli-tetra-fluoro-etileno, sob uma corrente de azoto.

Cada uma dessas películas foi ligeiramente reticulada por aquecimento em recipiente vedado à temperatura de 100°C durante 45 minutos, sem perda significativa de carbonato de propileno, para proporcionar os Electrólitos Sólidos (E4.1) a (E4.3), respectivamente.

As películas assim formadas apresentaram-se com uma espessura compreendida entre 300 e 700 micra, com excelentes propriedades mecânicas (isto é, elásticas e resistentes ao corte). As condutividades dos produtos (E4.1) a (E4.3) medidas em ambiente seco encontram-se indicadas no Quadro.

#### Exemplo 5

##### Introdução do Líquido numa Matriz Pré-formada

Imergiu-se a película do produto (E4.2) do Exemplo 4 numa solução 1 M de perclorato de lítio em carbonato de propileno durante vários dias.

A película aumentou de volume cerca de 18 vezes em relação ao seu volume original (conforme determinado por medição directa). Eliminou-se o líquido em excesso e estendeu-se a película (E5.1) sobre um leito de papel absorvente.

Depois aqueceu-se a película à temperatura de 120°C sob pressão reduzida durante 18 horas e pesou-se para se determinar a perda de líquido em percentagem da diminuição em peso, verificando-se um teor em líquido correspondente a 99% em peso.

Repetiu-se este procedimento utilizando soluções 1 M de perclorato de lítio nos líquidos adiante indicados para pro-

porcionar os seguintes Electrólitos Sólidos:

- |   |        |
|---|--------|
| 1:1 de carbonato de propileno/carbonato de etileno (CE) | (E5.2) |
| éter tetra-etileno-glicol-dimetoxi (ETEGDM)             | (E5.3) |
| Sulfolano   | (E5.4) |
| Carbonato de metil-digol                                | (E5.5) |
| N-metil-pirrolidona                                     | (E5.6) |

As películas são mantidas em ambiente seco antes da sua utilização num dispositivo.

#### Exemplo 6

A uma solução do polímero (D.1) (20% em peso) em acetonitrilo (80% em peso), em atmosfera seca, adicionou-se uma solução concentrada de perclorato de lítio (22% em peso em relação ao polímero total) e de peróxido de benzoílo (2% em peso em relação ao polímero total).

Submeteu-se a mistura à evaporação rotativa (com alguma perda de acetonitrilo) para proporcionar uma solução viscosa homogénea.

A segunda de 3 aliquotas desta solução (A, B e C), isto é, à solução B adicionou-se de modo idêntico dimetacrilato de poli(etileno-glicol) 200 e à solução C adicionou-se diacrilato de trietileno-glicol, em qualquer dos casos na proporção de 5% em peso em relação ao polímero total.

Estas três soluções foram moldadas em películas sobre folhas de formato A4 de um suporte poli-tetra-fluoro-etileno utilizando uma espátula até se obter uma espessura de revestimento a húmido correspondente a 1 mm. Procedeu-se à secagem das películas sob uma corrente de azoto seco.

Cada película foi ligeiramente reticulada por aquecimento num recipiente vadado à temperatura de 120°C durante 60 minutos no vácuo, com perda significativa de acetonitrilo.

Efectuou-se a imersão de porções de 20 mm<sup>2</sup> retiradas das películas numa solução 1 M de perclorato de lítio e depois manuseou-se adequadamente e determinou-se a sua condutividade

conforme descrito no Exemplo 9.

Esses Electrólitos Sólidos estão identificados pelas referências (E6.1) a (E6.3)

Exemplo 7

Preparação do Electrólito Sólido Suportado por Reticulação de um Precursor in Situ

Procedeu-se à preparação de três soluções poliméricas A, B e C conforme descrito no Exemplo 2 com a excepção de se ter removido o acetonitrilo solvente sob pressão reduzida antes da adição das espécies diacrílicas às soluções B e C, de modo a proporcionar soluções contendo carbonato de propileno e o polímero numa proporção em peso correspondente a 7:1.

Colocou-se separadamente 30 ml de cada uma das soluções A, B e C na parte superior de um círculo com 35 mm de diâmetro de um separador de baterias Whatman o qual estava por sua vez colocado sobre uma grelha de papel filtrante de um filtro de pressão "Millipore".

Aplicou-se uma pressão  $3.45 \times 10^4$  Pa para forçar a mistura através do separador até começar a surgir pelo fundo do filtro.

Removeu-se cada um dos separadores impregnados e colocou-se sobre uma folha de suporte com a espessura de 125 milímetros constituída por poli-tetra-fluoro-etileno e depois aqueceu-se num recipiente vedado à temperatura de  $110^\circ\text{C}$  durante 45 minutos para reticular o polímero.

Os Electrólitos Sólidos suportados obtidos (E7.1) a (E7.3) (cuja condutividade foi determinada conforme descrito no Exemplo 9) apresentaram-se mecanicamente estáveis e fáceis de manusear.

### Descrição 8 e Exemplo 8

Incorporação num Só Recipiente do Sal, Carga de Enchimento e Líquido no Precursor da Matriz (Polímero Não Reticulado); Formação da Matriz Carregada por Reticulação do Precursor

Procedeu-se à preparação de três soluções poliméricas A, B e C conforme descrito no Exemplo 5 com a exceção de se ter misturado homogeneamente em cada solução sílica vaporizada (Aerosil 130, Degussa; 6% em peso relativamente ao peso total de polímero e de carbonato de propileno combinados).

Procedeu-se à moldagem de aliquotas de 2 ml de cada uma dessas três soluções conforme descrito no Exemplo 5 em anéis de vidro com um diâmetro interno de 35 mm sobre um suporte de poli-tetra-fluoro-etileno sob uma atmosfera de azoto e efetuou-se a cura para proporcionar películas conforme descrito no Exemplo 5.

Determinou-se a sua condutividade conforme descrito no Exemplo 9. Esses Electrólitos Sólidos obtidos são identificados pelas referências (E8.1) a (E8.3).

### Exemplo 9

#### Medição da Condutividade do Electrólito Sólido

Mediu-se a condutividade iônica das películas de Electrólitos Sólidos anteriores recorrendo a técnicas normalizadas de impedância em CA recorrendo a um analisador da resposta em frequência "Solartron 1250".

Os resultados estão indicados no Quadro seguinte no qual as condutividades correspondem à temperatura de 23°C salvo quando diferentemente especificado pelos valores de temperatura indicados entre parenteses.

QuADRO

Electrólito Sólido	% de líquido em relação ao peso de (Líquido + Polímero)	Condutividade mho.cm <sup>-1</sup> x 10 <sup>4</sup>
(E1.1)	88	40 3 (-30)
(E1.2)	89	44 5 (-30)
(E1.3)	83	24 3 (-30)
(E1.4)	83	16 1 (-30)
(E3.1)	88	36
(E3.2)	88	34
(E3.3)	88	35
(E6.1)	87	70
(E6.2)	75	20
(E6.3)	75	20

Exemplo 10

Preparação de um Cátodo Compósito (C1) Contendo o Electrólito Sólido

Preparou-se uma solução em conformidade com o descrito no Exemplo 1, alínea ii) do passo b) anterior mas contendo para além do termopolímero (D1) e dos restantes componentes uma quantidade de 9.5 g de uma mistura sob a forma de dispersão constituída por MnO<sub>2</sub> em pó (45% p/p) e negro de carvão em pó (5% p/p) a qual foi submetida a moldagem e cura conforme descrito no Exemplo 1, alínea ii) do passo b) para proporcionar uma película catódica (C1) com a espessura de 60 µm.

Exemplo 11

Preparação de um Cátodo Compósito (C2) Contendo o Electrólito Sólido

Preparou-se uma massa num moinho micronizador durante 30 minutos o qual continha carbonato de propileno (60.5% em peso), o polímero (D1) (8.5% em peso), perclorato de lítio (4% em



peso), diacrilato de trietileno-glicol (0.9% em peso),  $MnO_2$  em pó (19.7% em peso), fibras de carbono (0.8% em peso) e negro de carvão em pó (5.6% em peso).

Efectuou-se a moldagem e a cura conforme descrito no Exemplo 4 para proporcionar uma película com a espessura de 500  $\mu m$ .

#### Exemplo 12

##### Preparação de um Corpo Celular Contendo o Electrólito Sólido

Construiu-se um dispositivo eléctrico tal como uma célula electroquímica, sob uma atmosfera de argon, depositando uma película do Electrólito Sólido (E4.1) preparado conforme descrito no Exemplo 4, sobre uma película co-extensiva de um material catódico (C2).

Sobre a superfície superior do Electrólito Sólido colocou-se uma lâmina delgada de lítio com a espessura de 250 micra e co-extensiva.

Toda esta estrutura polarizada foi adequadamente colocada num suporte celular forçado por uma mola para proporcionar um dispositivo semi-condutor.

Este dispositivo continha aproximadamente 70% em peso de carbonato de propileno e exibiu uma tensão em vazio correspondente a 3.52 V e uma densidade de energia correspondente a 210 W.hr. $1^{-1}$ .

#### Exemplo 13

##### Corpo Celular Contendo o Electrólito Sólido

Descreve-se seguidamente o corpo de um dispositivo (o qual é uma célula electroquímica) em conformidade com a presente invenção tomando como referência os desenhos anexos (não estão à escala) nos quais:

- A Figura 1 representa um alçado lateral do corpo celular.

A Figura 2 representa um corte longitudinal do corpo celular visto segundo a linha AA nas Figuras 1 e 3.

A Figura 3 representa uma secção transversal do corpo celular visto segundo a linha BB na Figura 1.

A película 1 do Electrólito Sólido (E1.10) preparado conforme descrito no Exemplo 1 (ii) (b) está entalada entre uma camada 2 coterminal da película catódica C1 (Exemplo 10) e um ânodo 3 coterminal constituído por uma lâmina delgada de lítio com uma espessura de 50  $\mu\text{m}$ , reagindo elasticamente nesta estrutura (a camada, a película e a lâmina delgada estão mutuamente em exacta correspondência) para proporcionar uma célula 4 com uma área plana de 600  $\text{mm}^2$ .

A célula 4 é vedada a quente entre duas folhas 5 de poliéster (Melinex; ICI), estando cada uma delas revestida, sobre a face polarizada em contacto eléctrico com o ânodo ou com o cátodo da célula, com um revestimento de níquel 6 (a espessura do níquel é de 100  $\mu\text{m}$  e a espessura da película de plástico é de 120  $\mu\text{m}$ ).

O níquel actua como colector de corrente proveniente do ânodo ou do cátodo, respectivamente.

As folhas 5 possuem as mesmas dimensões planares embora sejam superiores às da célula 4 no plano e estão vedadas em torno da célula 4 estando apenas as suas arestas alongadas em exacta correspondência para formar as extremidades de suporte 7 com as faces metálicas 8.

A vedação é efectuada em torno das arestas da célula 4 com uma camada 9 de um aglutinante.

A célula vedada (com exclusão da maior parte das peças de suporte 7) é revestida com uma camada 10 de um polímero que constitui uma barreira impermeável ao ar e à água (Viclan, ICI).

As peças de suporte 7 salientes são utilizadas para as ligações externas da célula e se desejado podem ser dotadas de terminais adequados.

O corpo celular resultante possui uma espessura infe-

rior a 1 mm.

#### Descrição 14 (i)

##### Preparação do Sistema Catalisador Constituído por dietil-zinco/glicerol

Preparou-se este catalisador em conformidade com a técnica descrita por Hercules Powder Co. (Patente Inglesa nº 927 817.

Preparou-se uma solução de 25% (p/p) de  $\text{Et}_2\text{Zn}$  (Et = etilo) em heptano à temperatura de 0°C e diluiu-se com éter dietílico seco até se obter uma concentração 0.5 molar. Manteve-se a solução resultante à temperatura de 0°C e adicionou-se gota a gota glicerol (0.53 mole/mole  $\text{Et}_2\text{Zn}$ ), sob agitação durante 30 minutos.

Manteve-se ainda sob agitação à temperatura de 0°C durante mais 30 minutos. O catalisador obtido, constituído por um fino precipitado branco num sobreanadante límpido, foi ainda agitado durante a noite à temperatura ambiente.

Este catalisador foi utilizado na Descrição 14, alíneas (iv) e (v).

#### Descrição 14 (ii)

##### Preparação do Sistema Catalisador Constituído por uma Mistura de dietil-zinco e poliol

Preparou-se uma solução a 25% (p/p) de  $\text{Et}_2\text{Zn}$  (Et = etilo) em heptano à temperatura de 0°C e diluiu-se com éter dietílico seco até se obter a concentração de 0.53 molar.

Durante 1 hora adicionou-se lentamente glicerol (10.021 mole; 0.45 mole/mole de  $\text{Et}_2\text{Zn}$ ) mantendo-se sob agitação e à temperatura de 0°C. Depois adicionou-se propano-1,3-diol (10.0044 mole; 0.1 mole/mole de  $\text{Et}_2\text{Zn}$ ; total de 0.55 mole/mole de poliol/ $\text{Et}_2\text{Zn}$ ) durante 15 minutos sob agitação à temperatura de 0°C.

O catalisador obtido apresentou-se com o aspecto de um fino precipitado branco num sobrenadante límpido e depois agitou-se durante a noite à temperatura ambiente. Esse catalisador foi utilizado na Descrição 14 (vi).

Descrição 14 (iii)

Preparação do Sistema Catalisador Constituido por dietil-zinco/poliol/misto

Preparou-se uma solução a 25% (p/p) de  $\text{Et}_2\text{Zn}$  ( $\text{Et} =$  - etilo) em heptano à temperatura de  $0^\circ\text{C}$ , diluiu-se com tetra-hidrofuranô seco e concentrou-se até ao valor de 0.51 molar.

Durante 1 hora e lentamente adicionou-se glicerol (0.021 mole; 0.47 mole/mole de  $\text{Et}_2\text{Zn}$ ) sob agitação vigorosa. Gradualmente a mistura assumiu o aspecto de um gel tornando-se difícil agitá-la.

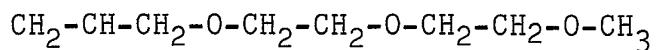
Manteve-se à temperatura de  $0^\circ\text{C}$  enquanto se adicionava lentamente propano-1,3-diol (0.0044 mole; 0.1 mole/mole de  $\text{Et}_2\text{Zn}$ ; total de 0.57 mole/mole de poliol/ $\text{Et}_2\text{Zn}$ ). Esta adição originou um espessamento do gel o qual foi deixado em repouso durante a noite.

Utilizou-se este catalisador na Descrição 14 (vii).

Descrição 14 (iv)

Preparação e Utilização de um Precursor da Matriz Constituído por Óxido de Etileno (OE)/Eter Metil-Digol-Glicidílico (EMDG)/Eter Alil-Glicidílico (EAG) (Termopolímero Não Reticulado) (Derramado em OE)

O éter metil-digol-glicidílico possui a fórmula



Introduziu-se numa **autoclave** de aço inoxidável com a capacidade de 2 litros e purificada com azoto, sob agitação: EMDG 50 ml, EAG 4 ml, tolueno 400 ml, catalisador de  $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{gli-}$

- cerol (30 ml; a partir da Descrição 14 (ii)).

Aqueceu-se o reactor à temperatura de 60°C. Adicionou-se óxido de etileno (15 ml, em atmosfera de azoto e sob pressão) com agitação contínua e aumentou-se a temperatura do reactor rapidamente para 100°C. Decorridas 1 hora e 2 horas, respectivamente, adicionou-se 15 ml e 14 ml de óxido de etileno até ao volume total de 44 ml).

A reacção terminou decorridas 2 horas à temperatura de 100°C (tendo durado um total de 4 horas).

Arrefeceu-se a solução polimérica e desgasificou-se e adicionou-se uma solução de 25 ml de água em acetona (33% v/v) ao catalisador desactivado. Lavou-se a autoclave com 500 ml de tolueno quente.

Preparou-se uma massa dos produtos de lavagem com a solução polimérica e misturou-se homogeneamente. Filtrou-se a solução polimérica quente através de um filtro de polipropileno de 10 micra.

Removeu-se o tolueno da solução polimérica num evaporador rotativo e aqueceu-se o polímero à temperatura de 80°C no vácuo ( $5 \times 10^{-2}$  mbar) durante a noite para remoção do monómero que não reagiu proporcionando 73 g (77%) de produto seco.

Mediu-se o peso molecular do polímero por cromatografia de impregnação em gel utilizando água como solvente obtendo-se o valor de PM = 500 000.

Recorreu-se à RMN a 100 MHz para medir a incorporação do monómero no termopolímero final verificando-se os valores seguintes:

68.2% (molar) de OE

29.9% (molar) de EMDG

29% (molar de EAG)

Dissolveu-se o polímero resultante em formato de metilo sob agitação e fez-se passar através de um filtro de polipropileno de 5 micra em atmosfera de azoto seco a uma pressão superior à pressão ambiente.

Removeu-se o formato por evaporação rotativa e secou-

-se novamente o polímero sob aquecimento à temperatura de 80°C e no vácuo ( $5 \times 10^{-2}$  mbar) durante 4 horas para proporcionar um produto incolor.

Aqueceu-se uma pequena porção desse produto no vácuo à temperatura de 120°C durante uma semana não tendo sido observada qualquer degradação visível da cor.

Este produto foi utilizado no Exemplo 14.

#### Descrição 14 (v)

##### Preparação e Utilização de um Precursor da Matriz Constituído por Óxido de Etileno (OE)/Eter Metil-Digol-Glicidílico (EMDG)/Eter Alil-Glicidílico (EAG) (Termopolímero Não Reticulado)

Introduziu-se numa autoclave de ácido inoxidável com a capacidade de 2 litros purificada com azoto e sob agitação, os materiais seguintes: EMDG (40 ml), EAG (5 ml), tolueno (400 ml), catalisador de  $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{glicerol}$  (40 ml; da Descrição 14 (i)).

Depois adicionou-se o óxido de etileno (44 ml, no estado líquido) enquanto se mantinha sob agitação e aumentou-se a temperatura para 100°C. Deixou-se a reacção evoluir durante 3 horas e 40 minutos.

Arrefeceu-se e desgasificou-se a solução polimérica e adicionou-se-lhe 25 ml de metanol para desactivar o catalisador.

O processamento da mistura de reacção foi efectuado conforme descrito na Descrição 14 (ii) (b); obteve-se uma quantidade de 82.6 g (97.3%) de produto.

Mediu-se o peso molecular do copolímero por impregnação em gel utilizando água como solvente, determinando-se o valor  $\text{PM} = 750\ 000$ .

Recorreu-se à RMN a 100 MHz para se medir a incorporação de monómeros no termopolímero final, verificando-se os valores seguintes:

- 78.8% (molar) de OE
- 18.6% (molar) de EMDG

2.6% (molar) de EAG

Descrição 14 (vi)

Preparação e Utilização de um Precursor da Matriz Constituído por Óxido de Etileno (OE)/Eter Metil-Digol-Glicidílico (EMDG)//Éter Alil-Glicidílico (EAG) (Termopolímero Não Reticulado)

Introduziu-se numa autoclave de ácido inoxidável com a capacidade de 2 litros purificada com azoto e sob agitação, os materiais seguintes: EMDG (36 ml), EAG (3 ml), tolueno (400 ml), catalisador de  $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{glicerol/propano-1,3-diol}$  (30 ml; da Descrição 14 (ii)).

Aqueceu-se o reactor à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  e adicionou -se OE (15 ml, em atmosfera de azoto e sob pressão) com agitação continua tendo a temperatura aumentado para  $100^\circ\text{C}$ .

Adicionou-se mais duas aliquotas de OE respectivamente 1 hora e 2 horas após a temperatura ter atingido  $100^\circ\text{C}$ . A reacção terminou decorridas mais 1.5 horas, isto é, decorridas 3.5 horas de tempo total de reacção, arrefeceu-se a solução polimérica e desactivou-se o catalisador com metanol (25 ml).

O processamento da mistura de reacção foi efectuado conforme descrito na Descrição 14 (iv), tendo-se obtido uma quantidade de 64.2 g (78,8%) de produto.

Mediu-se o peso molecular do polímero por cromatografia de impregnação em gel utilizando água como solvente tendo sido determinado o valor  $\text{PM} = 500\,000$ .

Recorreu-se à RMN a 100 MHz para determinar a incorporação de monómeros no termopolímero final verificando-se os valores seguintes:

89.4% (molar) de OE

9.1% (molar) de EMDG

1.5% (molar) de EAG

Descrição 14 (vii)

Preparação e Utilização de um Precursor da Matriz Constituído por Óxido de Etileno (OE)/Éter Metil-Digol-Glicidílico (EMDG)//Éter Alil-Glicidílico (EAG) (Termopolímero Não Reticulado)

Introduziu-se numa autoclave de ácido inoxidável com a capacidade de 2 litros purificada com azoto e sob agitação, os materiais seguintes: EMDG (36 ml), EAG (3 ml), tolueno (350 ml), catalisador de  $\text{Et}_2\text{Zn}/\text{glicerol/propano-1,3-diol}$  (1.25 ml) da Descrição 14 (iii)).

Aqueceu-se o reactor à temperatura de  $80^{\circ}\text{C}$  e adicionou-se OE (15 ml, em atmosfera de azoto e sob pressão) com agitação contínua tendo a temperatura aumentado para  $100^{\circ}\text{C}$ .

Adicionou-se mais duas aliquotas de OE respectivamente 1 hora e 2 horas após a temperatura ter atingido  $100^{\circ}\text{C}$ .

A reacção terminou decorridas mais 1.5 horas, isto é, decorridas 3.5 horas de tempo total de reacção, arrefeceu-se a solução polimérica e desactivou-se o catalisador com metanol (25 ml).

O processamento da mistura de reacção foi efectuado conforme descrito na Descrição 14 (iv), tendo-se obtido uma quantidade de 52.0 g (66%) de produto.

Mediu-se o peso molecular do polímero por cromatografia de impregnação em gel utilizando água como solvente tendo sido determinado o valor  $\text{PM} = 480\ 000$ .

RMN a 100 MHz

84.0% (molar) de OE

14.5% (molar) de EMDG

1.5% (molar) de EAG

Exemplo 14 (i)

Incorporação de Sal nas Matrizes/Precursors da Matriz (Polímeros Não Reticulados); Medição da Condutividade de Películas Não Reticuladas

Procedeu-se conforme descrito no Exemplo 1 (i) anterior, mas utilizando o termopolímero da Descrição 14 (iv).

Mediu-se a condutividade iônica do produto num amplo intervalo de temperaturas recorrendo a técnicas normalizadas de impedância em CA conforme descrito no Exemplo 9.

$$\text{Condutividade a } 20^\circ\text{C} = 2.2 \times 10^5 \text{ mho.cm}^{-1}$$

Exemplo 14 (ii) (a)

Incorporação de Sal nos Precursores da Matriz (Polímeros Não Reticulados/Soluções Poliméricas); Formação da Matriz Reticulando Termicamente o Precursor

- a) Procedeu-se em conformidade com o Exemplo 1 (ii) anterior, mas utilizando o termopolímero da Descrição 14 (iv).

Condutividade à temperatura de  $20^\circ\text{C}$  determinada conforme descrito no Exemplo 9 =  $4.7 \times 10^{-6}$  mho cm $^{-1}$ .

Exemplo 14 (ii) (b)

Incorporação de Sal nos Precursores da Matriz (Polímeros Não Reticulados/Soluções Poliméricas); Formação da Matriz Reticulando o Precursor com Luz Visível

Dissolveu-se 1 g do termopolímero obtido na Descrição 14 (iv) em 25 ml de acetonitrilo seco sob agitação e adicionou-se triflato de lítio para proporcionar uma proporção de 16:1 entre átomos de oxigénio e iões de lítio.

Adicionou-se à solução resultante canforquinona seca na proporção de 0.5% em peso sendo o produto obtido moldado conforme anteriormente descrito numa película com a espessura de 100 micra sob uma corrente de azoto seco.

Essa película foi reticulada por irradiação durante 5 minutos na proximidade de uma lâmpada de descarga de 1 haleto metálico com a potência de 1000 W.

$$\text{Condutividade a } 20^\circ\text{C} = 4.6 \times 10^{-6} \text{ mho cm}^{-1}$$

Exemplo 14 (iii)

Introdução de Líquido na Matriz

Procedeu-se conforme descrito no Exemplo 1 (iii) anterior, mas utilizando películas obtidas no Exemplo 14 (ii) (a) e (b) conforme descrito antes. Os Electrólitos Sólidos (E14.1) a (E14.8) (película de (a)) e (E14.9) a (E14.16) (película de (b)) foram produzidos por este processo.

Condutividade de (E14.1) a 20°C

$$= 3.5 \times 10^{-3} \text{ mho cm}^{-2}$$

Teor em líquido relativamente ao peso total (líquido+polímero) = 83% em peso.

Teor em polímero relativamente ao peso total = 490 partes em peso.

Condutividade do (E14.9) a 20°C

$$= 2.8 \times 10^{-3} \text{ mho cm}^{-1}$$

Teor em líquido relativamente ao peso total (líquido+polímero) = 76% em peso.

Teor em polímero relativamente ao peso total = 330 partes em peso.

Exemplo 15

Executou-se os procedimentos do Exemplo 14 mas utilizando o termopolímero da Descrição 14 (v).

Exemplo 16

Executou-se os procedimentos do Exemplo 14 mas utilizando o termopolímero da Descrição 14 (vi).

Exemplo 17

Executou-se os procedimentos do Exemplo 14 mas utilizando o termopolímero da Descrição 14 (vii).

•  
•  
•

Descrição 18 e Exemplo 18

Incorporação num Só Vaso de Sal e de Líquido no Precursor da Matriz (Polímero Não Reticulado); Formação da Matriz por Reticulação do Precursor

Utilizou-se 1 g de termopolímero obtido na Descrição 14 (iv) nos procedimentos da Descrição 2 e do Exemplo 2 mas utilizando carbonato de propileno (0.5 g) para proporcionar o Electrólito Sólido (E18.1). A película apresentou-se com um aspecto elástico e facilmente manuseável.

$$\text{Condutividade a } 20^\circ\text{C} = 1.6 \times 10^{-4} \text{ mho.cm}^{-1}$$

$$\text{Condutividade a } -40^\circ\text{C} = 2.3 \times 10^{-7} \text{ mho.cm}^{-1}$$

Também se utilizou os seguintes líquidos apróticos polares (0.5 g de líquido total em cada caso) em vez dos anteriores 0.5 g de carbonato de propileno para proporcionar os Electrólitos Sólidos enumerados entre parenteses:

proporção de 1:1 de carbonato de propileno/carbonato de etileno (CE) (E18.2)

éter tetra-etileno-glicol-dimetoxi (ETEGDM) (E18.3)

proporção a 3:7 de carbonato de propileno/DME (E18.4)

Exemplo 19

Executou-se os procedimentos do Exemplo 18 mas utilizando termopolímero da Descrição 14 (v).

Exemplo 20

Executou-se os procedimentos do Exemplo 18 mas utilizando termopolímero da Descrição 14 (vi).

Exemplo 21

Executou-se os procedimentos do Exemplo 18 mas utilizando termopolímero da Descrição 14 (vii).

Descrição 22 e Exemplo 22

Incorporação num Só Vaso de Sal e de Líquido no Precursor da Matriz (Polímero Não Reticulado); Formação da Matriz por Reticulação do Precursor

Preparou-se uma mistura dos seguintes componentes secos:

polímero da Descrição 14 (iv) (6% em peso)

acetonitrilo (46% em peso)

carbonato de propileno (45% em peso) e

perclorato de lítio (3% em peso)

a qual foi utilizada genericamente em conformidade com os procedimentos da Descrição 4 e do Exemplo 4, mas a quatro aliquotas dessa solução (A, B, C e D) adicionou-se os componentes seguintes:

A peróxido de benzoílo (2% em peso em relação ao peso total de polímero) em acetonitrilo seco

dimetacrilato de poli(etileno-glicol) 200 (5% em peso em relação ao peso total de polímero)

B peróxido de benzoílo (2% em peso em relação ao peso total de polímero) em acetonitrilo seco

acrilato de tetra-etileno-glicol (5% em peso em relação ao peso total de polímero)

C canforquinona (2% em peso em relação ao peso total de polímero) em acetonitrilo seco

dimetacrilato de poli(etileno-glicol) 200 (5% em peso em relação ao peso total de polímero)

D canforquinona (2% em peso em relação ao peso total de polímero) em acetonitrilo seco

acrilato de tetra-etileno-glicol (5% em peso em relação ao peso total de polímero)

Procedeu-se à moldagem de aliquotas de 2 ml de cada uma dessas soluções para proporcionar uma película no interior de anéis de vidro com o diâmetro interno de 35 mm, sobre um suporte de poli-tetra-fluoro-etileno, sob uma corrente de azoto.

Cada película foi ligeiramente reticulada conforme descrito no Exemplo 14 (ii) (a) e (b) respectivamente (dependendo do facto de o agente de reticulação ser o peróxido de benzoílo ou a canforquinona respectivamente, para proporcionar os Electrólitos (E22.1) a (E22.4) respectivamente.

Condutividade a 20°C

$$(E22.1) = 3.2 \times 10^{-3} \text{ mho.cm}^{-1}$$

$$(E22.2) = 4.1 \times 10^{-3} \text{ mho.cm}^{-1}$$

$$(E22.3) = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mho.cm}^{-1}$$

$$(E22.4) = 3.5 \times 10^{-3} \text{ mho.cm}^{-1}$$

Foram também utilizados os seguintes líquidos apróticos polares em vez dos anteriores 0.5 g de carbonato de propileno para proporcionar os Electrólitos Sólidos numerados entre parenteses:

proporção 1:1 de carbonato de propileno/carbonato de etileno (CE) (E22.5) a (E22.8)  
éter tetra-etileno-glicol-dimetoxi (ETEGDM) (E22.9) a (E22.12)  
proporção 3:7 de carbonato de propileno/DME (E22.13) a (E22.16)

#### Exemplo 23

Executou-se os procedimentos do Exemplo 22 mas utilizando termopolímero da Descrição 14 (v).

#### Exemplo 24

Executou-se os procedimentos do Exemplo 22 mas utilizando termopolímero da Descrição 14 (vi).

#### Exemplo 25

Executou-se os procedimentos do Exemplo 22 mas utilizando termopolímero da Descrição 14 (vii).

Exemplo 26 (i)

Preparação de Substratos Electrocromicamente Activos por Asper-são Reactiva com Magnetrão

Infundiu-se uma extremidade de uma folha de vidro condutor revestido com óxido de indio-estanho (vidro de tipo OIE, resistência da folha correspondente a  $20\text{ ohm} \cdot \text{quadrado}^{-1}$ ) sobre uma área desse vidro de tipo OIE com aproximadamente  $10 \times 50\text{ mm}^2$ .

Aspergiu-se sobre o vidro uma película fina de óxido de tungsténio (com uma espessura geralmente compreendida entre 0.1 e 0.5 micra) para proporcionar uma área electrocromicamente activa com aproximadamente  $2500\text{ mm}^2$  e deixando uma área desse vidro de tipo OIE sobre a infusão com a qual é possível estabelecer contacto eléctrico.

Utilizou-se óxidos de metais de transição dos tipos anteriormente descritos e considerados adequados como fontes/cargas para os iões de lítio, os quais foram identicamente depositados sob a forma de películas (com uma espessura geralmente compreendida entre 0.1 e 0.5 micra) sobre esse vidro de tipo OIE. Esses materiais englobam o pentóxido de vanádio e os óxidos de níquel e de indio.

O processo anterior foi também aplicado a uma folha de tereftalato de polietileno condutor (Melinex, ICI, com uma espessura de 100 micra) revestida com óxido de indio-estanho (a resistência da folha corresponde a  $30\text{ ohm} \cdot \text{quadrado}^{-1}$ ), identicamente infundida para proporcionar uma área desse vidro de tipo OIE sob a infusão com a qual é possível estabelecer contacto eléctrico.

Utilizou-se óxidos de metais de transição dos tipos anteriormente descritos e considerados adequados como materiais electrocrómicos ou fontes/cargas para os iões de lítio, os quais foram identicamente depositados sob a forma de películas (geralmente com espessuras idênticas).

Exemplo 26 (ii)

Preparação de Substratos Fonte/Carga; Contaminação do Material Electrocrómico com Lítio por Inserção Electroquímica

Aplicou-se fita de cobre adesiva (Chromerics) a uma área de vidro de tipo OIE revestido com pentóxido de vanádio e preparado conforme descrito no Exemplo 26 (i).

Com a folha de vidro fez-se o cátodo (oposto ao ânodo de platina) numa solução electrólito constituída por triflato de lítio (0.1 M) em acetonitrilo.

A electrolise sob condições galvanostáticas pela ação da corrente de 10 mA durante 25 segundos transformou a camada de pentóxido de vanádio amarela esverdeada numa camada mais transparente de bronze de lítio e vanádio cor de rosa ténue, x em  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$  de 0.3 (1:6:7, Li:V).

Exemplo 26 (iii)

Preparação de Substratos Fonte/Carga; Contaminação do Material Electrocrómico com Lítio por Inserção Electroquímica

Procedeu-se em conformidade com o que foi descrito no Exemplo 26 (ii), utilizando  $\text{WO}_3$  em vez de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (oposto a um ânodo de platina) numa solução electrólito constituída por triflato de lítio (0.1 M) em acetonitrilo.

Efectuou-se a electrolise sob condições galvanostáticas sob a ação de uma corrente de 10 mA durante 30 segundos.

x em  $\text{Li}_x\text{WO}_3$  de 0.16 (1:5.3, Li:W)

Exemplo 26 (iv)

Fabrico do Dispositivo pelo Processo de Laminación Utilizando um Dispositivo Guia

Descreve-se seguidamente um dispositivo guia em conformidade com a presente invenção tomando como referência a Figura 5 anexa (não está à escala) a qual representa um alçado



lateral do dispositivo.

O dispositivo 11 representado na Figura 5 é constituído por um vaso cilíndrico ôco 12 e por um êmbolo que se lhe ajusta 13.

O vaso 12 possui próximo da base 14 do seu interior o compartimento 15 com um canal 16 que permite a comunicação entre o compartimento 15 e o interior de um tubo 16 o qual está adaptado para ser ligado a uma fonte de vácuo ou de gás (não representadas).

A base 14 possui uma reentrância central 17 dimensionada para alojar uma folha exterior rígida 6A do dispositivo que se pretende fabricar ("a folha inferior"), de tal modo que a superfície superior da folha 6A é ligeiramente saliente da base 14.

O bordo superior 18 do vaso 12 está dotado com quatro alvéolos 19 não roscados igualmente espaçados.

O êmbolo 13 é um componente que desliza ajustadamente no vaso 12 e no sentido da sua face inferior 20 está dotado de dois sulcos anelares 21 alojando cada um deles um anel 22 com a forma de O elástico, o qual se encontra elasticamente ajustado para proporcionar uma vedação hermética contra a parede 23 do vaso 12 quando esse êmbolo 13 está no vaso 12.

Na sua extremidade superior 24 o êmbolo 13 está dotado de uma flange 25 susceptível de confinar por justaposição com o bordo 18 do vaso e que possui quatro perfurações 26 rosadas igualmente espaçadas, onde se vai alojar e enroscar um parafuso 27 roscado que possui uma cabeça não roscada, de tal modo que cada parafuso 27 pode ser introduzido em cada um dos alvéolos roscados 19 existentes no bordo 18 do vaso.

A face inferior 20 do êmbolo está dotada com um recesso 28 central dimensionado para alojar uma segunda folha 6B exterior rígida do dispositivo que se pretende fabricar ("a folha superior") de tal modo que a superfície superior da folha 6B é ligeiramente saliente da face 20.

A face 20 também pode possuir um ou vários ganchos ou

molas 29 (não representados) sobrepondo-se ao perimetro do recesso 28, podendo cada um deles ser apertado ou forçado elasticamente contra a face 20 de modo a conter ou vedar a folha 6B superior no recesso 28.

Podem existir elementos 30 de aquecimento facultativos (não representados) no interior da base 14 do vaso 12 e/ou da face 20 do êmbolo 13.

Em funcionamento o êmbolo 13 está acoplado à câmara 15 e nela corre completamente até à parte inferior dos parafusos 27 nos alvéolos 19.

Esses parafusos 27 são então ajustados de tal modo que a face 20 em oposição ao êmbolo 13 e as folhas 6A e 6B exteriores voltadas uma para a outra fiquem afastadas uma distância desejada.

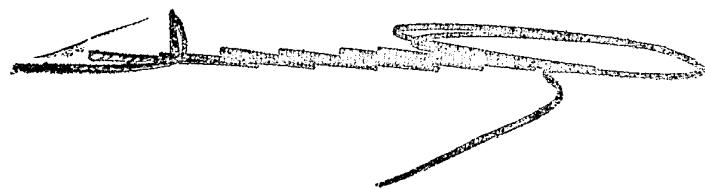
Refere-se que tanto uma como as duas folhas 6A e 6B exteriores da placa de vidro do desejado dispositivo electrocrómico são revestidas com o Electrólito Sólido por moldagem com solvente ou por outros meios.

As folhas 6A e 6B estão localizadas nos recessos 17 e 28 respectivamente (sendo a folha superior mantida no recesso 28 por meio de um ou vários ganchos ou molas 29 ou por um processo de adesão temporária.

O êmbolo 13 está acoplado à câmara 15 e nela desliza perfeitamente.

As superfícies opostas das folhas 6A e 6B exteriores voltadas uma para a outra são mantidas a uma distância pré-determinada, conforme descrito antes.

Aplica-se o sistema de vácuo ao tubo 16 durante alguns minutos de modo a esvaziar completamente o dispositivo, por exemplo, até à pressão de 1 mbar e deixa-se em repouso para purga do gás garantindo que o electrólito polimérico fica seco. Nesta fase é possível aplicar calor utilizando uma estufa ou recorrendo aos elementos 30 de aquecimento facultativos existentes no vaso 12 e/ou no êmbolo 13.



Os parafusos de retenção são libertados pelo que o êmbolo 13 se pode mover livremente sob a acção do vácuo existente na parte inferior permitindo assim que as faces opostas das folhas revestidas 6A e 6B contactem uma com a outra.

É possível aplicar mais pressão utilizando uma prensa anelar ou outro sistema conveniente. Nesta fase o dispositivo ainda pode ser mais aquecido pelo dispositivo descrito antes ou pode recorrer-se à utilização do calor retido e originado na fase anterior de aquecimento.

Este procedimento origina a lamination e a extrusão do excesso de Electrólito Sólido da periferia das folhas 6A e 6B.

A espessura da camada do Electrólito Sólido é determinada pelas dimensões do dispositivo guia, ou se desejado ou necessário, por inserção de cunhas no interior da câmara 15.

Depois repõe-se o dispositivo 11 sob condições de pressão atmosférica de temperatura ambiente e remove-se o produto fabricado.

Procedeu-se à remoção de quaisquer partículas de Electrólito Sólido e acaba-se o dispositivo electrocrómico conforme genericamente descrito antes.

Coloca-se um conjunto constituído por duas folhas de vidro dos Exemplos 26 (ii) e 26 (iii), sendo uma delas ou ambas revestidas com uma camada de Electrólito Sólido, no dispositivo genericamente representado na Figura 5 que se mostra mais adiante e que se descreve antes, construindo-se assim o dispositivo electrocrómico da presente invenção.

É possível utilizar esta variante do processo para fabricar vidro de segurança para veículos automóveis.

Exemplo 26 (v)

Processo de Laminação Utilizando uma Película Discreta de Polímero não Reticulado; Reticulação do Electrólito Sólido com Luz Visível após a Laminação

Verte-se uma pequena porção da solução descrita em qualquer das Descrições 14 (iv) a (vii) sobre uma folha de película libertadora de FEP em atmosfera seca para proporcionar uma película de polímero com a espessura de 100 micra, seguindo-se a evaporação do solvente.

O polímero suportado é aparado de modo a ficar em correspondência exacta com um substrato de vidro. Aplica-se o polímero ao substrato e depois remove-se o substrato solto. A seguir aplica-se a outra peça do vidro electrocrómico e efectua-se a lamação conforme descrito no Exemplo 26 (iv).

Remove-se o dispositivo da guia e cura-se o polímero irradiando o dispositivo durante 5 minutos junto a uma lâmpada de descarga de um haleto metálico com a potência de 1000 W. Apara-se o polímero em excesso junto às arestas e vedá-se a aresta do dispositivo com uma resina epoxi de secagem rápida.

À duas áreas expostas aplica-se duas peças de fita de cobre e procede-se ao ensaio das propriedades electrocrómicas do dispositivo conforme descrito no Exemplo a.3.(x).

Exemplo 26 (vi)

Processo de Laminação Utilizando uma Película Discreta Autónoma de Polímero não Reticulado; Reticulação do Electrólito Sólido com Luz Visível após a Laminação

Introduz-se num tabuleiro de PTFE uma pequena porção da solução descrita na Descrição 14 (v), em atmosfera de azoto seco, para proporcionar uma película polimérica com a espessura de 150 micra após a evaporação do solvente. Remove-se o polímero do suporte de PTFE colocado sobre uma peça de vidro electrocrómico e apara-se para as dimensões adequadas em atmosfera seca.

Efectua-se a laminação com outra peça de vidro recorrendo ao processo geral de laminação descrito no Exemplo 26 (iv); a compressão a quente efectua-se à temperatura de 60°C, à pressão de 8 bar e durante 30 minutos.

Procede-se à cura do polímero e veda-se o dispositivo e testa-se conforme descrito no Exemplo 27.

Exemplo 26 (vii)

Processo de Laminação Utilizando uma Película de Electrólito Sólido não Reticulado Moldado In Situ sobre uma Folha de Vidro; Reticulação do Electrólito Polimérica com Luz Visível após a Laminação

Verte-se uma pequena quantidade da solução descrita na Descrição 14 (vi) directamente sobre o material electrocrómico de uma das folhas de vidro e passa-se uma espátula através da superfície 500 µm acima dela, em atmosfera de azoto seco.

Após a evaporação do solvente efectua-se a laminação da película com a espessura de 50 µm resultante para proporcionar o segundo substrato de vidro electrocrómico.

Efectua-se esta operação recorrendo ao processo geral de laminação descrito no Exemplo 26 (iv).

Procede-se à cura do polímero conforme descrito no Exemplo 26 (v) e depois veda-se e testa-se o dispositivo conforme descrito no Exemplo 27.

Exemplo 26 (viii)

Processo de Laminação Utilizando Películas de Electrólito Sólido não Reticulado Moldado In Situ sobre as Duas Folhas de Vidro; Reticulação do Electrólito Sólido com Luz Visível após a Laminação

Procede-se em conformidade com o descrito no Exemplo 26 (vii) com a excepção de se moldar películas com a espessura de 50 µm sobre as duas camadas, proporcionando um interface de laminação polímero-polímero.

### Exemplo 27

#### Ensaio dos Dispositivos

aplica-se uma tensão contínua compreendida entre 1 e 3 V entre o electrodo de tipo OIE revestido electrocromicamente e o electrodo de tipo OIE revestido com a fonte/carga dos dispositivos dos Exemplos A.3. (i) a (ix), de modo a fazer com que a sua polaridade seja automaticamente invertida em diversos conjuntos de intervalos em períodos longos.

No caso de o primeiro electrodo estar a um potencial negativo relativamente ao último, a rápida difusão dos iões de lítio através do Electrólito Sólido para a matriz de óxido de tungsténio origina uma coloração azul escuro.

A inversão da polaridade origina o branqueamento.

### Exemplo 28

#### Fabrico do Dispositivo por Injecção do Termopolímero não Reticulado num "Molde" Electrocrómico e Reticulação In Situ por Via Térmica

Descreve-se seguidamente, tomando como referência a Figura 3 anexa (não está à escala) um conjunto alternativo de dispositivos electrocrómicos de camada fina em conformidade com a presente invenção.

A Figura 4 representa um alçado de um componente de um dispositivo de camada fina em conformidade com a presente invenção sob a forma de uma janela de transmissão variável que é adequada, por exemplo, para veículos.

O dispositivo de camada fina planar (DA3) representado na Figura 4 é constituído por:

- a) uma folha de vidro 5A que suporta uma camada 4A electródica de tipo OIE e uma camada 2 de material electrocrómico à base de  $WO_3$  e
- b) uma segunda folha de vidro 5B que suporta uma camada electródica de tipo OIE e uma camada fonte/carga de  $V_2O_5$  contaminada com lítio.

(ambos preparados nas Descrições 8 e 9), opostas uma à outra, e separadas por

- c) uma junta de borracha sintética com a espessura de 500 um e uma camada de Electrólito Sólido 1 com uma espessura idêntica.

Cada uma das folhas 5 e 6 está dotada de uma fita de cobre em contacto com o electrodo respectivo e a qual actua como colector de corrente a partir desse electrodo.

O dispositivo está confinado por um vedante de epóxido periférico 8 em torno das duas folhas 5 e 6.

Esse dispositivo é produzido convenientemente por um método que consiste em polimerizar in situ o Electrólito Sólido conforme genericamente descrito antes.

Para a sua produção prepara-se o dispositivo sem a camada 1 do Electrólito Sólido e com as folhas 5 e 6 afastadas pela junta vedante 7 de borracha sintética periférica e mantidas unidas com diversas molas periféricas.

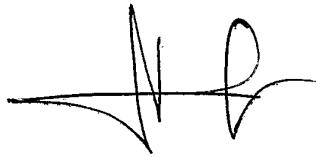
Limpa-se o interior do dispositivo com azoto introduzido por uma de duas agulhas inseridas através de porções opostas da junta referida.

Mantem-se o dispositivo na vertical e transfere-se uma solução do termopolímero da Descrição 14 (iv) preparado conforme descrito no Exemplo 1 (i) para o "molde" utilizando uma seringa através da junta 7 a partir do fundo e depois limpa-se o dispositivo com azoto para remoção do solvente.

Procede-se à remoção das agulhas e coloca-se o dispositivo numa estufa ventilada com azoto e à temperatura ambiente.

Aumenta-se a temperatura para 80°C durante 1 hora e mantém-se a essa temperatura durante 24 horas para curar o precursor do Electrólito Sólido.

Remove-se o dispositivo da estufa e veda-se a periferia com um vedante 8 de resina epoxi de secagem rápida, proporcionando assim uma janela electrocrómica de funcionamento satisfatório (ED12).



Submete-se este produto a um teste conforme descrito no Exemplo 27.

É possível produzir análogos e derivados de quaisquer dos dispositivos anteriores variando os materiais componentes do dispositivo, por exemplo, utilizando quaisquer outros materiais adequadamente condutores no âmbito da presente invenção e que sejam inertes em quaisquer reacções secundárias indesejadas.

#### REIVINDICAÇÕES

- 1ª -

Processo para a produção de um electrólito sólido para um dispositivo eléctrico constituído por:

- a) uma matriz de cadeias principais poliméricas reticuladas possuindo facultativamente cadeias secundárias ligadas às cadeias principais contendo essas cadeias secundárias grupos polares isentos de átomos de hidrogénio activos,
- b) um líquido aprótico polar dispersado na matriz, e
- c) um sal de um metal alcalino ou de um metal alcalino-terroso ou amónio ionizado dissolvido na matriz e/ou líquido, caracterizado pelo facto de se incorporar o líquido numa proporção de pelo menos 300 partes em peso por 100 partes peso de matriz.

- 2ª -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo facto de as cadeias principais poliméricas reticuladas (às quais estão ligadas as cadeias secundárias) possuirem unidades hidrocarbonadas ou poliéster e por o líquido polar aprótico ser tal que a sua constante dielectrica é de pelo menos 50 e/ou o seu momento dipolar ser de pelo menos 3 Debye, seleccionado entre carbonatos de alquileno, dialquil-formamidas



- ou -sulfóxidos, éteres cílicos, sulfonas cílicas ou compostos idênticos de peso molecular superior.

- 3<sup>a</sup> -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo facto de o líquido polar aprótico ser um carbonato cílico.

- 4<sup>a</sup> -

Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado pelo facto de o líquido estar presente na matriz para valores de concentração variáveis entre 335 e 1500 partes em peso por 100 partes em peso de matriz.

- 5<sup>a</sup> -

Processo para a preparação de um electrólito sólido de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por se realizar por qualquer ordem exequível:

- a) a incorporação do sal ionizado na matriz, ou de um seu precursor,
- b) se preparar a matriz, e
- c) se introduzir o líquido aprótico na matriz, ou um seu precursor

- 6<sup>a</sup> -

Processo para a produção de um cátodo para um dispositivo de acordo com a reivindicação 1 constituído por uma célula electroquímica, caracterizado por se incorporar uma dispersão sólida de um oxidante potencial e um material altamente condutor numa matriz de um electrólito sólido obtido de acordo com a reivindicação 1.

- 7<sup>a</sup> -

Processo de acordo com a reivindicação 6 caracterizado pelo facto de se incorporar entre 30 e 60% de MnO<sub>2</sub> e entre 2 e 10% de negro de carvão, negro de acetileno ou de um metal de transição (p/p do cátodo total) sob a forma de partículas granulares de dimensões inferiores a 40 micra.

- 8ª -

Processo para a preparação de um cátodo de acordo com a reivindicação 6 caracterizado pelo facto de se executar os passos a) a c) de processo de acordo com a reivindicação 5 segundo uma ordem qualquer exequível e por d) se dispersar convencionalmente o oxidante potencial e o material condutor na matriz, ou um seu precursor.

- 9ª -

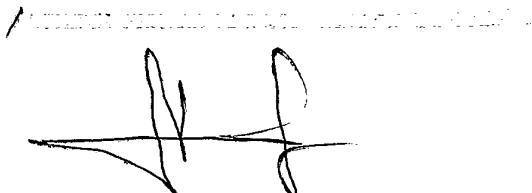
Célula electroquímica caracterizada por incorporar um anodo e um cátodo condutores susceptíveis de reacção electroquímica mútua, separados por um electrólito sólido produzido de acordo com a reivindicação 1.

- 10ª -

Célula de acordo com a reivindicação 9 caracterizada pelo facto de ser constituída por um cátodo de acordo com a reivindicação 7.

A requerente reivindica a prioridade do pedido britânico apresentado em 21 de Dezembro de 1990, sob o nº. 90 27804.5.

Lisboa, 20 de Dezembro de 1991





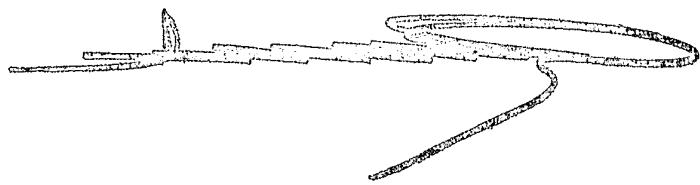
RESUMO

"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UM ELECTROLITO SÓLIDO, E DE UM CÁTODO E CÉLULA ELECTROQUIMICA QUE OS CONTÊM"

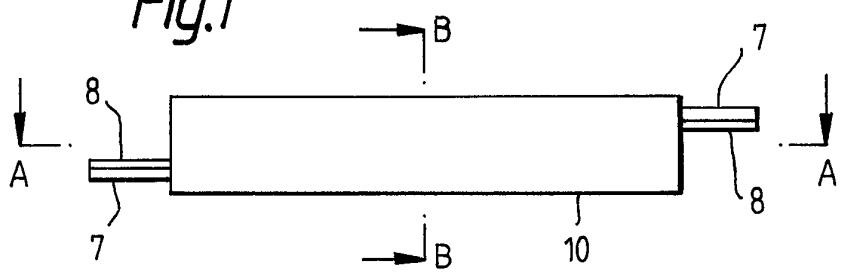
A invenção refere-se a um processo para a produção de um electrólito sólido para um dispositivo eléctrico constituído por:

- a) uma matriz de cadeias principais poliméricas reticuladas possuindo facultativamente cadeias secundárias ligadas às cadeias principais contendo essas cadeias secundárias grupos polares isentos de átomos de hidrogénio activos,
- b) um líquido aprótico polar dispersado na matriz, e
- c) um sal de um metal alcalino ou de um metal alcalino-terroso ou amónio ionizado dissolvido na matriz e/ou líquido, que compreende incorporar-se o líquido numa proporção de pelo menos 300 partes em peso por 100 partes peso de matriz.

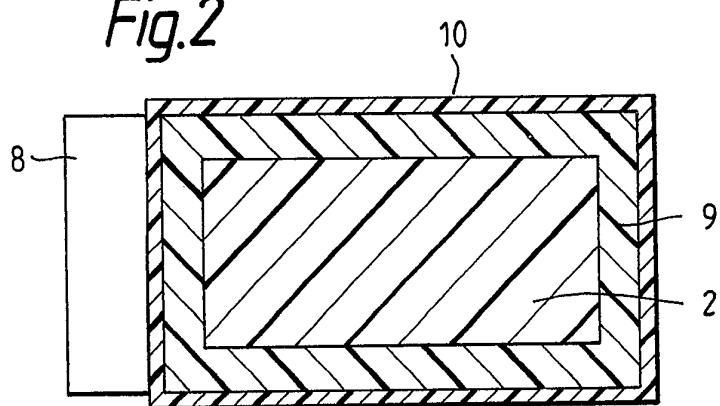
99897



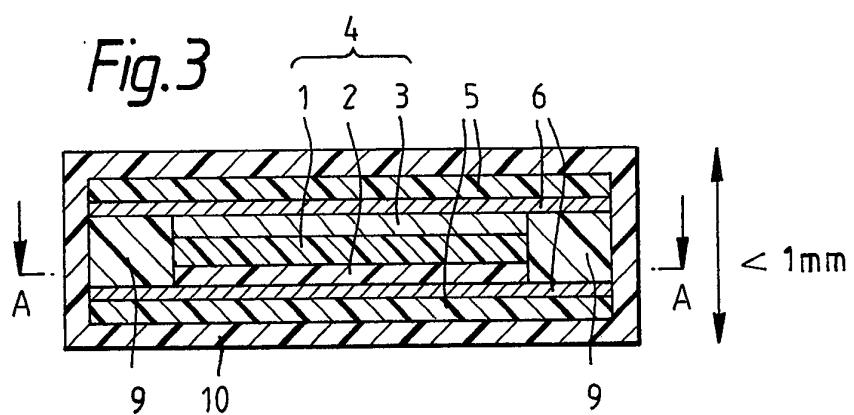
*Fig.1*

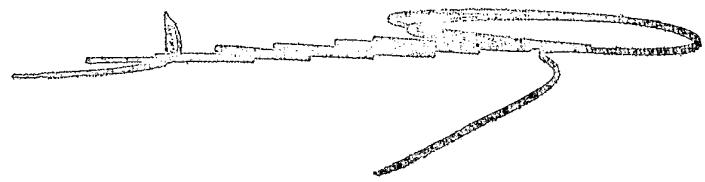


*Fig.2*

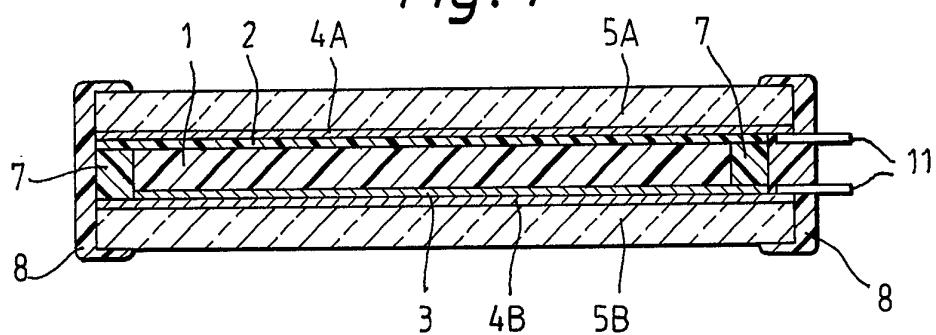


*Fig.3*





*Fig. 4*



*Fig. 5*

