

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 07135

⑤4 Electrolyte solide à base de matériau macromoléculaire à conduction ionique.

⑤1 Classification internationale (Int. Cl.³). H 01 M 10/36, 6/18.

⑫ Date de dépôt..... 31 mars 1981.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée :

④1 Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 52 du 24-12-1981.

⑦1 Déposant : ETAT FRANÇAIS, représenté par le délégué général pour l'Armement, résidant en France.

⑦2 Invention de : Daniel André, Andréas Killis, Jean-François Le Nest et Hervé Cheradame.

⑦3 Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4 Mandataire :

La présente invention concerne un électrolyte solide, et plus particulièrement un électrolyte solide constitué par un matériau complexe élastomère réticulé procurant une bonne conductivité ionique et possédant des propriétés mécaniques satisfaisantes.

Les solutions aqueuses utilisées classiquement comme électrolytes dans divers dispositifs tels que les batteries d'accumulateurs présentent l'inconvénient de provoquer des dégradations et sont difficiles à manipuler. Aussi on a mis au point des électrolytes solides qui présentent un certain nombre d'avantages, dont la stabilité thermique, l'absence de corrosion des électrodes, la limitation de la poussée dendritique à la recharge, et un large domaine de stabilité redox qui permet de les associer à des couples très énergétiques et d'obtenir des générateurs électrochimiques de haute énergie massique. De plus les électrolytes solides peuvent être préparés en couches minces permettant de diminuer la résistance interne des générateurs.

Toutefois on n'a pas pu jusqu'à présent mettre au point des électrolytes solides constitués par des matériaux macromoléculaires à conduction ionique procurant des propriétés satisfaisantes permettant leur utilisation pratique, en raison principalement des faibles possibilités de déplacement des ions métalliques dans de tels réseaux macromoléculaires. On a tenté de remédier à ce défaut en préparant des membranes gonflées par un solvant de haute constante diélectrique assurant la solvatation des ions et permettant leur déplacement dans le réseau. Cependant, si la conductivité ionique est améliorée, les propriétés mécaniques restent mauvaises et rendent de telles membranes inutilisables.

La présente invention a pour objet un matériau complexe élastomère réticulé chargé d'un ou plusieurs sels ionisables à conduction ionique élevée, utilisable comme électrolyte solide présentant une excellente conductivité ionique et possédant de bonnes propriétés mécaniques.

L'invention a également pour objet un électrolyte solide constitué d'une membrane réticulée chargée d'un ou plusieurs

sels ionisables à conduction ionique élevée, en absence d'eau ou de tout autre solvant, où le réseau macromoléculaire assure lui-même le rôle de solvatation et permet le déplacement des ions.

5 Enfin l'invention a pour objet un matériau complexe élastomère réticulé chargé d'un ou plusieurs sels ionisables présentant une très basse température de transition vitreuse et gardant à la température de travail un module d'élasticité suffisant.

10 L'électrolyte solide conforme à la présente invention est constitué par un matériau macromoléculaire réticulé à base de polymères ou oligomères comportant des hétéroatomes dans le motif monomère ou dans des chaînes latérales, ainsi que des fonctions réticulables, et contenant un ou plusieurs sels
15 ionisables.

 Les polymères ou oligomères utilisés dans l'invention et formant après réticulation le matériau macromoléculaire à conduction ionique, sont des copolymères statistiques, séquencés ou greffés, ou des copolycondensats séquencés ou greffés dérivés
20 des éthers cycliques, du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, des aziridines ou de l'éthylènediamine. Ces copolymères ou oligomères, utilisés isolément ou en combinaison, comportent des fonctions réticulables selon les techniques classiques, telles que des fonctions alcools primaires ou secondaires, des fonc-
25 tions acides, des fonctions amines, des doubles liaisons carbone-carbone etc., ainsi que des hétéroatomes tels que l'oxygène, l'azote, le soufre et le phosphore. Ces hétéroatomes ont pour rôle d'interagir par leurs doublets libres avec les cations métalliques des sels afin de les solvater. Ils doivent
30 être en nombre suffisant pour permettre leur déplacement à travers l'ensemble du système.

 Les polymères ou oligomères utilisés dans l'invention sont choisis parmi ceux pour lesquels le rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'hétéroatomes est compris entre
35 1 et 12 environ.

 Il est tout particulièrement avantageux conformément à la présente invention de combiner divers hétéroatomes tels

que l'oxygène et l'azote, comme dans le cas des polyamines oxyéthylées.

Conformément à la présente invention, on utilise des polymères ou oligomères présentant des températures de transition vitreuse aussi basses que possible. Cette caractéristique peut être avantageusement obtenue en mélangeant deux ou plusieurs polymères, le cas échéant, suivant les techniques usuelles. On préfère tout particulièrement les copolymères séquencés à séquences courtes ou les copolymères greffés à greffons latéraux courts, ou les copolymères statistiques linéaires ou greffés.

Les sels ionisables utilisés dans l'invention sont des sels de métaux alcalins tels que des sels de lithium, sodium, potassium, rubidium ou césium. Les anions associés aux cations métalliques dans ces sels sont des bases faibles telles que les anions CF_3SO_3^- ; AsF_6^- , PF_6^- , ClO_4^- , SCN^- , I^- , Br^- , $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ ainsi que ses dérivés, BF_4^- , BCl_4^- , $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ainsi que ses dérivés, et l'anion organominéral $\text{O=P(OR)}_2\text{O}^-$ ainsi que ses dérivés diversement substitués par du soufre.

Les nouveaux matériaux complexes élastomères réticulés à conduction ionique suivant l'invention sont préparés par dissolution du sel ionisable en quantité appropriée dans le polymère ou l'oligomère de base, puis, lorsque le système polymère-sel est homogène, par réticulation selon les techniques usuelles.

Le sel ionisable est dissous en une quantité telle que le rapport du nombre de cations métalliques au nombre des hétéroatomes chargés de les solvater soit compris entre 1 et 30% et de préférence entre 5 et 10%. On peut faire varier ce rapport dans les limites indiquées ci-dessus en fonction de la température d'utilisation prévue et du module d'élasticité du matériau désiré. Une concentration en sel supérieure à la limite indiquée ci-dessus ne permet pas d'obtenir une conductivité ionique satisfaisante, en raison de l'interaction avec les dipôles du réseau macromoléculaire assurant la solvataion, qui devient trop importante et tend à figer le système. Inversement une concentration inférieure à 1% ne permet pas d'obtenir des résultats suffisants.

Le cas échéant, la dissolution du sel peut être facilitée par la présence d'un solvant qu'on élimine ultérieurement par évaporation.

5 La réticulation s'effectue aisément lorsque les polymères de base utilisés portent en particulier des groupements alcools primaires ou secondaires et amines primaires, à l'aide de di-, tri- ou multi-isocyanate catalysé par exemple par le dibutyl-dilaurate d'étain. Toutefois, tout procédé usuel de réticulation peut être employé, par exemple au moyen de dichlorures d'acides, d'anhydrides d'acides, de diépoxydes, etc.

10 Le degré de réticulation est contrôlé suivant les techniques connues afin d'obtenir la densité de réticulation qui procure la meilleure conductivité ionique compte tenu du module d'élasticité souhaité à la température de travail, sachant
15 que la conductivité ionique décroît avec la densité de réticulation tandis que le module d'élasticité croît. Une densité de réticulation trop élevée peut améliorer la résistance mécanique, mais entraîne une élévation de la température de transition vitreuse, et doit donc être évitée.

20 La réticulation permet d'obtenir un matériau macromoléculaire macroscopiquement isotrope et stable à des températures élevées, avec des mélanges de polymères solvatants incompatibles entre eux, le mélange de ces polymères conduisant à une plus basse température de transition vitreuse. Afin d'obtenir la
25 conductivité ionique la plus élevée pour un sel ionisable donné, à une concentration donnée, il est avantageux suivant l'invention d'obtenir la température de transition vitreuse la plus basse possible, comme indiqué ci-dessus.

30 Il convient de noter que des structures macromoléculaires convenablement choisies comme indiqué ci-dessus, combinées avec les sels ionisables spécifiquement décrits ci-dessus, conformément à la présente invention, permettent d'obtenir des conductivités ioniques supérieures à $10^{-5}(\Omega\text{cm})^{-1}$ à 100°C.

35 Ce résultat peut paraître inattendu car il était communément admis dans ce domaine technique que le fait de disposer d'un réseau réticulé entraîne nécessairement une forte diminution de la mobilité des ions, de même que l'introduction

de sels ionisables dans un tel réseau doit augmenter les interactions entre les divers constituants et contribuer à figer le système.

De plus, il était admis, selon les techniques connues, que le fait de disposer de macromolécules linéaires à atomes ou groupement d'atomes solvatants était la condition nécessaire pour pouvoir obtenir une haute conductivité ionique. Au contraire conformément à la présente invention les conductivités ioniques les plus élevées sont obtenues avec des réseaux tridimensionnels réticulés chargés, gardant une bonne élasticité à la température à laquelle la conductivité est mesurée. On constate donc que la combinaison d'un réseau élastomère solvatant et d'un ou plusieurs sels constituant une charge fournissant par ionisation des cations dont le déplacement permet le passage du courant électrique, procure une très bonne conductivité ionique.

Les caractéristiques des matériaux conformes à l'invention décrits ci-dessus permettent leur application comme électrolytes solides, notamment dans les générateurs électrochimiques ou dans les cellules de mesures potentiométriques.

Les exemples suivants illustrent l'invention, sans en limiter la portée.

EXEMPLE 1

30g d'un copolymère tri séquencé linéaire polyoxyde de propylène-polyoxyde d'éthylène, à séquence centrale polyoxyde de propylène, de masse moléculaire 2200, tel que le pourcentage d'oxyde d'éthylène soit 40% du total, sont mélangés à 3g de tétraphényle borure de sodium dans 10ml de chlorure de méthylène. Ensuite 3,34g de triisocyanate de triphénylène-méthane sont introduits dans le milieu, puis $5 \cdot 10^{-2}$ ml de dibutyle dilaurate d'étain. Le mélange réactionnel, après agitation, est alors coulé sous azote dans un moule constitué de deux plaques de verre séparées par un joint en viton. Après 24h de réaction à température ordinaire, les membranes sont mises à sécher sous vide à 80°C jusqu'à poids constant.

Conductivité à 100°C: $\sigma = 6 \cdot 10^{-4} (\Omega \text{cm})^{-1}$

à 50°C: $\sigma = 9 \cdot 10^{-5} (\Omega \text{cm})^{-1}$

Module d'élasticité:

$2 \cdot 10^6$ dyn/cm² à -15°C

EXEMPLE 7

2,5g de copolymère triséquencé linéaire polyoxyde de propylène-polyoxyde d'éthylène, à séquence centrale polyoxyde de propylène, de masse moléculaire 2200, tel que le pourcentage d'oxyde d'éthylène soit 40% du total, sont
 5 mélangés à 0,27g de tétraphényle-borure de sodium dans 25ml d'acétate d'éthyle, pendant 15 minutes environ. Après avoir ajouté 9,5ml d'une solution de 0,21g de nitrocellulose dans l'acétate d'éthyle, le milieu réactionnel est concentré à pression ordinaire et sous azote à 10ml environ. On ajoute à
 10 température ordinaire 0,30ml d'hexaméthylène diisocyanate et $5 \cdot 10^{-2}$ ml de dibutyle dilaurate d'étain. Le mélange réactionnel, après agitation, est alors coulé sous azote dans un moule constitué de deux plaques de verre séparées par un joint en viton. Après 24 heures de réaction à température ordinaire,
 15 les membranes sont mises à sécher sous vide à 50°C jusqu'à poids constant.

Conductivité $5 \cdot 10^{-5} (\Omega \text{cm})^{-1}$ à 100°C

Module d'élasticité:

10^6 dyn/cm² à 20°C.

REVENDICATIONS

1. Electrolyte solide constitué par un matériau macromoléculaire à conduction ionique caractérisé en ce que il est formé par des polymères ou oligomères réticulés comportant des hétéroatomes dans le motif monomère ou dans des chaînes latérales ainsi que des fonctions réticulables, et contenant un ou plusieurs sels ionisables.

2. Electrolyte solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que les hétéroatomes sont choisis parmi l'azote, l'oxygène, le soufre et le phosphore.

3. Electrolyte solide selon la revendication 2, caractérisé en ce que le rapport du nombre d'atomes de carbone au nombre d'hétéroatomes dans le polymère ou oligomère est compris entre 1 et 12.

4. Electrolyte solide selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il est formé à partir d'un mélange de plusieurs polymères ou oligomères.

5. Electrolyte solide selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que les polymères et oligomères, isolément ou en mélange, présentent une température de transition vitreuse aussi basse que possible.

6. Electrolyte solide selon la revendication 1, caractérisé en ce que les sels ionisables sont des sels de métaux alcalins choisis parmi les sels de lithium, de sodium, de potassium, de rubidium ou de césium.

7. Electrolyte solide selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'anion associé au cation métallique dans le sel est choisi parmi CF_3SO_3^- , AsF_6^- , PF_6^- , ClO_4^- , SCN^- , I^- , Br^- , $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ ainsi que ses dérivés, BF_4^- , BCl_4^- , $\text{R-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ainsi que ses dérivés, et l'anion organominéral $\text{O=P(OR)}_2\text{O}^-$ ainsi que ses dérivés diversement substitués par du soufre.

8. Electrolyte solide selon l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisé en ce que le rapport du nombre de cations métalliques au nombre d'hétéroatomes dans le polymère ou l'oligomère est compris entre 1 et 30%.

5 9. Electrolyte solide selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que les polymères ou oligomères sont des copolymères statistiques, séquencés ou greffés ou des polycondensats séquencés ou greffés dérivés des éthers cycliques, du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, des
10 aziridines ou de l'éthylène diamine.

10. Electrolyte solide selon la revendication 9, caractérisé en ce que le polymère est un copolymère polyoxyde de propylène-polyoxyde d'éthylène ou une polyamine oxyéthylée.