

⑤④ FIBRE OPTIQUE FONCTIONNALISEE PAR DES SONDAS ET DES CATIONS ORGANIQUES,
SES PROCEDES D'OBTENTION, ET SES UTILISATIONS, NOTAMMENT POUR LA MESURE
IN SITU DE LA CONCENTRATION EN LITHIUM DANS L'ELECTROLYTE D'UNE BATTERIE.

②② Date de dépôt : 23.09.22.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : Commissariat à l'Energie Atomique
et aux Energies Alternatives Etablissement public —
FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 29.03.24 Bulletin 24/13.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 20.09.24 Bulletin 24/38.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : PONCELET Olivier, DE SOUSA
NOBRE Sonia, RACCURT Olivier et VILLEMIN Elise.

⑦③ Titulaire(s) : Commissariat à l'Energie Atomique et
aux Energies Alternatives Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : GEVERS & ORES.



Description

Titre de l'invention : FIBRE OPTIQUE FONCTIONNALISEE PAR DES SONDES ET DES CATIONS ORGANIQUES, SES PROCEDES D'OBTENTION, ET SES UTILISATIONS, NOTAMMENT POUR LA MESURE IN SITU DE LA CONCENTRATION EN LITHIUM DANS L'ELECTROLYTE D'UNE BATTERIE

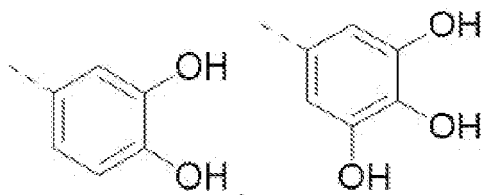
- [0001] La présente invention concerne une fibre optique fonctionnalisée par greffage sur au moins une partie de sa surface d'une pluralité de premiers groupes comprenant une sonde et par greffage, sur ladite au moins une partie de sa surface ou sur les premiers groupes, d'une pluralité de seconds groupes comprenant un cation organique, ainsi que ses procédés d'obtention.
- [0002] La présente invention vise également les utilisations de ladite fibre optique, notamment pour la mesure de la concentration en lithium, en particulier pour la mesure in situ, voire in operando, de la concentration en lithium dans l'électrolyte d'une batterie.
- [0003] Les avantages de la propulsion électrochimique des véhicules électriques et la nécessité d'un stockage d'énergie efficient à grande échelle, notamment dans les transports, ont induit une demande croissante de batteries hautes performances, c'est-à-dire notamment sûres, efficaces et fiables, dans les appareils électroniques portables et les véhicules électriques. Le développement de batteries plus grandes, avec une densité énergétique plus élevée et des exigences de sécurité plus strictes est ainsi crucial.
- [0004] Dans ce contexte, les batteries Li-ion ont considérablement progressé au cours des dernières décennies, notamment sur des problématiques allant de la sécurité thermique à la stabilité en cyclage.
- [0005] Cependant, pour atteindre le prochain niveau d'innovations en matière de batteries Li-ion, il est nécessaire de développer des capteurs pouvant être utilisés pour sonder les batteries en temps réel et in operando, afin de permettre d'optimiser les performances et de déterminer plus précisément l'état des cellules.
- [0006] Les systèmes conventionnels de gestion des batteries, qui s'appuient généralement sur des paramètres tels que le courant, la tension et la température, fournissent des informations limitées sur les processus chimiques et physiques qui se déroulent dans la batterie pendant son fonctionnement. La compréhension des processus de dégradation et de leur évolution dans le temps est également limitée en raison de la nature

complexe des batteries. Afin d'améliorer la durée de vie, la sécurité et la fiabilité des batteries actuelles ainsi que des technologies de batteries émergentes, des informations plus détaillées provenant des cellules sont nécessaires.

- [0007] En particulier, il est important de pouvoir connaître la concentration locale en ion lithium au sein de l'électrolyte de ces batteries. Cette concentration varie lors des cycles de charge et de décharge, surtout au cours du vieillissement de la cellule. La perte de lithium actif par des processus de dégradation interne de la cellule, tels que par exemple la croissance de l'interface solide/électrolyte (SEI pour Solid-Electrolyte Interface) va engendrer une perte de performance.
- [0008] De nombreuses tentatives ont été faites pour observer les distributions de lithium dans les électrodes par des techniques telles que l'absorption des rayons X au voisinage du seuil (XANES), la résonance magnétique nucléaire (RMN), la diffraction des rayons X, la diffraction des neutrons, l'émission de rayons γ/x induite par des particules (PIGE/PIXE), la microspectroscopie Raman et la spectroscopie photoélectronique aux rayons X durs (HX-PES). Ces techniques ne permettent toutefois pas de mesurer directement la concentration de lithium dans l'électrolyte. En outre, ces techniques ne permettent pas de mesure in situ, voire in operando, ou nécessitent même de démonter la batterie à analyser. Elles sont également très coûteuses. Ce sont en fait des techniques de laboratoire inutilisables pour le monitoring d'un pack batterie en fonctionnement.
- [0009] Des sondes, en particulier à base de groupe aryl ou hétéroaryl substitué par aux moins deux groupes vicinaux choisis parmi $-OH$ et les groupes alcoxy en C_1-C_3 , sont susceptibles de pouvoir permettre la mesure de la concentration en lithium dans les conditions précitées. Cependant, la concentration de lithium à mesurer est souvent très élevée (de l'ordre d'1 à 2M), et nécessite une quantité élevée de ces sondes pour une mesure effective. Or ces sondes ont tendance, lorsqu'elles ne complexent pas le lithium, de s'auto-condenser, ce qui engendre une baisse du nombre de ces sondes, pourtant critique comme indiqué ci-dessus. En effet, lors des cycles de charge ou décharge de la batterie, les ions lithium migrent vers les électrodes. Le risque est que les molécules chélatantes soient dégradées (avec notamment formation de goudrons), et donc d'observer une baisse de sensibilité.
- [0010] Un objectif de l'invention est ainsi de fournir un capteur permettant de mesurer localement, in situ voire in operando, la concentration en lithium au cœur de la batterie, dans l'électrolyte, et de donner notamment une information en temps réelle qui soit exploitable par le système de contrôle des batteries d'accumulateurs (BMS pour « Battery Management System »). A cet effet, le capteur de l'invention est stable dans les électrolytes, notamment dans les carbonates organiques, et ne perturbe pas le fonctionnement de la batterie.

- [0011] Un autre objectif de l'invention est de fournir un capteur pouvant être facilement obtenu à partir de matériaux usuels (à savoir des fibres optiques).
- [0012] Encore un autre objectif de l'invention est de fournir un capteur pouvant facilement être mis en œuvre dans une méthode de mesure simple, rapide et peu coûteuse, de la concentration en lithium. Il s'agit d'une simple mesure de fluorescence, qui répond donc aux critères précités.
- [0013] Encore un autre objectif de l'invention est de fournir un capteur stable dans le temps, et permettant de mesurer à tout moment des concentrations élevées en lithium.
- [0014] Dans ce contexte, les Inventeurs ont identifié de manière surprenante que la présence sur le capteur de cations organiques permet de protéger les sondes, notamment de l'autocondensation, et de les stabiliser, tout en ne gênant en rien la mesure de la concentration en lithium par les sondes. En effet, en présence de lithium, le complexe avec la sonde se reforme au détriment du cation organique. La présence de cations organiques greffés permet ainsi de conserver la sensibilité du capteur de lithium dans le temps.
- [0015] Ainsi, selon un premier aspect, l'invention concerne une fibre optique portant sur au moins une partie de sa surface une pluralité de groupes A, et une pluralité de groupes B,
- [0016] les groupes A portant un groupe R étant un groupe aryl ou hétéroaryl substitué par aux moins deux groupes vicinaux choisis parmi -OH et les groupes alcoxy en C₁-C₃, en particulier -OMe, lesdits groupes vicinaux étant plus particulièrement -OH,
- [0017] les groupes B portant un groupe R' étant un cation organique.
- [0018] Par « cation organique », on entend en particulier un groupe organique portant une charge positive. Il peut par exemple s'agir d'un groupe comprenant un atome N protoné.
- [0019] Selon un mode de réalisation particulier, le contre-ion de l'anion organique est PF₆⁻ (hexafluorophosphate).
- [0020] Sauf indication contraire, lorsqu'il est mentionné « groupe A », il est entendu qu'il s'agit du groupe A, en incluant le groupe R (qui est ainsi un substituant du groupe A). Il en est de même du groupe B avec le groupe R'.
- [0021] Selon un mode de réalisation particulier, la pluralité de groupes A et la pluralité de groupes B sont directement portés par ladite au moins une partie de sa surface.
- [0022] Selon un autre mode de réalisation particulier, les groupes A sont substitués par au moins un groupe B, en particulier par un groupe B.
- [0023] Ladite au moins une partie de la surface est par exemple située en bout de fibre, ou le long de la fibre ([Fig.1]).
- [0024] Selon un mode de réalisation particulier, le groupe R est choisi parmi les groupes suivants:

[0025] [Chem.1]

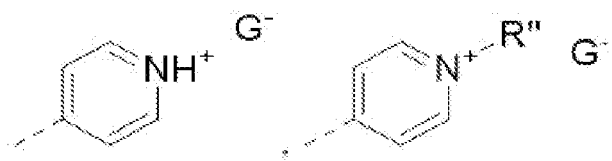


[0026] Selon un mode de réalisation particulier, le groupe R' est choisi parmi les ammoniums quaternaires et les cations hétéroaromatiques, en particulier les cations aza-hétéroaromatiques.

[0027] Les ammoniums quaternaires sont notamment les ammoniums quaternaires des bases suivantes : aniline, phénylpyridine, quinoline, isoquinoline, pyrrole, indole et pipéridine, ces bases étant optionnellement substituées par un ou plusieurs substituants, par exemple des alkyles en C1-C3, en particulier un méthyle.

[0028] Selon un mode de réalisation particulier, le groupe R' est choisi parmi les groupes suivants:

[0029] [Chem.2]



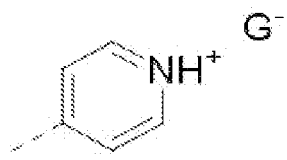
[0030] dans lesquels :

[0031] G⁻ représente un anion PF₆⁻, un anion triflimidate ([CF₃SO₂)₂N]⁻) ou un anion halogéné, par exemple Cl⁻, G étant de préférence PF₆⁻ ;

[0032] R'' représente un alkyle en C1-C3, en particulier un méthyle.

[0033] Selon un mode de réalisation plus particulier, le groupe R' est choisi parmi les groupes suivants:

[0034] [Chem.3]



[0035] dans lequel :

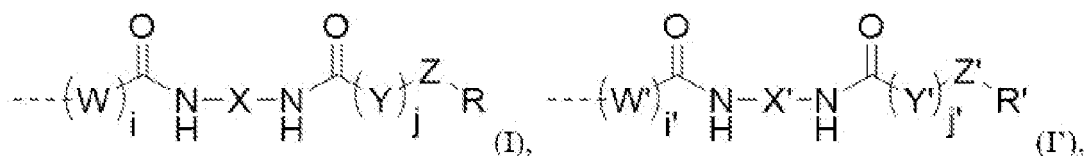
[0036] G⁻ représente un anion PF₆⁻, un anion triflimidate ([CF₃SO₂)₂N]⁻) ou un anion halogéné, par exemple Cl⁻, G étant de préférence PF₆⁻.

[0037] Selon un mode de réalisation particulier, les groupes A et/ou B sont des chaînes portant respectivement le groupe R ou R', en particulier en position terminale, ces chaînes étant indépendamment choisies parmi les chaînes alkyles ou alcényles linéaires

ou branchés, lesquelles sont optionnellement interrompues par un ou des atomes ou groupes choisis parmi -NH-, O, S, urée, uréthane, amide, ester, les arène diyles et les hétéroarènes diyles.

[0038] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne une fibre optique telle que définie précédemment portant sur au moins une partie de sa surface une pluralité de groupes de formule (I) et une pluralité de groupes de formule (I') suivantes :

[0039] [Chem.4]



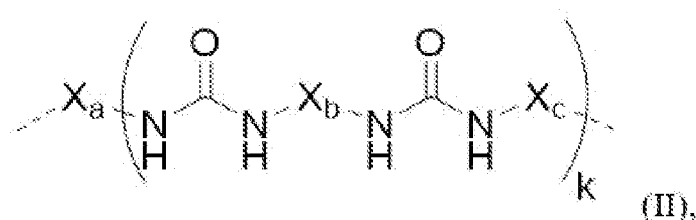
[0040] dans lesquelles :

[0041] W, W', Y et Y' sont indépendamment choisis parmi O et NH ;

[0042] i, i', j et j' sont indépendamment choisis parmi 0 et 1 ;

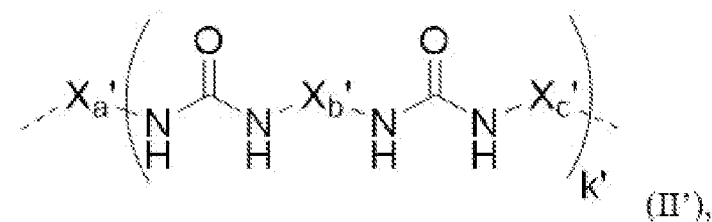
[0043] X représente un groupe de formule (II) suivante :

[0044] [Chem.5]



[0045] X' représente un groupe de formule (II') suivante :

[0046] [Chem.6]



[0047] X_a , $\text{X}_{a'}$, X_c et $\text{X}_{c'}$ sont indépendamment choisis parmi :

- les groupes X_{a1} étant des alcane diyles linéaires et branchés en $\text{C}_1\text{--C}_{12}$, en particulier les groupes de formule $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---}$ avec n de 1 à 12, ou des alcène diyles linéaires et branchés en $\text{C}_2\text{--C}_{12}$, les groupes X_{a1} étant notamment des alcane diyles linéaires et branchés en $\text{C}_1\text{--C}_{12}$;
- les groupes de formule $\text{---X}_{a1}\text{---NH---X}_{a1}\text{---}$, où X_{a1} est à chaque occurrence indépendamment tel que défini ci-dessus, en particulier les groupes de formule $\text{---}(\text{CH}_2)_n\text{---NH---}(\text{CH}_2)_m\text{---}$ avec n et m étant indépendamment de 1 à 12 ;
- les groupes de formule $\text{---X}_{a1}\text{---NHC(=O)---NH---X}_{a1}\text{---}$ ou $\text{---X}_{a1}\text{---NHC(=O)---NH---X}_{a1}\text{---}$

NHC(=O)-NH-X_{a1} -, où X_{a1} est à chaque occurrence indépendamment tel que défini ci-dessus, en particulier les groupes de formule $-(\text{CH}_2)_n$ -

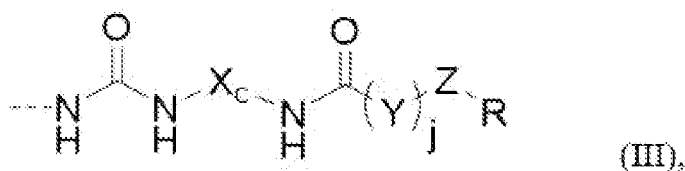
$\text{NHC(=O)-NH-(CH}_2)_m$ - avec n et m étant indépendamment de 1 à 12 ;

[0048] X_b et X_b' sont indépendamment choisis parmi :

- les alcane diyles linéaires et branchés en C_1 - C_{12} , en particulier les groupes de formule $-(\text{CH}_2)_n$ - avec n de 1 à 12, les alcane triyles branchés en C_1 - C_{12} , et les alcène diyles linéaires et branchés en C_2 - C_{12} , les groupes X_b et X_b' étant notamment des alcane diyles ou triyles linéaires et branchés en C_1 - C_{12} ; portant optionnellement, notamment en position(s) terminale(s), au moins un groupe $-(\text{O-CH}_2\text{-CH}_2)_p$ - ou $-(\text{O-CH}_2\text{-C(CH}_3)_2)_p$ -, avec p étant un entier de 1 à 10 ;
- les arène diyles et les hétéroarène diyles ;

[0049] X_b étant optionnellement substitué par un groupe A de formule (III) suivante :

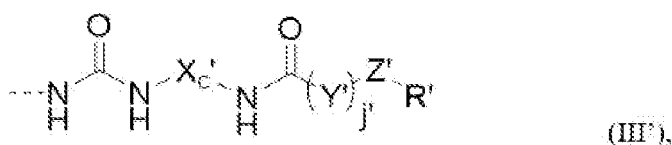
[0050] [Chem.7]



[0051] X_c , Y, j, Z et R étant tels que définis ci-dessus ou ci-dessous,

[0052] X_b' étant optionnellement substitué par un groupe A de formule (III') suivante :

[0053] [Chem.8]



[0054] X_c' , Y' , j' , Z' et R' étant tels que définis ci-dessus ou ci-dessous,

[0055] Z et Z' étant indépendamment absents ou choisis parmi les alcane diyles linéaires et branchés en C_1 - C_{12} et les alcène diyles linéaires et branchés en C_2 - C_{12} , Z étant en particulier un alcane ou un alcène diyle linéaire en C_2 , ledit groupe Z étant optionnellement substitué par un groupe $-\text{COOH}$;

[0056] R et R' sont tels que définis précédemment.

[0057] Selon un mode de réalisation particulier, W et W' , Y et Y' , X et X' , i et i' , et/ou j et j' sont identiques ; W et W' , Y et Y' , X et X' , i et i' , et j et j' étant identiques.

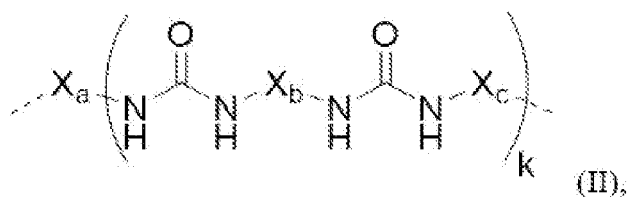
[0058] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne une fibre optique telle que définie précédemment, dans laquelle :

- les groupes de formule (I) sont choisis parmi les groupes de formule suivante :

- les groupes de formule (I') sont choisi parmi les groupes de formule suivante :

[0067] X représente un groupe de formule (II) suivante :

[0068] [Chem.12]



[0069] X_a et X_c sont indépendamment choisis parmi :

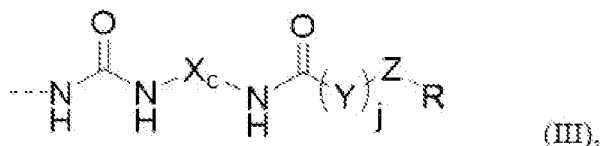
- les groupes X_{a1} étant des alcane diyles linéaires et branchés en C_1 - C_{12} , en particulier les groupes de formule $-(CH_2)_n-$ avec n de 1 à 12, ou des alcène diyles linéaires et branchés en C_2 - C_{12} , les groupes X_{a1} étant notamment des alcane diyles linéaires et branchés en C_1 - C_{12} ;
- les groupes de formule $-X_{a1}-NH-X_{a1}-$, où X_{a1} est à chaque occurrence indépendamment tel que défini ci-dessus, en particulier les groupes de formule $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ avec n et m étant indépendamment de 1 à 12 ;
- les groupes de formule $-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-$ ou $-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-$, où X_{a1} est à chaque occurrence indépendamment tel que défini ci-dessus, en particulier les groupes de formule $-(CH_2)_n-NHC(=O)-NH-(CH_2)_m-$ avec n et m étant indépendamment de 1 à 12 ;

[0070] X_b est choisi parmi :

- les alcane diyles linéaires et branchés en C_1 - C_{12} , en particulier les groupes de formule $-(CH_2)_n-$ avec n de 1 à 12, et les alcane triyles branchés en C_1 - C_{12} , et les alcène diyles linéaires et branchés en C_2 - C_{12} , le groupe X_b étant notamment choisi parmi des alcane diyles ou triyles linéaires et branchés en C_1 - C_{12} ; portant optionnellement, notamment en position(s) terminale(s), au moins un groupe $-(O-CH_2-CH_2)_p-$ ou $-(O-CH_2-C(CH_3)H)_p-$, avec p étant un entier de 1 à 10 ;
- les arène diyles et les hétéroarène diyles ;

[0071] X_b étant optionnellement substitué par un groupe A de formule (III) suivante :

[0072] [Chem.13]



[0073] X_c , Y , j , Z et R étant tels que définis ci-dessus ou ci-dessous,

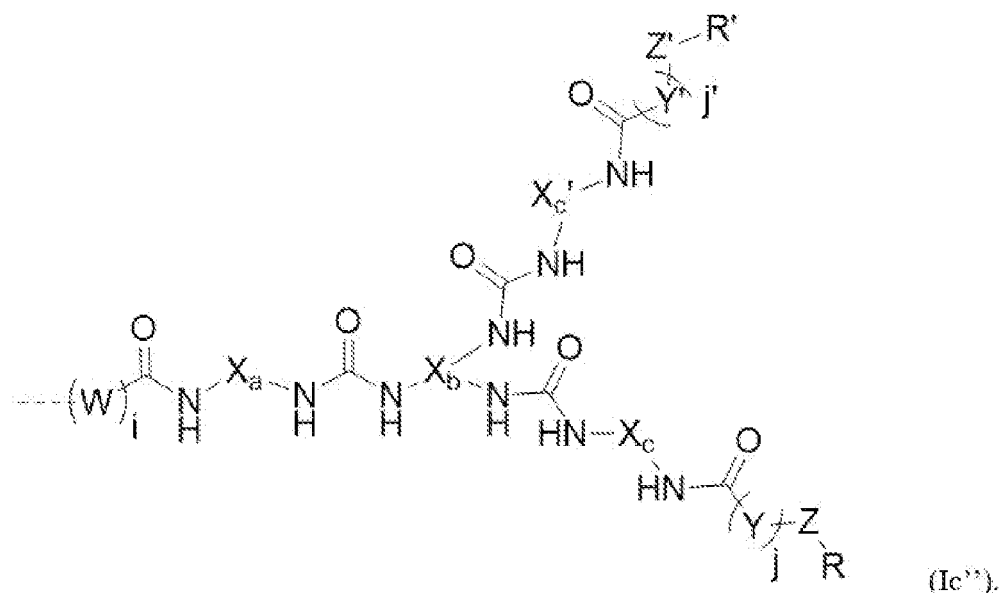
[0074] Z est absent ou choisi parmi les alcane diyles linéaires et branchés en C_1 - C_{12} et les alcène diyles linéaires et branchés en C_2 - C_{12} , Z étant en particulier un alcane ou un alcène diyle linéaire en C_2 , ledit groupe Z étant optionnellement substitué par un groupe $-COOH$;

[0075] R est un groupe aryl ou hétéroaryl substitué par aux moins deux groupes vicinaux choisis parmi -OH et les groupes alcoxy en C₁-C₃, en particulier -OMe, lesdits groupes vicinaux étant plus particulièrement -OH,

[0076] l'un des atomes des groupes de formule (I) portant un groupe B tel que défini précédemment, ce groupe B étant en particulier porté par un atome du groupe X, en particulier X_b, des groupes de formule (I).

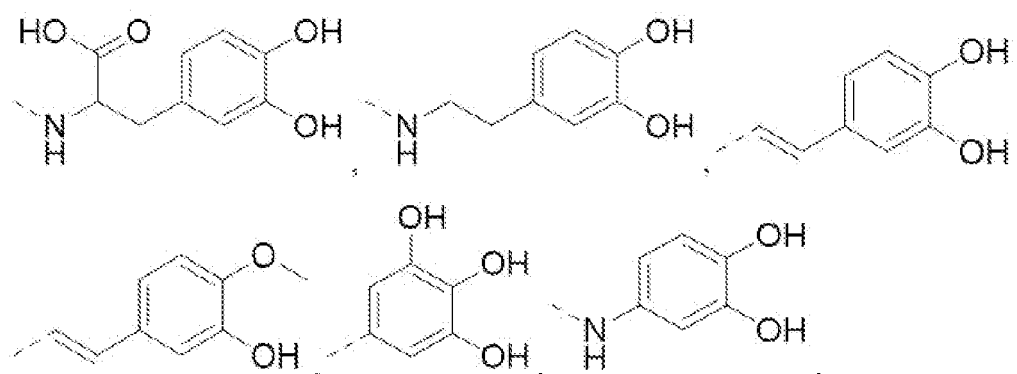
[0077] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne une fibre optique telle que définie précédemment, dans laquelle les groupes de formule (I) et les groupes de formule (II) forment ensemble un groupe de formule suivante :

[0078] [Chem.14]



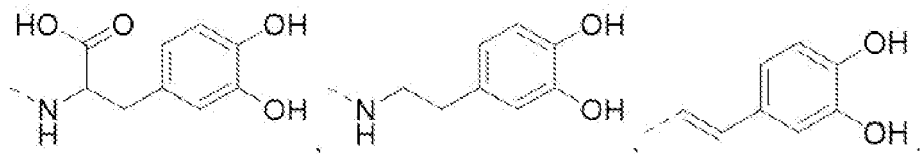
[0079] Selon un mode de réalisation particulier, (Y)_jZR est choisi parmi les groupes suivants:

[0080] [Chem.15]



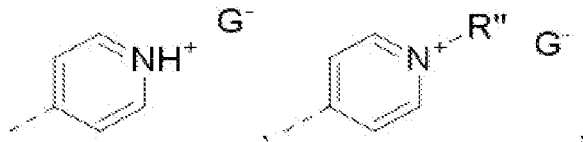
[0081] et en particulier parmi les groupes suivants:

[0082] [Chem.16]



[0083] Selon un mode de réalisation particulier, $(Y')_jZ'R'$ est choisi parmi les groupes suivants:

[0084] [Chem.17]



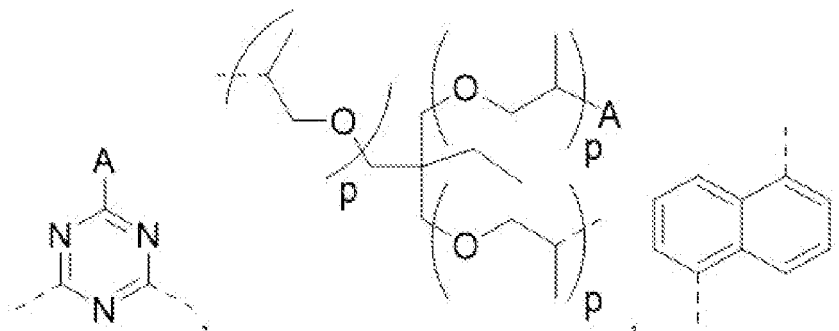
[0085] dans lesquels :

[0086] G représente un anion PF_6^- , un anion triflimide $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ ou un anion halogéné, par exemple Cl^- , G étant de préférence PF_6^- ;

[0087] R'' représente un alkyle en C1-C3, en particulier un méthyle.

[0088] Selon un mode de réalisation particulier, X_b et/ou X_b' sont choisis parmi les groupes suivants:

[0089] [Chem.18]



[0090] A et p étant tels que défini précédemment.

[0091] Selon un mode de réalisation particulier, la fibre optique selon la présente invention est choisie parmi les fibres optiques minérales, en particulier les fibres optiques de silice, ou les fibres optiques portant une couche d'oxyde choisi parmi TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 ou HfO_2 , de préférence modifiée par un composé comprenant un groupe acide phosphonique ainsi qu'une amine primaire, notamment un composé de formule $(HO)_2P(=O)-(CH_2)_xNH_2$ avec $x = 2, 3$ ou 4 ; les fibres optiques organiques, en particulier les fibres constituées de ou comprenant du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), éventuellement du polyméthacrylate de méthyle partiellement chloré, ledit polyméthacrylate de méthyle portant optionnellement des groupes acide carboxylique ; et les fibres optiques portant des chaînes d'oligomères fonctionnels, en particulier des

chaînes de PVA, éventuellement partiellement acétylé.

[0092] Selon un mode de réalisation particulier, la fibre optique selon la présente invention est choisie parmi les fibres optiques minérales, en particulier les fibres optiques de silice, avec $i = 1$ et W représentant O, ou les fibres optiques portant une couche d'oxyde choisi parmi TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 ou HfO_2 , de préférence modifiée par un composé comprenant un groupe acide phosphonique ainsi qu'une amine primaire, notamment un composé de formule $(\text{HO})_2\text{P}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_x\text{NH}_2$ avec $x = 2, 3$ ou 4 , avec $i = 1$ et W représentant N ; les fibres optiques organiques, en particulier les fibres constituées de ou comprenant du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), éventuellement du polyméthacrylate de méthyle partiellement chloré, ledit polyméthacrylate de méthyle portant optionnellement des groupes acide carboxylique, avec $i = 0$; et les fibres optiques portant des chaînes d'oligomères fonctionnels, en particulier des chaînes de PVA, éventuellement partiellement acétylé, avec $i = 1$ et W représentant O.

[0093] Selon un mode de réalisation particulier, l'invention concerne une fibre optique telle que définie précédemment, laquelle est pleine ou creuse, au moins sur ladite partie de sa surface.

[0094] Les composés de la présente invention peuvent être préparés par nombre de méthodes bien connues de l'homme de l'art, y compris, mais sans s'y limiter, celles décrites ci-dessous, ou par des modifications de ces méthodes en appliquant des techniques standard connues de l'homme de l'art de la synthèse organique. Les modifications et substitutions appropriées seront facilement apparentes et bien connues ou pourront être facilement obtenues dans la littérature scientifique par l'homme du métier. En particulier, de telles méthodes peuvent être trouvées dans R.C. Larock, *Comprehensive Organic Transformations*, Wiley-VCH Publishers, 1999.

[0095] Tous les procédés divulgués en association avec la présente invention peuvent être réalisés à n'importe quelle échelle, y compris à l'échelle du milligramme, du gramme, du multigramme, du kilogramme, du multikilogramme ou à une échelle industrielle commerciale.

[0096] Il sera compris que les composés de la présente invention peuvent contenir un ou plusieurs atomes de carbone substitués de manière asymétrique, et peuvent être isolés sous des formes optiquement actives ou racémiques. Ainsi, toutes les formes chirales, diastéréomères, racémiques, isomères d'une structure sont visées, à moins que la stéréochimie ou la forme isomère spécifique ne soit spécifiquement indiquée. La manière de préparer et d'isoler ces formes optiquement actives est bien connue par l'homme du métier. Par exemple, les mélanges de stéréoisomères peuvent être séparés par des techniques standard comprenant, sans s'y limiter, la résolution de formes racémiques, la chromatographie classique, en phase inverse et chirale, la formation préférentielle de

sels, la recristallisation et autres, ou par synthèse chirale, soit à partir de produits de départ chiraux, soit par synthèse ciblée des centres chiraux correspondants.

[0097] Les composés de la présente invention peuvent être préparés par une variété de voies de synthèse. Les réactifs et les produits de départ sont disponibles dans le commerce, ou facilement synthétisés par des techniques bien connues de l'homme du métier. Tous les substituants, sauf indication contraire, sont tels que définis précédemment.

[0098] Plus particulièrement, les fibres optiques de l'invention, portant une pluralité de groupes de formule (I), comprennent les groupes -NH-C(=O)-NH- (urée), -NH-C(=O)-O- ou -O-C(=O)-NH- (uréthane), et/ou -NH-C(=O)- ou -C(=O)-NH- (amide).

[0099] Le groupe -NH-C(=O)-NH- peut être formé par toute méthode bien connue de l'homme du métier, en particulier par mise en contact d'un composé portant un groupe -NH₂ (amine primaire) avec un composé portant un groupe -N=C=O (isocyanate). Cette réaction peut en particulier être effectuée dans un solvant anhydre, notamment un solvant aprotique anhydre, par exemple le diméthylsulfoxyde (DMSO), le tétrahydrofurane (THF), le 1,4-dioxane, l'acétone. Cette réaction peut être effectuée à une température comprise de 15 à 80°C, en particulier de 20 à 60°C, et/ou pendant une durée comprise de 30 minutes à 24 heures, en particulier de 1 à 10 heures.

[0100] Le groupe -NH-C(=O)-O- ou -O-C(=O)-NH peut être formé par toute méthode bien connue de l'homme du métier, en particulier par mise en contact d'un composé portant un groupe -OH (alcool primaire) avec un composé portant un groupe -N=C=O (isocyanate), en particulier en présence d'un catalyseur, notamment choisi parmi triéthylamine, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (DBN), dibutyltin dilaurate (DBTDL), 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène (DBU), 3,4-dihydro-2H-pyrimido[2,1-b]benzothiazole (DHPB), di-isopropyléthylamine (DIPEA), 4-diméthylaminopyridine (DMAP), 1,8-bis(diméthylamino)naphthalène (DMAN), par exemple la triéthylamine. Cette réaction peut en particulier être effectuée dans un solvant anhydre, notamment un solvant aprotique anhydre, par exemple le diméthylsulfoxyde (DMSO). Cette réaction peut être effectuée à une température comprise de 15 à 80°C, en particulier de 20 à 60°C, et/ou pendant une durée comprise de 30 minutes à 24 heures, en particulier de 1 à 10 heures. Lorsque le groupe -OH est un silanol, notamment d'une fibre optique d'une fibre optique, cette réaction peut en particulier être effectuée à une température comprise de 15 à 30°C, en particulier 20 à 25°C, et/ou pendant une durée comprise de 30 minutes à 2 heures, en particulier 1 heure.

[0101] Le groupe NH-C(=O)- ou -C(=O)-NH- peut être formé par toute méthode bien connue de l'homme du métier, en particulier par mise en contact d'un composé portant un groupe -COOH (acide carboxylique) avec un composé portant un groupe -N=C=O

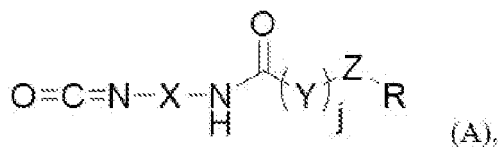
(isocyanate), en particulier en présence d'un catalyseur, notamment choisi parmi triéthylamine, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (DBN), dibutyltin dilaurate (DBTDL), 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène (DBU), 3,4-dihydro-2H-pyrimido[2,1-b]benzothiazole (DHPB), di-isopropyléthylamine (DIPEA), 4-diméthylaminopyridine (DMAP), 1,8-bis(diméthylamino)naphthalène (DMAN), par exemple la triéthylamine. Cette réaction peut en particulier être effectuée dans un solvant anhydre, notamment un solvant aprotique anhydre, par exemple le diméthylsulfoxyde (DMSO). Cette réaction peut être effectuée à une température comprise de 15 à 80°C, en particulier de 20 à 60°C, et/ou pendant une durée comprise de 30 minutes à 24 heures, en particulier de 1 à 10 heures.

[0102] Selon un autre aspect, l'invention concerne également un procédé de préparation d'une fibre optique telle que définie précédemment, comprenant l'étape suivante :

[0103] (i) La mise en contact d'au moins une partie de la surface d'une fibre optique portant des groupes -OH, -NH₂ ou -COOH, avec :

[0104] - un composé (A) de formule suivante :

[0105] [Chem.19]

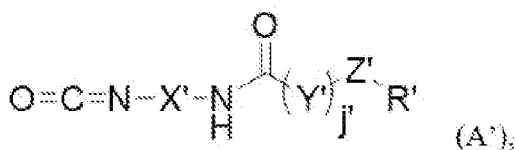


[0106] dans laquelle X, Y, j, Z et R sont tels que définis précédemment,

[0107] et

[0108] - un composé (A') de formule suivante :

[0109] [Chem.20]



[0110] dans laquelle X', Y', j', Z' et R' sont tels que définis précédemment.

[0111] Par « fibre optique portant des groupes -OH, -NH₂ ou -COOH », on entend notamment que la fibre optique porte directement à sa surface des groupes -OH, -NH₂ ou -COOH, ou que la fibre est fonctionnalisée par des groupes portant eux-mêmes un ou plusieurs groupes -OH, -NH₂ ou -COOH.

[0112] Lorsque la fibre optique porte des groupes -OH, i = 1 et W représente -O-.

[0113] Lorsque la fibre optique porte des groupes -NH₂, i = 1 et W représente -NH-.

[0114] Lorsque la fibre optique porte des groupes -COOH, i = 0.

[0115] Selon un mode de réalisation particulier, la fibre optique selon la présente invention est choisie parmi les fibres optiques minérales, en particulier les fibres optiques de

silice, avec $i = 1$ et W représentant O , ou les fibres optiques portant une couche d'oxyde choisi parmi TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 ou HfO_2 , de préférence modifiée par un composé comprenant un groupe acide phosphonique ainsi qu'une amine primaire, notamment un composé de formule $(HO)_2P(=O)-(CH_2)_xNH_2$ avec $x = 2, 3$ ou 4 , avec $i = 1$ et W représentant N ; les fibres optiques organiques, en particulier les fibres constituées de ou comprenant du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), éventuellement du polyméthacrylate de méthyle partiellement chloré, ledit polyméthacrylate de méthyle portant optionnellement des groupes acide carboxylique, avec $i = 0$; et les fibres optiques portant des chaînes d'oligomères fonctionnels, en particulier des chaînes de PVA, éventuellement partiellement acétylé, avec $i = 1$ et W représentant O .

[0116] Selon un autre aspect, l'invention concerne également un procédé de préparation d'une fibre optique telle que définie précédemment, comprenant, lorsque $W=W'$, $i=i'$ et $X=X'$, les étapes suivantes :

[0117] (i') la mise en contact d'au moins une partie de la surface d'une fibre optique portant des groupes $-OH$, $-NH_2$ ou $-COOH$, avec un composé (B) de formule suivante :

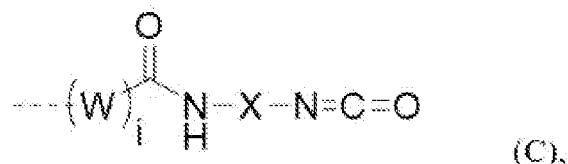
[0118] [Chem.21]



[0119] dans laquelle X est tel que défini précédemment,

[0120] pour obtenir une fibre optique portant sur au moins une partie de sa surface une pluralité de groupes de formule (C) suivante :

[0121] [Chem.22]

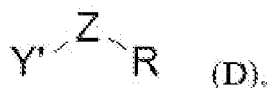


[0122] dans laquelle W , i et X sont tels que définis précédemment,

[0123] (ii') la mise en contact de la fibre obtenue à l'étape précédente (i') avec :

[0124] - un composé de formule (D) suivante :

[0125] [Chem.23]



[0126] dans laquelle Z et R sont tels que définis précédemment,

[0127] et dans laquelle Y' est :

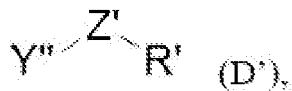
- un groupe $-NH_2$ lorsque $j = 1$ et Y est $-NH-$;
- un groupe $-OH$ lorsque $j = 1$ et Y est $-O-$;

- un groupe -COOH lorsque $j = 0$;

[0128] et

[0129] - un composé de formule (D') suivante :

[0130] [Chem.24]



[0131] dans laquelle Z' et R' sont tels que définis précédemment,

[0132] et dans laquelle Y'' est :

- un groupe $-\text{NH}_2$ lorsque $j' = 1$ et Y' est $-\text{NH}-$;
- un groupe $-\text{OH}$ lorsque $j' = 1$ et Y' est $-\text{O}-$;
- un groupe $-\text{COOH}$ lorsque $j' = 0$.

[0133] Par « fibre optique portant des groupes $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ ou $-\text{COOH}$ », on entend notamment que la fibre optique porte directement à sa surface des groupes $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ ou $-\text{COOH}$, ou que la fibre est fonctionnalisée par des groupes portant eux-mêmes un ou plusieurs groupes $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ ou $-\text{COOH}$.

[0134] Lorsque la fibre optique porte des groupes $-\text{OH}$, $i = 1$ et W représente $-\text{O}-$.

[0135] Lorsque la fibre optique porte des groupes $-\text{NH}_2$, $i = 1$ et W représente $-\text{NH}-$.

[0136] Lorsque la fibre optique porte des groupes $-\text{COOH}$, $i = 0$.

[0137] Les étapes définies précédemment sont optionnellement réalisées en présence d'un catalyseur, notamment choisi parmi triéthylamine, 1,4-diazabicyclo[2,2,2]octane (DABCO), 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-ène (DBN), dibutyltin dilaurate (DBTDL), 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undéc-7-ène (DBU), 3,4-dihydro-2H-pyrimido[2,1-b]benzothiazole (DHPB), di-isopropyléthylamine (DIPEA), 4-diméthylaminopyridine (DMAP), 1,8-bis(diméthylamino)naphthalène (DMAN), par exemple la triéthylamine, de préférence lorsque un groupe uréthane ou amide est formé.

[0138] Les étapes définies précédemment sont en particulier réalisées dans un solvant anhydre, notamment un solvant aprotique anhydre, par exemple le diméthylsulfoxyde (DMSO), le tétrahydrofurane (THF), le 1,4-dioxane, l'acétone.

[0139] Les étapes définies précédemment sont en particulier réalisées à une température comprise de 15 à 80°C, en particulier de 20 à 60°C, et/ou pendant une durée comprise de 30 minutes à 24 heures, en particulier de 1 à 10 heures.

[0140] Selon un mode de réalisation particulier, les composés de formule (A) et les composés de formule (A') sont, lors de l'étape (i) mis en contact de ladite au moins une partie de la surface d'une fibre optique de manière simultanée.

[0141] Selon un mode de réalisation particulier, les composés de formule (A) et les composés de formule (A') sont, dans le cadre de l'étape (i), en proportions stœchio-

métriques.

[0142] Selon un mode de réalisation particulier, une composition comprenant les composés de formule (A) et les composés de formule (A'), en proportions stœchiométriques, et optionnellement en sus, un solvant, est, lors de l'étape (i), mise en contact de ladite au moins une partie de la surface d'une fibre optique.

[0143] Les composés de formule (A), mis en contact avec les composés de formule (A'), en particulier en proportions stœchiométriques, forment avec ces derniers des complexes (des intermédiaires ioniques) entre la sonde d'un composé de formule (A) et le cation organique d'un composé de formule (A').

[0144] Ces complexes intermédiaires sont susceptibles de permettre le positionnement automatique du cation organique non loin de la sonde après le greffage sur la fibre optique.

[0145] Selon un mode de réalisation particulier, les composés de formule (D) et les composés de formule (D') sont, lors de l'étape (ii') mis en contact de ladite au moins une partie de la surface d'une fibre optique de manière simultanée.

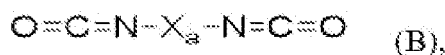
[0146] Selon un mode de réalisation particulier, les composés de formule (D) et les composés de formule (D') sont, dans le cadre de l'étape (ii'), en proportions stœchiométriques.

[0147] Selon un mode de réalisation particulier, une composition comprenant les composés de formule (D) et les composés de formule (D'), en proportions stœchiométriques, et optionnellement en sus, un solvant, est, lors de l'étape (ii'), mise en contact de ladite au moins une partie de la surface d'une fibre optique.

[0148] Selon un autre aspect, l'invention concerne également un procédé de préparation d'une fibre optique telle que définie précédemment, comprenant, les étapes suivantes :

[0149] (i'') la mise en contact d'au moins une partie de la surface d'une fibre optique portant des groupes -OH, -NH₂ ou -COOH, avec un composé (B) de formule suivante :

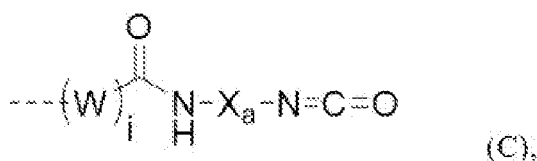
[0150] [Chem.25]



[0151] dans laquelle X_a est tel que défini précédemment,

[0152] pour obtenir une fibre optique portant sur au moins une partie de sa surface une pluralité de groupes de formule (C) suivante :

[0153] [Chem.26]

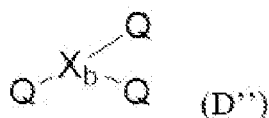


[0154] dans laquelle W, i et X_a sont tels que définis précédemment,

[0155] (ii'') la mise en contact de la fibre obtenue à l'étape précédente (i') avec :

[0156] - un composé de formule (D'') suivante :

[0157] [Chem.27]

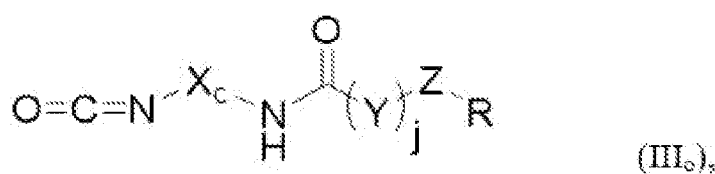


[0158] Où Q est NH₂, OH ou COOH, et X_b est tel que défini précédemment,

[0159] (iii'') la mise en contact de la fibre obtenue à l'étape précédente (ii') avec :

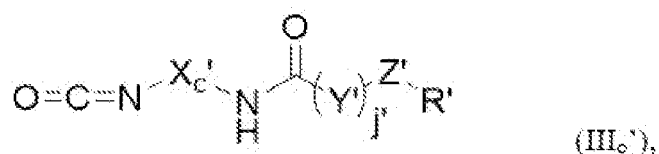
[0160] - un composé de formule (III_o) suivante :

[0161] [Chem.28]



[0162] - et un composé de formule (III_o') suivante :

[0163] [Chem.29]



[0164] X_c, X_c', Y, Y', j, j', Z, Z', R et R' étant tels que définis ci-dessus ou ci-dessous.

[0165] Selon un autre aspect, l'invention concerne également l'utilisation d'une fibre optique telle que définie précédemment, pour mesurer la concentration en un ion monovalent, en particulier en un ion de métal alcalin, plus particulièrement en ion lithium.

[0166] Selon un mode de réalisation particulier, la présente invention concerne une utilisation tel que définie précédemment, pour mesurer la concentration en ion lithium dans une batterie Li-ion, en particulier au sein de l'électrolyte de ladite batterie.

[0167] Selon un autre aspect, l'invention concerne également un procédé de mesure de la concentration en un ion monovalent, en particulier en un ion de métal alcalin, plus particulièrement en ion lithium, comprenant les étapes suivantes :

- i. Une étape de mise en contact des groupes A et B portés par au moins une partie de la surface de la fibre optique telle que définie précédemment avec le milieu dans lequel la concentration en ion monovalent est à mesurer ;
- ii. Une étape d'excitation par transmission de lumière dans ladite fibre optique ;
- iii. Une étape de mesure de la fluorescence émise et transmise par ladite fibre optique.

[0168] Selon un mode de réalisation particulier, dans lequel la lumière de l'étape (ii) est une

lumière UV ou une lumière visible violette, et a en particulier une longueur d'onde comprise de 350 à 450 nm.

- [0169] La présence d'une ou plusieurs fonctions urée, notamment aliphatiques ou liée à des cycles aromatiques ou hétéroaromatiques, uréthane liée à des cycles aromatiques ou hétéroaromatiques et/ou amide liée à des cycles aromatiques ou hétéroaromatiques, de par leur fluorescence propre, permet de générer lors de la fluorescence un pic de référence, insensible à la présence ou non de lithium.
- [0170] Lorsque ladite au moins une partie de la surface est par exemple située en bout de fibre, la mesure de la fluorescence peut se faire par réflectance ([Fig.1], cas 1).
- [0171] Lorsque ladite au moins une partie de la surface est par exemple située le long de la fibre, des points de mesure par onde évanescente peuvent être créés. Dans ce cas, la mesure peut se faire par transmittance à travers la fibre, l'excitation étant envoyée à une extrémité et la mesure se faisant à l'autre extrémité. Il est aussi possible de faire une mesure par réflectance, mais dans ce cas, il est préférable d'ajouter en bout de fibre un dépôt réflecteur afin de maximiser la réflectance ([Fig.1], cas 2).
- [0172] Définitions
- [0173] Tel qu'on l'entend ici, les plages de valeur sous forme de « x-y » ou « de x à y » ou « entre x et y » incluent les bornes x et y ainsi que les entiers compris entre ces bornes. A titre d'exemple, « 1-5 », ou « de 1 à 5 » ou « entre 1 et 5 » désignent les entiers 1, 2, 3, 4 et 5. Les modes de réalisations préférés incluent chaque entier pris individuellement dans la plage de valeur, ainsi que toute sous-combinaison de ces entiers. A titre d'exemple, les valeurs préférées pour « 1-5 » peuvent comprendre les entiers 1, 2, 3, 4, 5, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 2-3, 2-4, 2-5, etc.
- [0174] Tel qu'il est utilisé ici, le terme "alkyle" désigne un groupe alkyle à chaîne linéaire ou ramifiée, en particulier linéaire, ayant le nombre d'atomes de carbone indiqué avant ledit terme, notamment 1 à 4 atomes de carbone, tel que méthyle, éthyle, propyle, isopropyle, butyle, isobutyle, sec-butyle, tert-butyle, etc. Ainsi, une expression telle que "alkyle en C1-C3" désigne un radical alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone.
- [0175] Il en est de même pour le terme « alcane ».
- [0176] Par « diyle », on entend en particulier un résidu lié à deux groupes par une liaison simple entre le résidu et chacun de ces deux groupes.
- [0177] Tel qu'utilisé ici, le terme "arène" désigne un système cyclique aromatique hydrocarboné mono- ou bicyclique, substitué ou non substitué, ayant 6 à 10 atomes de carbone dans le cycle. Les exemples incluent le benzène et le naphthalène. Les arènes préférés comprennent le benzène et le naphthalène non substitués ou substitués. Sont inclus dans la définition d'"arène" les systèmes cycliques condensés, y compris, par exemple, les systèmes cycliques dans lesquels un cycle aromatique est condensé à un cycle cycloalkyle. Les exemples de tels systèmes cycliques condensés comprennent,

par exemple, l'indane, l'indène et le tétrahydronaphtalène.

- [0178] Tel qu'il est utilisé ici, le terme "hétéroarène" désigne un système aromatique cyclique contenant 5 à 10 atomes de carbone dans lequel un ou plusieurs atomes de carbone du cycle sont remplacés par au moins un hétéroatome tel que -O-, -N- ou -S-, en particulier -N- et/ou -O-. Les exemples d'hétéroarènes comprennent pyrrole, furane, thiophène, pyrazole, imidazole, thiazole, isothiazole, isoxazole, oxazole, oxathiol, oxadiazole, triazole, oxatriazole, furazane, tétrazole, pyridine, pyrazine, pyrimidine, pyridazine, triazine, indole, isoindole, indazole, benzofurane, isobenzofurane, purine, quinazoline, quinoline, isoquinoline, benzoimidazole, benzothiazole, benzothiophène, thianaphtène, benzoxazole, benzisoxazole, cinnoline, phtalazine, naph-tyridine et quinoxaline. Sont inclus dans la définition d'"hétéroarène" les systèmes cycliques condensés, y compris, par exemple, les systèmes cycliques dans lesquels un cycle aromatique est condensé à un cycle hétérocycloalkyle. Les exemples de tels systèmes cycliques fusionnés comprennent, par exemple, le phtalamide, l'anhydride phtalique, l'indoline, l'isoindoline, la tétrahydroisoquinoline, le chromane, l'isochromane, le chromène et l'isochromène.

FIGURES

- [0179] La [Fig.1] correspond aux mesures de fluorescence à l'aide d'une fibre optique selon l'invention telles que décrites dans l'exemple 3.
- [0180] EXEMPLES
- [0181] Exemple 1 : Préparation d'une fibre optique de silice fonctionnalisée selon l'invention
- [0182] La densité de groupes silanols à la surface d'un verre peut être estimée à 5 groupes par nm carré. Il peut également être estimé que de façon générale, environ 10% de ces sites sont susceptibles d'être greffés.
- [0183] Ainsi, la concentration des réactifs à mettre en œuvre peut être déterminée en connaissant la section du cœur optique de la fibre de verre à fonctionnaliser.
- [0184] De façon générale, les synthèses se font dans le DMSO anhydre. Toujours de façon générale, tout ce qui n'est pas greffé par une liaison covalente est éliminé par un rinçage dans le DMSO, puis par un rinçage dans un mélange éthylène carbonate/diéthylène carbonate. Ces rinçages permettent d'éliminer toutes les impuretés adsorbées à la surface de la fibre optique.
- [0185] Les surfaces hydroxylées ont tout d'abord été déshydratées. Ceci peut par exemple se faire à 150°C dans du DMSO anhydre sous balayage d'argon. 2 heures suffisent généralement à éliminer l'eau.
- [0186] En outre, dans 50ml de DMSO anhydre, on ajoute 0,1 molaire de 4-aminopyridine puis 0,1 molaire de diisocyanate hexane. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation

3 heures à 50°C. A température ambiante, on ajoute 0,1 molaire d'une solution 1M d'HCl dans l'éther éthylique pour former le cation pyridinium. L'éther éthylique est évaporé à 50°C sous courant d'argon.

[0187] Par ailleurs, dans 50ml de DMSO anhydre, est ajouté 0,1 molaire de 3,4-dihydroxy-L-Phénylalanine, puis 0,1 molaire de diisocyanate hexane. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation 3 heures à 50°C.

[0188] Alternativement :

- dans 50ml DMSO anhydre, est ajouté 0,1 molaire de dopamine hydrochloride . Le mélange est alors transféré sur un fritté à inversion contenant 1,5g de NaOH perle (Alfa Aesar) préalablement séché 5H sous vide primaire à 50°C et conditionné sous argon. La solution est laissée 5 minutes au contact de la soude puis filtrée. Le filtrat obtenu contient, dans le DMSO anhydre, de la dopamine. Le filtrat est conservé à l'abri de la lumière, puis est ajouté ensuite 0,08 molaire de diisocyanate hexane. Le milieu réactionnel est alors laissé sous agitation 3 heures à 50°C ;
- dans 50ml de DMSO anhydre, est ajouté 0,1 molaire d'acide caféique, puis 0,1 molaire de diisocyanate hexane et 0,01 molaire de triéthylamine. Le milieu réactionnel est ensuite laissé sous agitation 5 heures à 50°C.

[0189] Enfin, on ajoute 1/2 molaire du greffon cation organique et 1/2 molaire d'un greffon catéchols dans le DMSO pur, avant mise en contact avec la surface préparée comme indiqué plus haut pour obtenir le produit de l'invention.

[0190] Exemple 2 : Préparation d'une autre fibre optique de silice fonctionnalisée selon l'invention

[0191] Les surfaces hydroxylées de la fibre optique ont tout d'abord été déshydratées. Ceci peut par exemple se faire à 150°C dans du DMSO anhydre sous balayage d'argon. 2 heures suffisent généralement à éliminer l'eau.

[0192] On trempe cette fibre dans 20ml d'une solution de DMSO anhydre 0,1M de diisocyanate hexane, on ajoute 1ml de triéthylamine dans le DMSO anhydre. La fibre est laissée dans le milieu réactif pendant 3H à 50°C. On lave abondamment la fibre greffée avec du DMSO anhydre pour retirer les produits non greffés.

[0193] On stocke la fibre dans le DMSO anhydre pour l'étape suivante.

[0194] La fibre greffée est trempée dans 20ml d'une solution 0,1M de 1,3,5-triamine-2,4,6-triamine dans le DMSO anhydre. La fibre est laissée dans le milieu réactif 3H à 50°C. On lave abondamment la fibre greffée avec du DMSO anhydre pour retirer les produits non greffés. On stocke la fibre dans le DMSO anhydre pour l'étape suivante.

[0195] Parallèlement, on a préparé une solution 0,1M de cation pyridinium dans le DMSO anhydre (la description de la synthèse du cation pyridinium est donnée dans l'exemple

1) et une solution d'acide caféique portant un isocyanate réactif 0,1M dans le DMSO anhydre (la description de la synthèse de l'acide caféique portant un isocyanate réactif est également donnée dans l'exemple1).

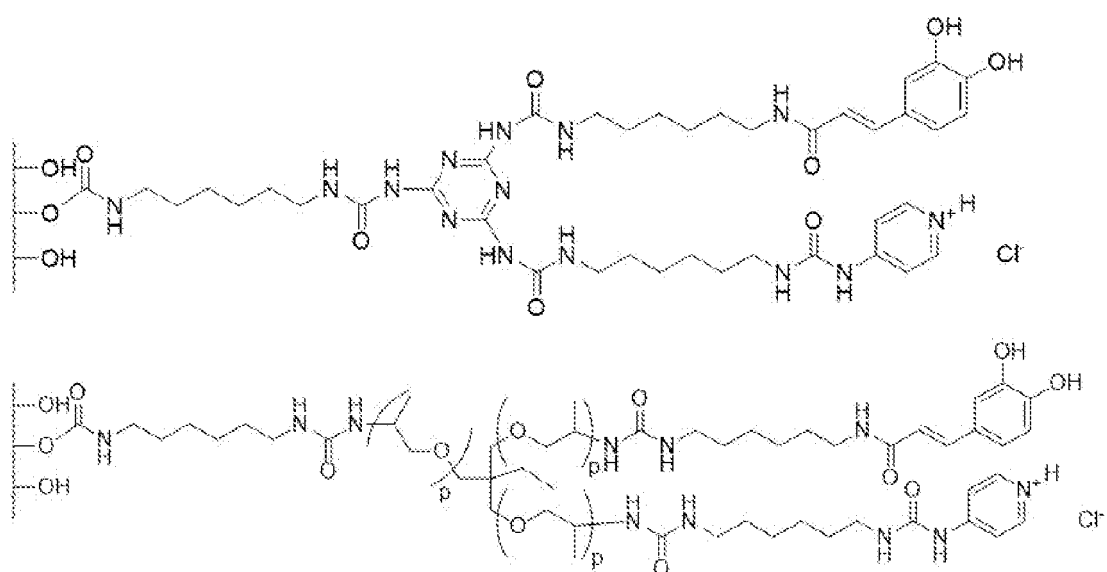
[0196] On fait un mélange en prenant 10ml de chacune des solutions. La fibre portant un greffon mélamine pendant est plongée pendant 3 h à 50°C dans le mélange.

[0197] On lave abondamment la fibre greffée avec du DMSO anhydre pour retirer les produits non greffés.

[0198] Puis elle est à nouveau lavée avec un mélange de carbonates organiques anhydres et finalement stockée dans ce milieu.

[0199] Les fibres fonctionnalisées comme suit ont été obtenues selon ce mode opératoire :

[0200] [Chem.30]



[0201] Exemple 3 : mesures de fluorescence

[0202] Les mesures de fluorescence, spectre d'émission et spectre d'excitation, ont été enregistrés avec un spectromètre Horiba Jobin Yvon model Fluorolog-3 model FL3-22 ayant le détecteur R928 Hamamatsu et une lampe de Xenon à 450W comme source d'excitation.

[0203] Le spectre d'émission est obtenu en excitant l'échantillon avec une longueur d'onde absorbée, généralement le pic d'absorption (ou d'excitation) d'intensité maximale. Le monochromateur d'émission balaie la luminescence dans un intervalle de longueur d'onde. Les paramètres les plus importants sont i) la longueur d'onde d'excitation et ii) la largeur des fentes. Les spectres d'émission ont été corrigés pour tenir compte de la réponse spectrale des monochromateurs et du détecteur, à l'aide des spectres de correction typiques fournis par le fabricant.

[0204] Le spectre d'excitation est mesuré en fixant le monochromateur d'émission à une longueur d'onde d'émission donnée (par exemple celle correspondant au maximum du

spectre d'émission). Le monochromateur d'excitation est ensuite balayé dans un intervalle de longueur d'onde donnée et l'intensité de la luminescence correspondant à la longueur d'onde d'émission surveillée est mesurée. Les paramètres les plus importants sont i) la longueur d'onde de surveillance et ii) la largeur des fentes. Les spectres d'excitation ont été corrigés de 240 à 600 nm pour la distribution spectrale de l'intensité de la lampe en utilisant un détecteur de référence à photodiode de silicium.

- [0205] Pour évaluer la sensibilité du capteur à la concentration en lithium, le spectre d'émission et d'excitation de la molécule « sonde » en solution (EC+DEC) été mesuré. C'est une mesure de référence. Ensuite différentes concentrations de lithium en solution (EC+DEC+LiPF₆) ont été additionnés à la solution de référence/initiale et les spectres d'émission et excitation enregistrés pour chaque concentration.
- [0206] Pour la sonde à base de dopamine le spectre d'émission a été mesuré en excitant à un longueur d'onde de 320 nm et avec des fentes de 1.5mm pour le spectromètre d'émission et fentes de 0.3 mm pour le spectromètre d'excitation. Le spectre d'excitation a été mesuré en monitorant à un longueur d'onde de 360 nm et avec des fentes de 0.4mm pour le spectromètre d'émission et fentes de 0.8 mm pour le spectromètre d'excitation.
- [0207] Pour la sonde à base de mélanine le spectre d'émission a été mesuré en excitant à un longueur d'onde de 350 nm et avec des fentes de 1.5 mm pour le spectromètre d'émission et fentes de 0.3 mm pour le spectromètre d'excitation.
- [0208] Cet exemple a été obtenu avec des fibres optiques avec greffage des molécules sondes en bout de fibre, pour une mesure par réflectance, tel que notamment présenté à la [Fig.1], cas 1.
- [0209] Il est également possible de greffer les molécules le long de la fibre sur des zones où la gaine a été retirée afin de créer des points de mesure par onde évanescente, tel que notamment présenté à la [Fig.1], cas 2. Dans ce cas, la mesure se fait par transmittance à travers la fibre. L'excitation est envoyée à une extrémité et la mesure se fait à l'autre extrémité. Il est aussi possible dans le cas 2 de faire une mesure par réflectance, mais dans ce cas il est préférable d'ajouter en bout de fibre un dépôt réflecteur afin de maximiser la réflectance.

Revendications

[Revendication 1] Fibre optique portant sur au moins une partie de sa surface une pluralité de groupes A, et une pluralité de groupes B,
 les groupes A portant un groupe R étant un groupe aryl ou hétéroaryl substitué par aux moins deux groupes vicinaux choisis parmi –OH et les groupes alcoxy en C₁-C₃, en particulier -OMe, lesdits groupes vicinaux étant plus particulièrement -OH,
 les groupes B portant un groupe R' étant un cation organique.

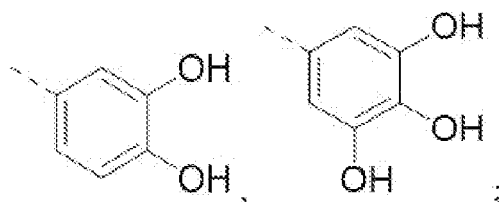
[Revendication 2] Fibre optique selon la revendication 1, dans laquelle :

- la pluralité de groupes A et la pluralité de groupes B sont directement portés par ladite au moins une partie de sa surface ;
 ou
- les groupes A sont substitués par au moins un groupe B, en particulier par un groupe B.

[Revendication 3] Fibre optique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle :

- le groupe R est choisi parmi les groupes suivants:

[Chem.31]

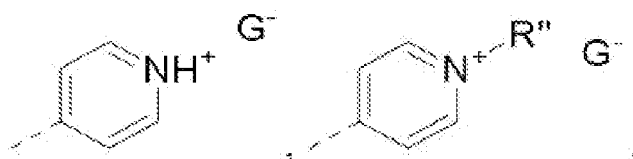


et/ou

- le groupe R' est choisi parmi les ammoniums quaternaires et les cations hétéroaromatiques, en particulier les cations aza-hétéroaromatiques,

le groupe R' étant en particulier choisi parmi les groupes suivants:

[Chem.32]



dans lesquels :

G^- représente un anion PF_6^- , un anion triflimide ($[(CF_3SO_2)_2N]^-$) ou un anion halogéné, par exemple Cl^- , G étant de préférence PF_6^- ;

R'' représente un alkyle en C1-C3, en particulier un méthyle.

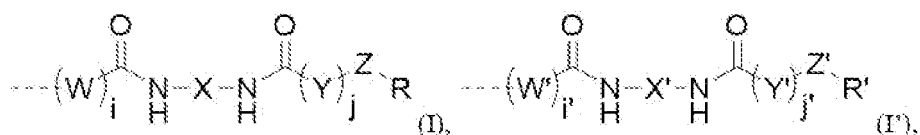
[Revendication 4]

Fibre optique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les groupes A et/ou B sont des chaînes portant respectivement le groupe R ou R', en particulier en position terminale, ces chaînes étant indépendamment choisies parmi les chaînes alkyles ou alcényles linéaires ou branchés, lesquelles sont optionnellement interrompues par un ou des atomes ou groupes choisis parmi -NH-, O, S, urée, uréthane, amide, ester, les arène diyles et les hétéroarènes diyles.

[Revendication 5]

Fibre optique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les groupes (A) sont de formule (I) suivante, et les groupes (B) sont de formule (I') suivante :

[Chem.33]



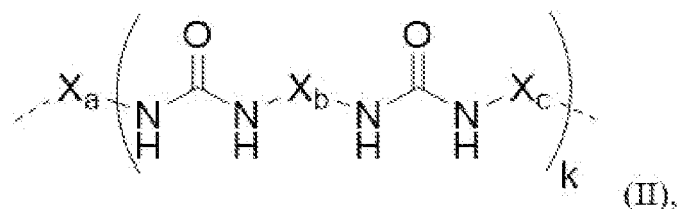
dans lesquelles :

W, W', Y et Y' sont indépendamment choisis parmi O et NH ;

i, i', j et j' sont indépendamment choisis parmi 0 et 1 ;

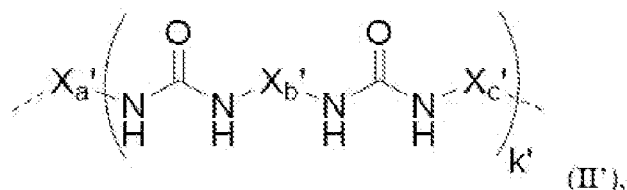
X représente un groupe de formule (II) suivante :

[Chem.34]



X' représente un groupe de formule (II') suivante :

[Chem.35]



X_a , X_a' , X_c et X_c' sont indépendamment choisis parmi :

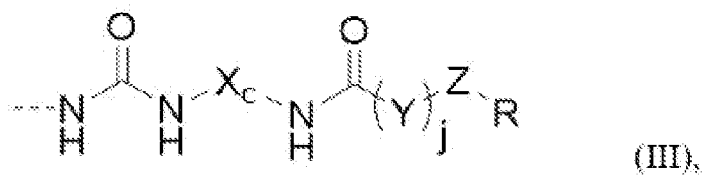
- les groupes X_{a1} étant des alcane diyles linéaires et branchés en C_1 - C_{12} , en particulier les groupes de formule $-(CH_2)_n-$ avec n de 1 à 12, ou des alcène diyles linéaires et branchés en C_2 - C_{12} , les groupes X_{a1} étant notamment des alcane diyles linéaires et branchés en C_1 - C_{12} ;
- les groupes de formule $-X_{a1}-NH-X_{a1}-$, où X_{a1} est à chaque occurrence indépendamment tel que défini ci-dessus, en particulier les groupes de formule $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ avec n et m étant indépendamment de 1 à 12 ;
- les groupes de formule $-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-$ ou $-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-$, où X_{a1} est à chaque occurrence indépendamment tel que défini ci-dessus, en particulier les groupes de formule $-(CH_2)_n-NHC(=O)-NH-(CH_2)_m-$ avec n et m étant indépendamment de 1 à 12 ;

X_b et X_b' sont indépendamment choisis parmi :

- les alcane diyles linéaires et branchés en C_1 - C_{12} , en particulier les groupes de formule $-(CH_2)_n-$ avec n de 1 à 12, les alcane triyles branchés en C_1 - C_{12} , et les alcène diyles linéaires et branchés en C_2 - C_{12} , les groupes X_b et X_b' étant notamment des alcane diyles ou triyles linéaires et branchés en C_1 - C_{12} ; portant optionnellement, notamment en position(s) terminale(s), au moins un groupe $-(O-CH_2-CH_2)_p-$ ou $-(O-CH_2-C(CH_3)H)_p-$, avec p étant un entier de 1 à 10 ;
- les arène diyles et les hétéroarène diyles ;

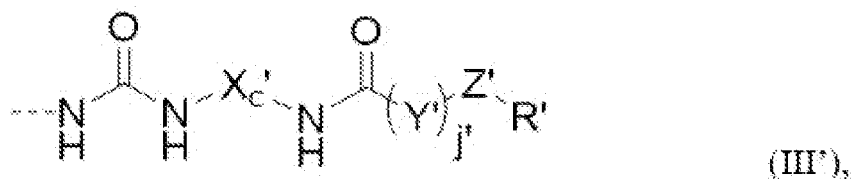
X_b étant optionnellement substitué par un groupe A de formule (III) suivante :

[Chem.36]



X_c , Y, j, Z et R étant tels que définis ci-dessus ou ci-dessous,
 X_b étant optionnellement substitué par un groupe A de formule (III')
 suivante :

[Chem.37]

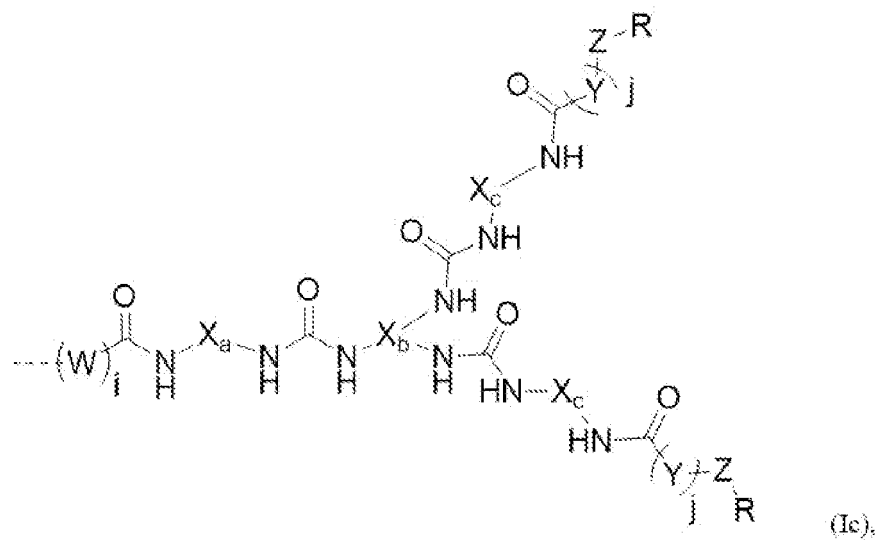


X'_c , Y', j', Z' et R' étant tels que définis ci-dessus ou ci-dessous,
 Z et Z' étant indépendamment absents ou choisis parmi les alcane diyles
 linéaires et branchés en C_1 - C_{12} et les alcène diyles linéaires et branchés
 en C_2 - C_{12} , Z étant en particulier un alcane ou un alcène diyle linéaire en
 C_2 , ledit groupe Z étant optionnellement substitué par un groupe -
 COOH ;

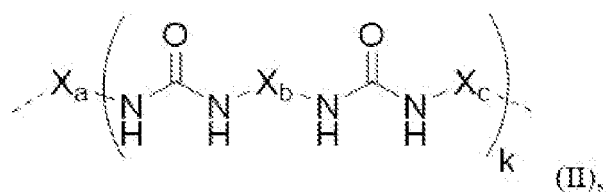
R et R' sont tels que définis dans la revendication 1,

ladite fibre optique étant en particulier une fibre optique dans laquelle :

- les groupes de formule (I) sont choisis parmi les groupes de
 formule suivante :



- les groupes de formule (I') sont choisi parmi les groupes de formule suivante :



X_a et X_c sont indépendamment choisis parmi :

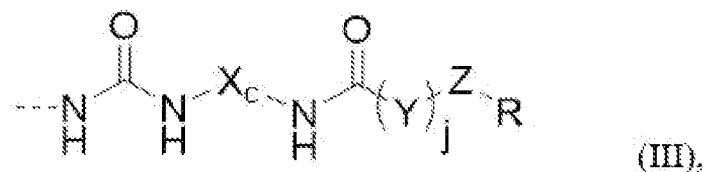
- les groupes X_{a1} étant des alcane diyles linéaires et branchés en C_1-C_{12} , en particulier les groupes de formule $-(CH_2)_n-$ avec n de 1 à 12, ou des alcène diyles linéaires et branchés en C_2-C_{12} , les groupes X_{a1} étant notamment des alcane diyles linéaires et branchés en C_1-C_{12} ;
- les groupes de formule $-X_{a1}-NH-X_{a1}-$, où X_{a1} est à chaque occurrence indépendamment tel que défini ci-dessus, en particulier les groupes de formule $-(CH_2)_n-NH-(CH_2)_m-$ avec n et m étant indépendamment de 1 à 12 ;
- les groupes de formule $-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-$ ou $-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-NHC(=O)-NH-X_{a1}-$, où X_{a1} est à chaque occurrence indépendamment tel que défini ci-dessus, en particulier les groupes de formule $-(CH_2)_n-NHC(=O)-NH-(CH_2)_m-$ avec n et m étant indépendamment de 1 à 12 ;

X_b est choisi parmi :

- les alcane diyles linéaires et branchés en C_1-C_{12} , en particulier les groupes de formule $-(CH_2)_n-$ avec n de 1 à 12, les alcane triyles branchés en C_1-C_{12} , et les alcène diyles linéaires et branchés en C_2-C_{12} , les groupes X_b et X_b' étant notamment des alcane diyles ou triyles linéaires et branchés en C_1-C_{12} ; portant optionnellement, notamment en position(s) terminale(s), au moins un groupe $-(O-CH_2-CH_2)_p-$ ou $-(O-CH_2-C(CH_3)H)_p-$, avec p étant un entier de 1 à 10 ;
- les arène diyles et les hétéroarène diyles ;

X_b étant optionnellement substitué par un groupe A de formule (III) suivante :

[Chem.42]



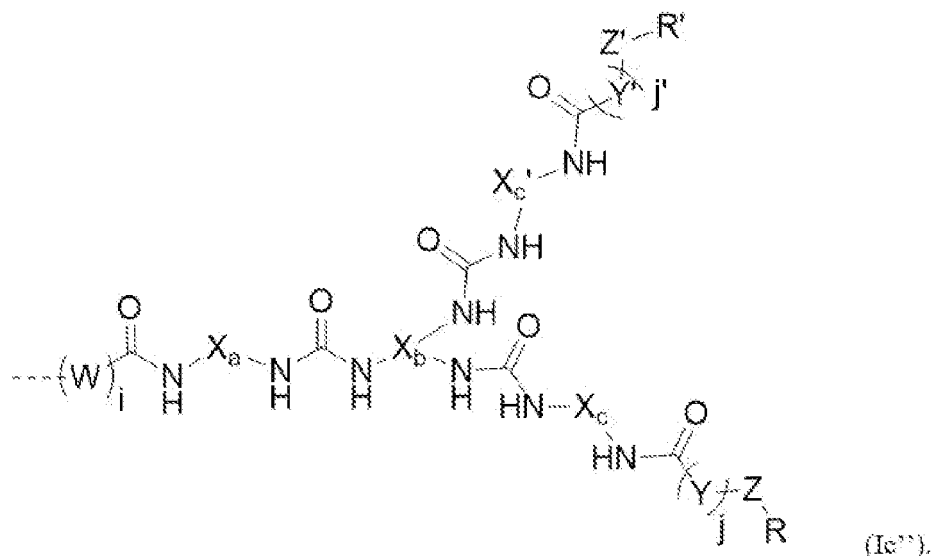
X_c , Y , j , Z et R étant tels que définis ci-dessus ou ci-dessous,
 Z est absent ou choisi parmi les alcane diyles linéaires et branchés en C_1

-C₁₂ et les alcène diyles linéaires et branchés en C₂-C₁₂, Z étant en particulier un alcane ou un alcène diyle linéaire en C₂, ledit groupe Z étant optionnellement substitué par un groupe -COOH ;

R est un groupe aryl ou hétéroaryl substitué par aux moins deux groupes vicinaux choisis parmi -OH et les groupes alcoxy en C₁-C₃, en particulier -OMe,

l'un des atomes des groupes de formule (I) portant un groupe B tel que défini à la revendication 1, ce groupe B étant en particulier porté par un atome du groupe X, en particulier X_b, des groupes de formule (I), ladite fibre optique étant en particulier une fibre optique dans laquelle les groupes de formule (I) et les groupes de formule (II) forment ensemble un groupe de formule suivante :

[Chem.43]

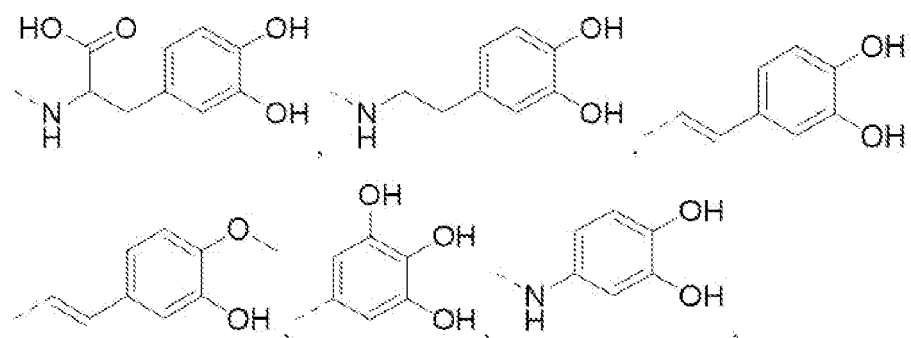


[Revendication 7]

Fibre optique selon la revendication 5 ou 6, dans laquelle :

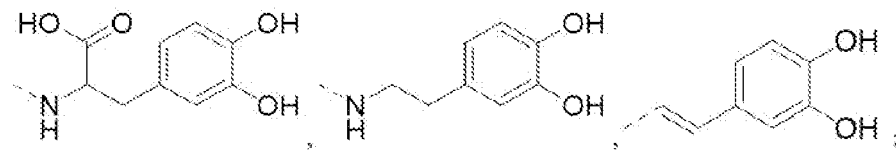
- (Y)_jZR est choisi parmi les groupes suivants:

[Chem.44]



et en particulier parmi les groupes suivants:

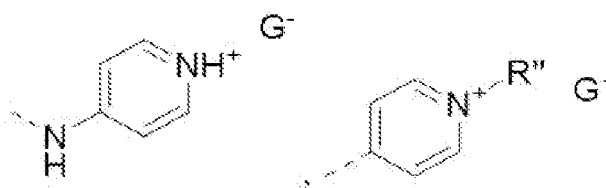
[Chem.45]



et/ou

– (Y')_jZ'R' est choisi parmi les groupes suivants:

[Chem.46]



dans lesquels :

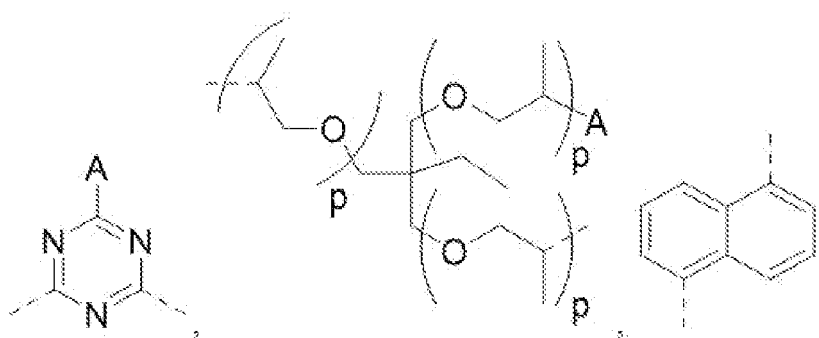
G⁻ représente un anion PF₆⁻, un anion triflimide ([CF₃SO₂)₂N]⁻) ou un anion halogéné, par exemple Cl⁻, G étant de préférence PF₆⁻;

R'' représente un alkyle en C1-C3, en particulier un méthyle.

[Revendication 8]

Fibre optique selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans laquelle X_b et/ou X_b' sont choisis parmi les groupes suivants:

[Chem.47]



A et p étant tels que défini dans la revendication 5.

[Revendication 9]

Fibre optique selon l'une quelconque des revendications précédentes, laquelle est choisie parmi les fibres optiques minérales, en particulier les fibres optiques de silice, ou les fibres optiques portant une couche d'oxyde choisi parmi TiO₂, ZrO₂, SnO₂ ou HfO₂, de préférence modifiée par un composé comprenant un groupe acide phosphonique ainsi qu'une amine primaire, notamment un composé de formule (HO)₂P(=O)-(CH₂)_xNH₂ avec x = 2, 3 ou 4; les fibres optiques organiques, en particulier les

fibres constituées de ou comprenant du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), éventuellement du polyméthacrylate de méthyle partiellement chloré, ledit polyméthacrylate de méthyle portant optionnellement des groupes acide carboxylique ; et les fibres optiques portant des chaînes d'oligomères fonctionnels, en particulier des chaînes de PVA, éventuellement partiellement acétylé,

ladite fibre optique étant en particulier choisie parmi les fibres optiques minérales, plus particulièrement les fibres optiques de silice, avec $i = 1$ et W représentant O , ou les fibres optiques portant une couche d'oxyde choisi parmi TiO_2 , ZrO_2 , SnO_2 ou HfO_2 , de préférence modifiée par un composé comprenant un groupe acide phosphonique ainsi qu'une amine primaire, notamment un composé de formule $(HO)_2P(=O)-(CH_2)_xNH_2$ avec $x = 2, 3$ ou 4 , avec $i = 1$ et W représentant N ; les fibres optiques organiques, en particulier les fibres constituées de ou comprenant du polyméthacrylate de méthyle (PMMA), éventuellement du polyméthacrylate de méthyle partiellement chloré, ledit polyméthacrylate de méthyle portant optionnellement des groupes acide carboxylique, avec $i = 0$; et les fibres optiques portant des chaînes d'oligomères fonctionnels, en particulier des chaînes de PVA, éventuellement partiellement acétylé, avec $i = 1$ et W représentant O .

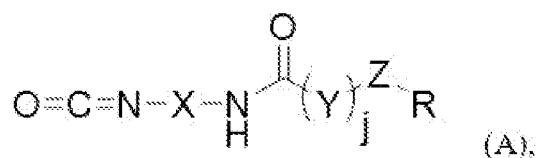
[Revendication 10]

Procédé de préparation d'une fibre optique selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant l'étape suivante :

(i) La mise en contact d'au moins une partie de la surface d'une fibre optique portant des groupes $-OH$, $-NH_2$ ou $-COOH$, avec :

- un composé (A) de formule suivante :

[Chem.48]

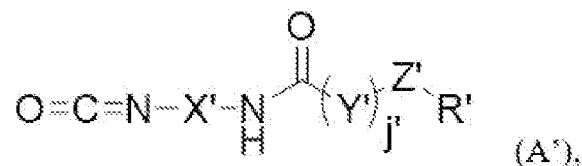


dans laquelle X , Y , j , Z et R sont tels que définis dans la revendication 1,

et

- un composé (A') de formule suivante :

[Chem.49]

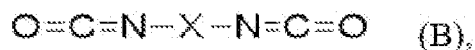


dans laquelle X' , Y' , j' , Z' et R' sont tels que définis dans la revendication 1,

ou, lorsque $\text{W}=\text{W}'$, $i=i'$ et $\text{X}=\text{X}'$, les étapes suivantes :

(i') la mise en contact d'au moins une partie de la surface d'une fibre optique portant des groupes $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$ ou $-\text{COOH}$, avec un composé (B) de formule suivante :

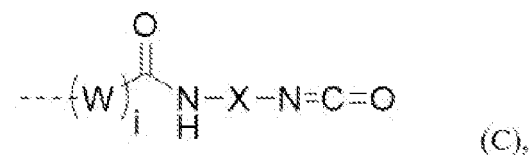
[Chem.50]



dans laquelle X est tel que défini dans la revendication 1,

pour obtenir une fibre optique portant sur au moins une partie de sa surface une pluralité de groupes de formule (C) suivante :

[Chem.51]

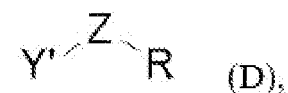


dans laquelle W , i et X sont tels que définis dans la revendication 1,

(ii') la mise en contact de la fibre obtenue à l'étape précédente (i') avec :

- un composé de formule (D) suivante :

[Chem.52]



dans laquelle Z et R sont tels que définis dans la revendication 1,

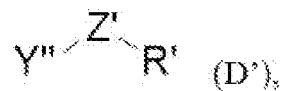
et dans laquelle Y' est :

- un groupe $-\text{NH}_2$ lorsque $j = 1$ et Y est $-\text{NH}-$;
- un groupe $-\text{OH}$ lorsque $j = 1$ et Y est $-\text{O}-$;
- un groupe $-\text{COOH}$ lorsque $j = 0$;

et

- un composé de formule (D') suivante :

[Chem.53]



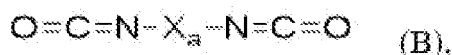
dans laquelle Z' et R' sont tels que définis dans la revendication 1,
et dans laquelle Y'' est :

- un groupe -NH₂ lorsque j' = 1 et Y' est -NH- ;
- un groupe -OH lorsque j' = 1 et Y' est -O- ;
- un groupe -COOH lorsque j' = 0 ;

ou

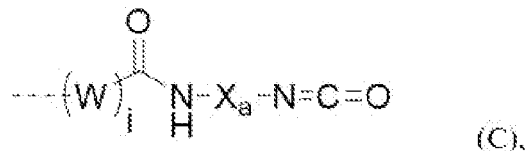
(i'') la mise en contact d'au moins une partie de la surface d'une fibre
optique portant des groupes -OH, -NH₂ ou -COOH, avec un composé
(B) de formule suivante :

[Chem.54]



dans laquelle X_a est tel que défini précédemment,
pour obtenir une fibre optique portant sur au moins une partie de sa
surface une pluralité de groupes de formule (C) suivante :

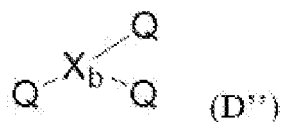
[Chem.55]



dans laquelle W, i et X_a sont tels que définis précédemment,
(ii'') la mise en contact de la fibre obtenue à l'étape précédente (i')
avec :

- un composé de formule (D'') suivante :

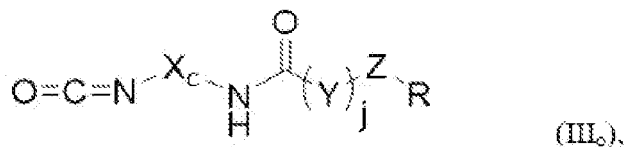
[Chem.56]



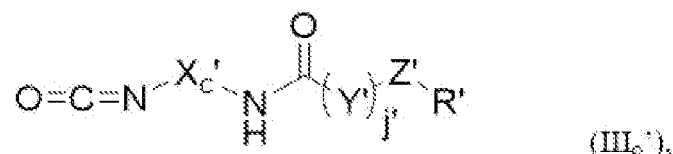
Où Q est NH₂, OH ou COOH, et X_b est tel que défini précédemment,
(iii'') la mise en contact de la fibre obtenue à l'étape précédente (ii')
avec :

- un composé de formule (III₀) suivante :

[Chem.57]

- et un composé de formule (III_o') suivante :

[Chem.58]



X_c , $\text{X}_{c'}$, Y , Y' , j , j' , Z , Z' , R et R' étant tels que définis ci-dessus ou ci-dessous.

[Revendication 11]

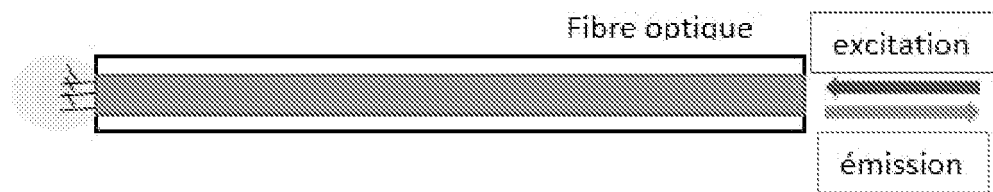
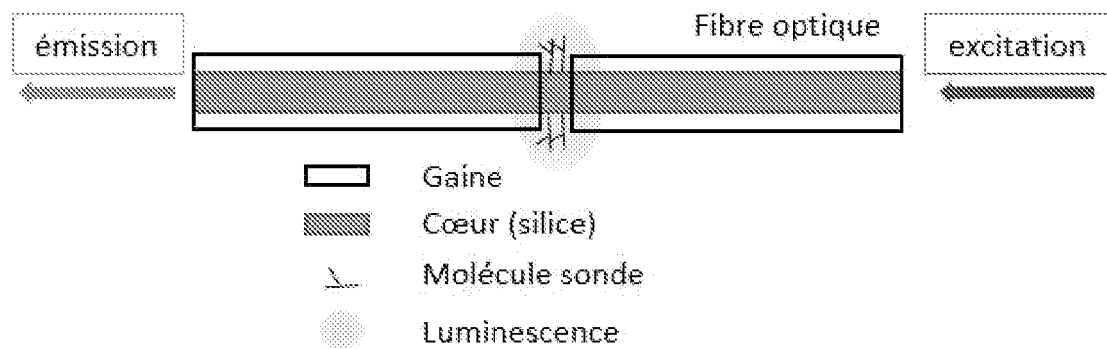
Utilisation d'une fibre optique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour mesurer la concentration en un ion monovalent, en particulier en un ion de métal alcalin, plus particulièrement en ion lithium, notamment dans une batterie Li-ion, de préférence au sein de l'électrolyte de ladite batterie.

[Revendication 12]

Procédé de mesure de la concentration en un ion monovalent, en particulier en un ion de métal alcalin, plus particulièrement en ion lithium, comprenant les étapes suivantes :

- i. Une étape de mise en contact des groupes A et B portés par au moins une partie de la surface de la fibre optique selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 avec le milieu dans lequel la concentration en ion monovalent est à mesurer ;
- ii. Une étape d'excitation par transmission de lumière, en particulier de lumière UV de lumière visible violette, plus particulièrement de longueur d'onde comprise de 350 à 450 nm, dans ladite fibre optique ;
- iii. Une étape de mesure de la fluorescence émise et transmise par ladite fibre optique.

[Fig. 1]

Cas 1 : mesure par réflectanceCas 2 : mesure par transmittance (ondes évanescentes)

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☐ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

US 2003/119195 A1 (BENCO JOHN S [US] ET AL) 26 juin 2003 (2003-06-26)

US 2021/122837 A1 (RACCURT OLIVIER [FR] ET AL) 29 avril 2021 (2021-04-29)

SPICHIGER-KELLER U E ED - MCDONAGH COLETTE ET AL: "Ion- and substrate-selective optode membranes and optical detection modes", SENSORS AND ACTUATORS B: CHEMICAL, ELSEVIER BV, NL, vol. 38, no. 1-3, 1 janvier 1997 (1997-01-01), pages 68-77, XP004083673, ISSN: 0925-4005, DOI: 10.1016/S0925-4005(97)80173-6

US 5 958 782 A (BENTSEN JAMES G [US] ET AL) 28 septembre 1999 (1999-09-28)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT