



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 358 672**

51 Int. Cl.:
C08L 83/04 (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04767563 .2**
96 Fecha de presentación : **02.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1641882**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

54 Título: **Geles conductores iónicos, su procedimiento de preparación y sus utilizaciones.**

30 Prioridad: **04.07.2003 FR 03 08190**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.05.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.05.2011

73 Titular/es:
Centre National de la Recherche Scientifique
3, rue Michel-Ange
75794 Paris Cédex 14, FR
Université Montpellier II y
Université Blaise Pascal Clermont II

72 Inventor/es: **Vioux, André;**
Le Bideau, Jean;
Neouze, Marie-Alexandra y
Leroux, Fabrice

74 Agente: **Curell Aguilá, Marcelino**

ES 2 358 672 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

La presente invención tiene por objeto unos geles conductores iónicos o ionogeles, su procedimiento de preparación así como las utilidades de dichos ionogeles.

5 El procedimiento sol-gel es bien conocido en la técnica anterior, simple de llevar a cabo, y el conformado de los materiales se desarrolla en unas condiciones suaves y fáciles (Brinker y Scherer, 1990). Clásicamente, el procedimiento sol-gel consiste en un proceso de hidrólisis y de condensación que, a partir de un precursor molecular (disolución verdadera), conduce a la formación de una disolución coloidal (o sol) y después, mediante conexión de las partículas coloidales, a la formación de un esqueleto sólido continuo denominado gel. El procedimiento sol-gel no hidrolítico es un caso particular de procedimiento sol-gel, que se desarrolla en ausencia de agua (Vioux, 1997). Otro caso particular notable consiste en un procedimiento sol-gel de obtención de geles de sílice mediante la utilización del ácido fórmico (formación de agua *in situ*) (Scharp, 1994; Dai, 2000).

15 Los líquidos iónicos están formados por la asociación de cationes y de aniones y se encuentran en estado líquido a temperatura próxima a la temperatura ambiente. Presentan unas propiedades notables tales como una volatilidad nula, una conductividad iónica elevada así como unas propiedades catalíticas. Se utilizan actualmente en numerosos campos, en particular como electrolitos (Bonhôte *et al.*, 1996; Olivier-Bourbigou *et al.*, 2000; Branco *et al.*, 2002; Doyle *et al.*, 2000; Noda *et al.*, 2000; Sun *et al.*, 2001).

La invención tiene como objetivo proporcionar un sólido monolítico en el que se confina un líquido iónico con el fin de asociar las propiedades fisicoquímicas de un sólido mineral u organomineral con las de un líquido iónico.

20 La invención tiene asimismo como objetivo proporcionar dicho sólido por vía sol-gel, siendo dicho sólido así obtenido estable en temperatura hasta 300-350°C, transparente y conductor iónico.

La presente invención tiene asimismo como objetivo proporcionar unos conductores iónicos sólidos, fáciles de realizar, estables y con buenas prestaciones hasta unas temperaturas por lo menos del orden de 250°C.

25 La invención tiene como objetivo proporcionar un gel conductor iónico o ionogel cuya síntesis se efectúa en una sola etapa que consiste en mezclar en fase homogénea una disolución, en medio líquido iónico, de uno o varios precursores sol-gel (alcoxilano, alquilalcoxilano, arilalcoxilano, halogenosilano, halogenoalcoxilano, alcóxido metálico, alquilalcóxido metálico o arilalcóxido metálico, halogenuro metálico, etc.), solos o en presencia de agua, de una disolución acuosa (ácida, básica, salina, etc.), de un ácido carboxílico, o de otro donante de oxígeno (alcohol, éter, etc.).

30 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de un gel conductor iónico en forma sólida, también designado "ionogel", caracterizado porque comprende una etapa de mezclado de un líquido iónico con por lo menos un precursor molecular que comprende por lo menos un grupo hidrolizable y, llegado el caso, en presencia de un ácido, tal como un ácido carboxílico, siendo la mezcla dejada a continuación en reposo durante uno o varios días hasta la obtención de un gel formado por policondensación del o de los precursor(es) molecular(es), que contiene en su seno el líquido iónico mencionado anteriormente y susceptible de ser conformado, en particular en forma de sólido monolítico transparente.

El procedimiento mencionado anteriormente se caracteriza porque comprende una única etapa de mezclado.

La expresión "gel conductor iónico" designa un esqueleto sólido continuo que presenta la propiedad de conducción iónica.

El término "ionogel" designa un esqueleto sólido continuo que contiene un líquido iónico.

40 La expresión "líquido iónico" designa la asociación de cationes y de aniones en el estado líquido a unas temperaturas próximas a la temperatura ambiente.

La expresión "precursor molecular" designa el agente reactivo que contiene el elemento o uno de los elementos de base del que estará formado el gel; el precursor presenta el o los elementos anteriores rodeados de ligandos (apéndices que no contienen el o los elementos de base). Se denomina asimismo "precursor sol-gel".

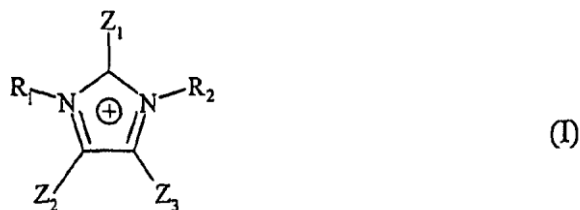
45 La expresión "grupo hidrolizable" designa un grupo químico unido a una entidad molecular y que puede ser separado de ésta mediante una hidrólisis.

La expresión "sólido monolítico" designa un compuesto en el estado sólido del que por lo menos una de sus dimensiones es por lo menos del orden del milímetro.

50 Según un modo de realización ventajoso de la presente invención, el ácido carboxílico utilizado es en particular el ácido fórmico o el ácido acético.

Un procedimiento ventajoso de la presente invención se caracteriza porque el líquido iónico se selecciona de entre los que comprenden a título de catión un núcleo imidazolio o piridinio, llegado el caso sustituido, en particular por uno o varios grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

Según un modo de realización ventajoso de la presente invención, el procedimiento se caracteriza porque el catión de dicho líquido iónico es un núcleo imidazolio de fórmula (I) siguiente:

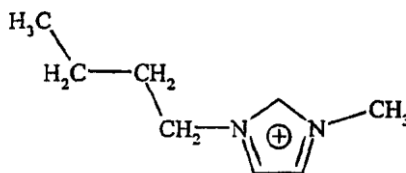


en la que:

- 5
- R₁ y R₂ representan un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y
 - Z₁, Z₂ y Z₃ representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

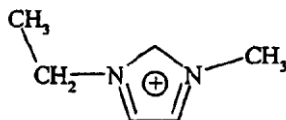
La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el catión es:

- el 1-butil-3-metilimidazolio de fórmula siguiente:

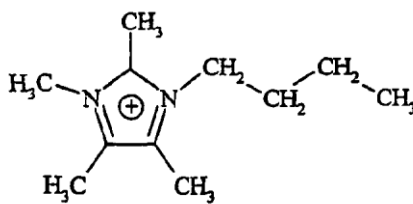


10

- o el 1-etil-3-metilimidazolio de fórmula siguiente:



- o el 1-butil-2,3,4,5-tetrametilimidazolio de fórmula siguiente:

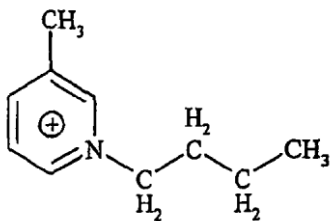


- 15
- Según un modo de realización ventajoso de la presente invención, el procedimiento se caracteriza porque el catión es un núcleo piridinio de fórmula (II) siguiente:



en la que R₁ y R₂ representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

- 20
- Según un modo de realización ventajoso de la presente invención, el procedimiento se caracteriza porque el catión es el 1-butil-3-metilpiridinio de fórmula siguiente:



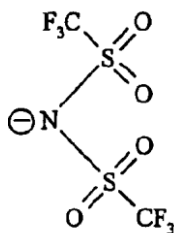
La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el líquido iónico contiene, a título de anión, los seleccionados de entre los halogenuros y los aniones perfluorados.

- 5 Los aniones halogenuros se seleccionan en particular de entre los aniones siguientes: cloruro, bromuro, fluoruro o yoduro.

Los aniones perfluorados se seleccionan en particular de entre los aniones siguientes: PF_6^- , BF_4^- , SO_3CF_3^- o $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$.

Según un modo de realización ventajoso de la presente invención, el anión es:

- 10 - la bis(trifluorometilsulfonil)imida $\text{N}(\text{CO}_2\text{CF}_3)_2^-$ de fórmula desarrollada:



- el hexafluorofosfato de fórmula PF_6^-

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el líquido iónico se selecciona de entre:

- 15 - la 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida,
 - la 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida,
 - el 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el precursor molecular se selecciona de entre los derivados de los elementos de los grupos 13, 14 y 15 de la tabla periódica, o los derivados de metales de transición.

- 20 La expresión "derivados de los elementos 13, 14 y 15 de la tabla periódica" designa unos compuestos químicos que comprenden uno o unos elementos de columnas del boro (B), del carbono (C) o del nitrógeno (N) de la clasificación de los elementos en la tabla de Mendeleiev. Son por ejemplo $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, $\text{Al}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, SnCl_4 o PCl_5 .

- 25 La expresión "derivados de metales de transición" designa los compuestos que contienen unos metales de transición (grupos 3 a 12) y diversos aniones o ligandos. Son por ejemplo TiCl_4 , $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$, $\text{Ti}(\text{N}(\text{CH}_3)_2)_4$ o $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$.

La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque el precursor molecular es un compuesto de fórmula general



en la que:

- 30 - x es un número entero comprendido entre 0 y 4,
 - R representa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y
 - R' representa
 * un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, o

* un grupo arilo que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, o

* un átomo de halógeno

siendo dicho compuesto en particular el tetrametoxisilano, el metiltrimetoxisilano, el feniltrióxido de silicio, o caracterizado porque el precursor molecular es una mezcla de compuestos tales como se han definido anteriormente.

- 5 Así, el precursor molecular tal como se utiliza en el procedimiento de la invención es en particular un alcoxisilano cuando $x = 0$. Dicho caso corresponde por ejemplo al tetrametoxisilano que responde a la fórmula siguiente: $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$.
- El precursor molecular tal como se utiliza en el procedimiento de la invención puede ser en particular un alquilalcoxisilano cuando $x \neq 0$ y R y R' representan un grupo alquilo. Dicho caso corresponde por ejemplo al metiltrimetoxisilano ($x = 1$) que responde a la fórmula siguiente: $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$.
- 10 Se pueden utilizar numerosos alcoxisilanos, tales como $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$ o $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$.
- El precursor molecular tal como se utiliza en el procedimiento de la invención puede ser en particular un arilalcoxisilano cuando $x \neq 0$, R' representa un grupo arilo y R representa un grupo alquilo. Dicho caso corresponde por ejemplo al feniltrióxido de silicio ($x = 1$) que responde a la fórmula siguiente: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$.
- 15 Por otra parte, el precursor molecular tal como se utiliza en el procedimiento de la invención puede ser en particular un halogenuro cuando $x = 4$ y R' representa un átomo de halógeno. Dicho caso corresponde por ejemplo a SiCl_4 .
- Según un modo de realización ventajoso de la presente invención, el procedimiento se caracteriza porque la relación molar líquido iónico/precursor molecular en la mezcla es de 1/2.
- La elección de esta relación molecular permite obtener un compuesto que presenta buenas características mecánicas (no friable, manipulable).
- 20 Según un modo de realización ventajoso de la presente invención, el procedimiento se caracteriza porque el ácido carboxílico es ácido fórmico.
- La utilización del ácido fórmico permite aumentar la velocidad de condensación.
- Según un modo de realización ventajoso de la presente invención, el procedimiento se caracteriza porque la relación molar precursor molecular/ácido carboxílico en la mezcla es de 1/50.
- 25 La elección de esta relación molecular permite aumentar la velocidad de condensación.
- Un procedimiento preferido según la presente invención se caracteriza porque la mezcla se deja reposar durante 7 a 9 días bajo atmósfera y temperatura ambiente.
- Un procedimiento preferido según la presente invención se caracteriza porque la mezcla se envejece bajo ultrasonidos durante 24 horas.
- 30 Este modo de realización preferido permite aumentar la velocidad de condensación gracias a una activación por ultrasonidos.
- La presente invención se refiere asimismo a un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, caracterizado porque los ionogeles obtenidos presentan las características siguientes:
- son unos sólidos monolíticos,
- 35
- son estables hasta unas temperaturas de aproximadamente 350°C,
 - son transparentes,
 - son unos conductores iónicos, estando su conductividad iónica comprendida en particular entre aproximadamente 10^{-4} y 10^{-3} S.cm⁻¹ a temperatura ambiente y entre 10^{-2} y 10^{-1} a 230°C.
- 40 La presente invención se refiere asimismo a unos ionogeles tales como los obtenidos mediante la realización de un procedimiento tal como se ha definido anteriormente, comprendiendo dichos ionogeles un líquido iónico tal como se ha definido anteriormente, confinado en el seno de una red sólida continua formada a partir de por lo menos un precursor molecular tal como se ha definido anteriormente.
- La expresión "red sólida continua" designa un esqueleto sólido que se extiende en todo el material sin interrupción.
- El término "confinado" designa que el líquido iónico sigue contenido en el material, que no se derrite ni se evapora.
- 45 La presente invención se refiere asimismo a unos ionogeles tales como se han definido anteriormente, caracterizados porque presentan las características siguientes:

- son unos sólidos monolíticos,
- son estables hasta unas temperaturas de aproximadamente 350°C,
- son transparentes,
- son unos conductores iónicos, estando su conductividad iónica comprendida en particular entre aproximadamente 10^{-4} y 10^{-3} S.cm⁻¹ a temperatura ambiente y entre 10^{-2} y 10^{-1} a 230°C.

La presente invención se refiere asimismo a unos ionogeleles tales como se han definido anteriormente, caracterizados por la presencia de una red sólida continua inorgánica.

Los ionogeleles preferidos de la invención están caracterizados porque presentan las propiedades mecánicas siguientes:

- un módulo de Young comprendido entre aproximadamente 50 y aproximadamente 100 MPa, en particular comprendido entre aproximadamente 52 y aproximadamente 75 MPa, y preferentemente de valor medio igual a aproximadamente 63 MPa, y
- una tensión a la ruptura comprendida entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 1,5 MPa, comprendida en particular entre aproximadamente 0,44 y aproximadamente 1,31 MPa, y preferentemente de valor medio igual a aproximadamente 0,82 MPa.

El módulo de Young es el módulo de elasticidad longitudinal y es igual a la relación entre la tensión y la deformación.

La tensión a la ruptura corresponde a la tensión aplicada para la fractura, o ruptura, de la probeta.

La presente invención se refiere asimismo a los ionogeleles tales como se han definido anteriormente, caracterizados porque son estables en medio acuoso.

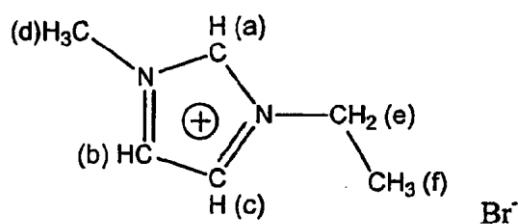
La presente invención se refiere asimismo a la utilización de ionogeleles tales como se han definido anteriormente:

- como materiales conductores, en particular en el marco de la preparación de acumuladores, de pilas de combustible, de células fotovoltaicas o de sistemas electrocromos, en particular de dispositivos de representación visual,
- como membranas para la realización de procedimientos de separación de gases o de líquidos, o de electrodiálisis,
- como fase estacionaria en análisis cromatográfico.

La invención podrá encontrar unas aplicaciones en base a su transparencia como a su conductividad iónica. Unas aplicaciones basadas en su transparencia se pueden prever por ejemplo mediante la incorporación de indicadores coloreados, o bien para unos sistemas electrocromos, por ejemplo para la representación visual. Unas aplicaciones basadas en su conductividad iónica se pueden prever por ejemplo en las baterías y en las pilas, por ejemplo las pilas de combustible que necesitan unas membranas conductoras iónicas de gran rendimiento a unas temperaturas del orden de 200°C. Una de las ventajas de la invención se basa en el hecho de que ésta permite disponer de conductores iónicos sólidos, fáciles de conformar, estables y con un buen rendimiento hasta unas temperaturas por lo menos del orden de 250°C. Se debe observar que los electrolitos poliméricos utilizados actualmente en las pilas, baterías y sistemas de intercambio de iones son estables hasta una temperatura como máximo del orden de 190°C; en efecto, a unas temperaturas superiores, se observa o bien una degradación de la membrana polimérica, o bien una evaporación del electrolito líquido; los electrolitos minerales imponen por su parte unas temperaturas de funcionamiento superiores a 600°C.

1. Síntesis del líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorosulfonil)imida (EtMelm⁺NTf₂⁻)

En un matraz de tres bocas de 500 ml provisto de un refrigerante a bolas se introducen 9,40 g de metilimidazol (0,115 moles) en 50 ml de acetato de etilo. Se añaden gota a gota 14,25 g de bromuro de etilo (0,126 moles) a temperatura ambiente. A continuación, se deja la mezcla durante dos horas a reflujo antes de ser extraída mediante tres veces 25 ml de acetato de etilo. El producto se seca al vacío a 70°C durante treinta minutos; es el etilmetilimidazolio bromuro.

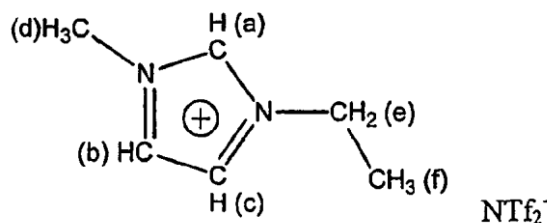


RMN ¹H: (200 MHz, CD₃CN): δ 9,42 (t, 1H, Ha); 7,63 (d, 1H, Hb); 7,55 (d, 1H, Hc); 3,93 (s, 3H, Hd); 4,28 (q, 2H, He); 1,50 (t, 3H, Hf).

5

Este producto se añade gota a gota a temperatura ambiente sobre una mezcla que contiene 50 ml de agua y 31,37 g de bis(trifluorosulfonil)imida de litio (0,109 moles). A continuación, la mezcla se agita durante dos horas a reflujo. El producto se extrae entonces con tres veces 20 ml de diclorometano antes de ser evaporado al vacío 70°C durante media hora.

El rendimiento global es de 86%,

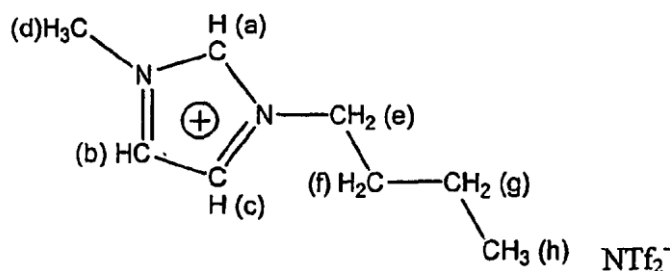


10

RMN ¹H: (200 MHz, CD₃CN): δ 8,46 (s, 1H, Ha); 7,42 (s, 1H, Hb); 7,37 (s, 1H, Hc); 3,93 (s, 3H, Hd); 4,28 (q, 2H, He); 1,50 (t, 3H, Hf).

2. Síntesis del líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorosulfonil)imida (BuMelm⁺NTf₂⁻)

El protocolo es el mismo que para la síntesis del etilmetilimidazolio bis(trifluorosulfonil)imida sustituyendo el bromuro de etilo por el bromuro de butilo, respetando las proporciones.

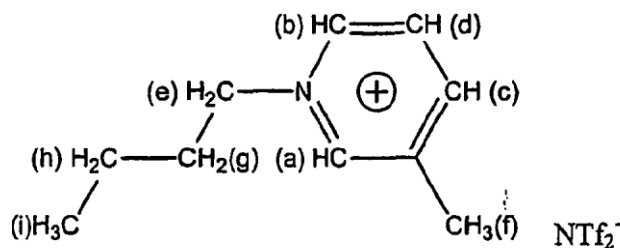


15

RMN ¹H: (200 MHz, CD₃CN): δ 8,41 (s, 1H, Ha); 7,42 (s, 1H, Hb); 7,37 (s, 1H, Hc); 3,85 (s, 3H, Hd); 4,18 (q, 2H, He); 1,95 (t, 2H, Hf); 1,38 (q, 2H, Hg); 1,01 (t, 3H, Hh).

3. Síntesis del líquido iónico 1-butil-3-metilpiridinio bis(trifluorosulfonil)imida (BuMePy⁺NTf₂⁻)

El precursor de este líquido iónico es la 3-picolina que se introduce en cantidad 1:1,1 con respecto al bromuro de butilo. El protocolo experimental es el mismo que el del protocolo 1.



20

RMN ¹H: (200 MHz, CD₃CN): δ 8,58 (s, 1H, Ha); 8,52 (d, 1H, Hb); 8,34 (d, 1H, Hc); 7,94 (t, 1H, Hd); 4,50 (t, 2H, He); 2,56 (s, 3H, Hf); 1,90 (s, 2H, Hg); 1,41 (s, 2H, Hh); 0,96 (t, 3H, Hi).

4. Síntesis del líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorosulfonil)imida (BuMelm⁺NTf₂⁻) asistida por ultrasonidos

25

En un vaso de precipitados se introducen 4,89 g de metilimidazol (0,059 moles) y 8,98 g de bromuro de butilo (0,065 moles). El vaso de precipitados se dispone bajo ultrasonidos, regulados con una pulsación de 2 segundos, con una potencia instantánea de 15 W. El butilmetilimidazolio bromuro se obtiene con 100% de rendimiento.

A continuación, este producto se añade gota a gota a temperatura ambiente sobre una mezcla que contiene 50 ml de agua y una cantidad equimolar de bis(trifluorosulfonyl)imida de litio. A continuación, la mezcla se mantiene durante dos horas a reflujo. El producto se extrae entonces con tres veces 20 ml de diclorometano antes de ser evaporado al vacío a 70°C durante media hora. El rendimiento global es de 94%.

5 5. Síntesis de las pastillas a base de tetrametoxisilano, que contiene el líquido iónico EtMelm⁺NTf₂⁻

En un recipiente, en particular un tubo de teflón, se introducen en el orden: 1 ml de EtMelm⁺NTf₂⁻ (3,6 mmoles), 2 ml de ácido fórmico (53 mmoles) y 1 ml de tetrametoxisilano (6,8 mmoles). El sistema, después de la homogeneización, se deja gelificar a presión y a temperatura ambiente. La gelificación se lleva a cabo al final de aproximadamente una hora y media y el envejecimiento dura de 7 a 9 días. La pastilla obtenida es transparente.

10 6. Síntesis de las pastillas a base de tetrametoxisilano, que contiene el líquido iónico BuMelm⁺NTf₂⁻

El procedimiento es el mismo que en el protocolo 5 manteniendo la relación molar 1/2 entre líquido iónico y tetrametoxisilano.

7. Síntesis de las pastillas a base de una mezcla tetrametoxisilano/metiltrimetoxisilano, que contiene el líquido iónico EtMelm⁺NTf₂⁻

15 En un vaso de precipitados se mezclan x ml de tetrametoxisilano e y ml de metiltrimetoxisilano (siendo x + y = 2 ml). Típicamente, para una pastilla que presenta una relación molar de 1 por 1 entre los dos coprecursores: x= y = 1 ml. A continuación, en un recipiente, en particular un tubo de teflón, se introducen en el orden: 1 ml de EtMelm⁺NTf₂⁻ (3,6 mmoles), 2 ml de ácido fórmico (53 mmoles) y 1 ml de mezcla de precursores (6,8 mmoles de equivalente Si). La mezcla se agita. A continuación, el sistema se deja gelificar a presión y a temperatura ambiente. La gelificación se lleva a cabo al final de aproximadamente dos horas y el envejecimiento dura de 7 a 9 días. La pastilla obtenida es transparente.

20 8. Síntesis de las pastillas a base de una mezcla tetrametoxisilano/metiltrimetoxisilano, que contiene el líquido iónico BuMelm⁺NTf₂⁻

25 El procedimiento es el mismo que en el protocolo 7 manteniendo la relación molar 1/2 entre líquido iónico y precursores sililados.

9. Síntesis de las pastillas a base de una mezcla tetrametoxisilano/feniltrietoxisilano, que contiene el líquido iónico EtMelm⁺NTf₂⁻

30 En un vaso de precipitados se mezclan x ml de tetrametoxisilano e y ml de feniltrietoxisilano (siendo x + y = 2 ml). Típicamente, para una pastilla que presenta una relación molar de 1 por 0,6 entre los dos coprecursores: x= y = 1 ml. A continuación, el procedimiento es el mismo que en el protocolo 7 manteniendo la relación molar 1/2 entre líquido iónico y precursor sililado.

10. Síntesis de las pastillas a base de una mezcla tetrametoxisilano/feniltrietoxisilano, que contiene el líquido iónico BuMelm⁺NTf₂⁻

35 El procedimiento es el mismo que en el protocolo 9 manteniendo la relación molar 1/2 entre líquido iónico y precursores sililados.

11. Síntesis de las pastillas a base de tetrametoxisilano, que contiene el líquido iónico BuMelm⁺NTf₂⁻; asistido por ultrasonidos

40 El protocolo es el mismo que en el protocolo 6, pero una vez añadidos los productos. La gelificación se lleva a cabo durante una hora y media bajo campana y después la mezcla se dispone durante 24 horas bajo ultrasonidos regulados con una pulsación de 2 segundos y una potencia instantánea de 15 W. La pastilla obtenida es transparente.

12. Síntesis de las probetas para ensayos mecánicos de flexión

45 Previamente al moldeo de las probetas, la mezcla se realiza como sigue: 20 ml de BuMelm⁺NTf₂⁻, 40 ml de ácido fórmico y 20 ml de mezcla de coprecursores, tal como se ha descrito en los protocolos 7 y 9. A continuación, con 1,7 ml de esta mezcla, se llenan unos cilindros de 6 mm de diámetro y de 65 mm de altura. La gelificación y el envejecimiento tienen lugar después durante dos semanas bajo campana.

13. Mediciones de resistencia mecánica en flexión sobre ionogeles

Los ensayos son unos experimentos de flexión en tres puntos sobre las probetas descritas en el protocolo 10. La relación entre diámetro y longitud de las probetas es de 1/10. La velocidad de desplazamiento del ariete es de 500 μm.min⁻¹. La célula utilizada pesa 2 kg y el aparato es de marca Instron.

14. Mediciones de conductividad

Las pastillas monolíticas se utilizan tal cual. Estudio sobre muestras másicas de dimensiones medias: diámetro 17-20 mm, grosor 4-5 mm.

Las pastillas discoides han estado durante 3 semanas en una atmósfera a 60% de humedad relativa.

- 5 Un depósito de oro se efectúa a continuación mediante depósito sobre las dos caras de la pastilla, el canto se protege mediante un protector. Condición de depósito: gas Argón, presión 6 mbar ($\approx 2 \cdot 10^{-1}$ atm) intensidad 40 mA, tiempo de 15' sobre cada cara, aparato S150A Sputter coater Edwards.

□

Las mediciones de impedancia compleja se efectúan con la ayuda de un analizador de frecuencia (Solartron 1174).

- 10 Se utilizan dos dispositivos para el estudio en temperatura:
 - una célula (con efecto Pelletier) permite el estudio en el intervalo -120 a +80°C,
 - un horno extiende la parte alta temperatura del ambiente a +300°C.

Unas pastillas de platino constituyen los contactos.

En cada caso, el intervalo de frecuencia utilizado es de 10 a 10^6 Hz.

- 15 Un modelo de tipo RKQ (R y K en paralelo con Q en serie) se utiliza para simular los espectros de impedancia. La conductividad se expresa después en ley de Arrhenius.

15. Análisis termogravimétricos/Mediciones de la estabilidad en temperatura

Los análisis se llevan a cabo sobre las pastillas pulverizadas. El aparato utilizado es una termobalanza Netzsch STA 409. Las mediciones se realizan bajo flujo de aire a $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, de 22°C a 600°C a razón de $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

- 20 **16. Estabilidad de las pastillas en medio acuoso**

La estabilidad de las pastillas se ensaya introduciendo unas semi-pastillas en un vaso de precipitados de 25 ml llenado con 15 ml de agua destilada y cerrado mediante una película.

RESULTADOS

ENSAYOS MECÁNICOS

- 25 **1) Caso del ionogel obtenido a partir del precursor molecular tetrametoxisilano y del líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida**

Módulo de Young $E = 63 \pm 7 \text{ MPa}$

Tensión a la ruptura $\sigma = 0,8 \pm 0,2 \text{ MPa}$

- 30 Estos valores son del orden de los obtenidos comúnmente para los aerogeles ya descritos en la bibliografía de densidad próxima a 0,3. Los aerogeles descritos en la bibliografía son unos geles secados en unas condiciones hipercríticas. Estos valores corresponden por lo tanto a unos materiales frágiles, pero no friables y manipulables.

2) Caso de ionogeles obtenidos a partir de las mezclas de precursores sililados A (tetrametoxisilano/metiltrimetoxisilano 50/50 mol%) y B (tetrametoxisilano/feniltrietoxisilano 62/38 mol%) y líquido iónico 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida

	Mezcla A	Mezcla B
Módulo de Young E (MPa)	20	10
Tensión a la ruptura σ (MPa)	0,6	0,3

- 35 CONDUCTIVIDADES

1)

Precursor molecular: tetrametoxisilano

Líquido iónico: 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida

Conductividad (σ en S.cm ⁻¹)				
a -20°C	a 0°C	a 50°C	a 150°C	a 200°C
$5,4 \times 10^{-5}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-3}$	$6,6 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-2}$

2)

Precursor molecular: tetrametoxisilano + metiltrimetoxisilano

5 Líquido iónico: 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida

Conductividad (σ en S.cm ⁻¹)				
a -20°C	a 0°C	a 50°C	a 150°C	a 200°C
$1,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-5}$	$3,0 \times 10^{-4}$	$1,8 \times 10^{-2}$	$3,2 \times 10^{-2}$

3) Estabilidad de los rendimientos:

Los ionogel han sido sometidos a unas mediciones de conductividad a 200°C, repetidas cada 30 minutos durante 16 horas: no se ha constatado ninguna degradación de la conductividad.

10 Estos valores de conductividad clasifican los ionogel entre los mejores conductores iónicos sólidos conocidos en la actualidad, y particularmente los clasifican como los que presentan la mejor asociación conductividad iónica/comportamiento en temperatura.

ESTABILIDAD EN MEDIO ACUOSO**1) Caso de los ionogel a base de tetrametoxisilano**

15 Al cabo de algunas horas, el líquido iónico se extrae mediante agua; sólo queda por lo tanto el esqueleto inorgánico formado por el precursor molecular.

2) Caso de los ionogel obtenidos mediante una mezcla de tetrametoxisilano x/feniltrietoxisilano y o tetrametoxisilano x/metiltrimetoxisilano y, siendo y <30 mol%

20 Al cabo de dos meses, el líquido iónico se desplaza mediante agua; sólo queda por lo tanto el esqueleto inorgánico formado por el precursor molecular.

3) Caso de los ionogel obtenidos mediante una mezcla de tetrametoxisilano x/feniltrietoxisilano y o tetrametoxisilano x/metiltrimetoxisilano y, siendo y >30 mol%

La estabilidad en medio acuoso de estos ionogel ha sido ensayada durante cinco meses y se constata que la pastilla conserva su integridad, estando el líquido iónico todavía atrapado en el interior de los poros de la matriz.

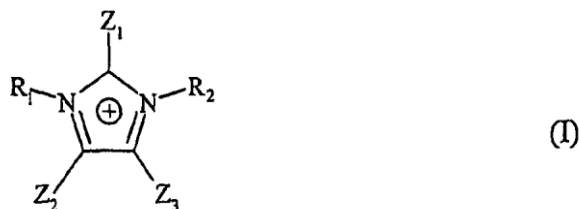
25

REFERENCIAS

- Branco *et al.* (2002) Chem. Eur. J., 8(16), 3671-3677,
- Brinker y Scherer (1990) Sol-Gel Science, Academic Press, San Diego,
- Dai *et al.* (2000) Chem. Commun., 243-244,
- Doyle *et al.* (2000) Journal of The Electrochemical Society, 147(1), 34-37,
- 30 - Noda *et al.* (2000) Electrochimica Acta, 45, 1265-1270,
- Olivier-Bourbigou *et al.* (2000) Journal of Molecular Catalysis, A: Chemical, 182-183, 419-437,
- Sharp (1994) Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2, 35-41,
- Sun *et al.* (2001) Electrochimica Acta, 46, 1703-1708,
- Vioux (1997) Chem. Mater., 9, 2292-2299.

REIVINDICACIONES

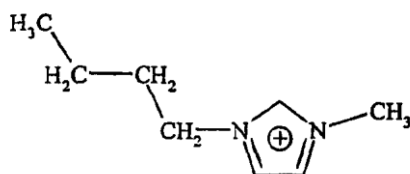
1. Utilización de un gel conductor iónico en forma sólida, también designado "ionogel", preparado según un procedimiento que comprende una etapa de mezclado de un líquido iónico con por lo menos un precursor molecular que comprende por lo menos un grupo hidrolizable, llegado el caso en presencia de un ácido, tal como un ácido carboxílico, siendo la mezcla después dejada reposar durante uno o varios días hasta obtener un gel formado mediante policondensación del o de los precursor(es) molecular(es), que contiene en su seno el líquido iónico mencionado anteriormente, y susceptible de ser conformado, en particular en forma de sólido monolítico transparente:
- 5 - como materiales conductores, en particular en el marco de la preparación de acumuladores, de pilas de combustible, de células fotovoltaicas o de sistemas electrocromos,
- 10 - como membranas para la realización de procedimientos de separación de gases o de líquidos, o de electrodiálisis,
- como fase estacionaria en análisis cromatográfico.
2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada porque el líquido iónico se selecciona de entre los que comprenden a título de catión un núcleo imidazolio o piridinio, llegado el caso sustituido, en particular por uno o varios grupos alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.
- 15 3. Utilización según la reivindicación 2, caracterizada porque el catión es un núcleo imidazolio de fórmula (I) siguiente:



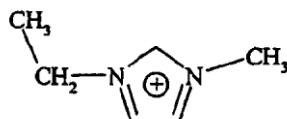
en la que:

- R₁ y R₂ representan un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y
 - Z₁, Z₂ y Z₃ representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.
- 20 4. Utilización según la reivindicación 3, caracterizada porque el catión es:

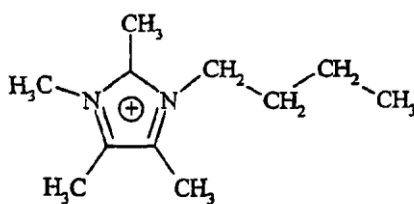
- el 1-butil-3-metilimidazolio de fórmula siguiente:



- o el 1-etil-3-metilimidazolio de fórmula siguiente:



- 25 - o el 1-butil-2,3,4,5-tetrametilimidazolio de fórmula siguiente:



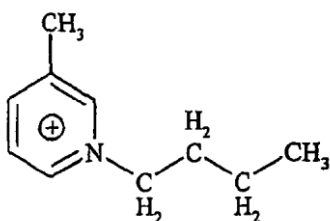
5. Utilización según la reivindicación 2, caracterizada porque el catión es un núcleo piridinio de fórmula (II) siguiente:



en la que R₁ y R₂ representan un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono.

6. Utilización según la reivindicación 5, caracterizada porque el catión es

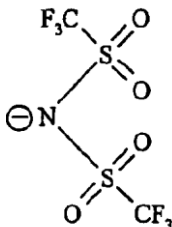
5 - el 1-butil-3-metilpiridinio de fórmula siguiente:



7. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el líquido iónico contiene, a título de anión, los seleccionados de entre los halogenuros y los aniones perfluorados.

8. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el anión es:

10 - la bis(trifluorometilsulfonil)imida de fórmula:



- el hexafluorofosfato de fórmula PF₆⁻

9. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque el líquido iónico se selecciona de entre:

15 - la 1-butil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida,
 - la 1-etil-3-metilimidazolio bis(trifluorometilsulfonil)imida,
 - el 1-butil-3-metilimidazolio hexafluorofosfato.

10. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque el precursor molecular se selecciona de entre los derivados de los elementos de los grupos 13, 14 y 15 de la tabla periódica, o los derivados de metales de transición.

20

11. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque el precursor molecular es un compuesto de fórmula general: R'_x(RO)_{4-x}Si, en la que:

- x es un número entero comprendido entre 0 y 4,
 - R representa un grupo alquilo de 1 a 4 átomos de carbono, y

25

- R' representa

* un grupo alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, o

* un grupo arilo que comprende de 6 a 30 átomos de carbono, o

* un átomo de halógeno,

siendo dicho compuesto en particular el tetrametoxisilano, el metiltrimetoxisilano, el feniltrietoxisilano, o caracterizada porque el precursor molecular es una mezcla de compuestos tales como los definidos anteriormente.

- 5 12. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque la relación molar líquido iónico/precursor molecular en la mezcla es de 1/2.
13. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada porque el ácido carboxílico es ácido fórmico.
- 10 14. Utilización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada porque la relación molar precursor molecular/ácido carboxílico en la mezcla es de 1/50.
15. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada porque la mezcla se deja reposar durante 7 a 9 días bajo atmósfera y temperatura ambientes.
16. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 15, caracterizada porque la mezcla se envejece bajo ultrasonidos durante 24 horas.
- 15 17. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 16, caracterizada porque los ionogeles obtenidos presentan las características siguientes:
- son unos sólidos monolíticos,
 - son estables hasta unas temperaturas de aproximadamente 350°C,
 - son transparentes,
- 20 - son unos conductores iónicos, estando su conductividad iónica comprendida en particular entre aproximadamente 10^{-4} y 10^{-3} S.cm⁻¹ a temperatura ambiente y entre 10^{-2} y 10^{-1} a 230°C.
18. Ionogeles, caracterizados porque presentan las características siguientes:
- son unos sólidos monolíticos,
 - son estables hasta unas temperaturas de aproximadamente 350°C,
- 25 - son transparentes,
- son unos conductores iónicos, estando su conductividad iónica comprendida en particular entre aproximadamente 10^{-4} y 10^{-3} S.cm⁻¹ a temperatura ambiente y entre 10^{-2} y 10^{-1} a 230°C.
19. Ionogeles según la reivindicación 18, caracterizados porque presentan una red sólida continua.
- 30 20. Ionogeles según cualquiera de las reivindicaciones 18 y 19, caracterizados porque presentan las propiedades mecánicas siguientes:
- un módulo de Young comprendido entre 50 y 100 MPa, comprendido en particular entre 52 y 75 MPa, y preferentemente de valor medio igual a 63 MPa, y
 - una tensión a la ruptura comprendida entre 0,1 y 1,5 MPa, comprendida en particular entre 0,44 y 1,31 MPa, y preferentemente de valor medio igual a 0,82 MPa.
- 35 21. Ionogeles según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, caracterizados porque son estables en medio acuoso.