

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
 INSTITUT NATIONAL  
 DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
 PARIS

①1 N° de publication :

2 965 109

(à n'utiliser que pour les  
 commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national :

10 03705

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : H 01 M 10/0525 (2006.01), H 01 M 4/24

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 17.09.10.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la  
 demande : 23.03.12 Bulletin 12/12.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
 recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
 présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
 apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-  
 QUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES — FR,  
 CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFI-  
 QUE — FR et UNIVERSITE JOSEPH FOURIER — FR.

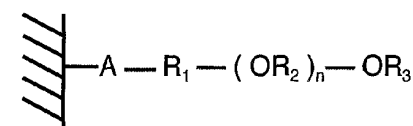
⑦2 Inventeur(s) : CREPEL LAURELINE, ALLOIN  
 FANNIE, LEPRETRE JEAN CLAUDE et MARTINET  
 SEBASTIEN.

⑦3 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-  
 QUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES, CENTRE  
 NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, UNI-  
 VERSITE JOSEPH FOURIER.

⑦4 Mandataire(s) : CABINET HECKE.

⑤4 GENERATEUR ELECTROCHIMIQUE ET PROCEDE DE REALISATION D'UN TEL GENERATEUR.

⑤7 L'invention concerne un générateur électrochimique  
 comportant une première électrode recouverte par une cou-  
 che de passivation ayant un composé constitué par la répé-  
 tition d'un motif de formule (7) suivant:

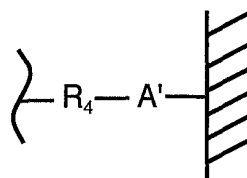


dans laquelle  
 n est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre  
 1 et 4,

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et choisis indépen-  
 damment parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne  
 alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

R<sub>3</sub> est choisi parmi le groupe constitué par -CH<sub>3</sub>-, une  
 chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique et  
 un groupement de formule (8) suivante:

(7)



(8)

dans laquelle

A' est un groupement hydrocarboné aromatique, mono  
 ou polycyclique, choisi parmi le groupe constitué par le phé-  
 nyle, les groupements aryles, les groupements polyaroma-  
 tiques condensés, éventuellement substitués, R<sub>4</sub> est choisi  
 parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle, li-  
 néaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique et,

A est identique ou différent de A'

Le motif est dépourvu de fonctions hydroxyle et greffé  
 sur la première électrode par le groupement A et lorsque R<sub>3</sub>  
 est un groupement de formule (8), par les groupements A et  
 A'.

FR 2 965 109 - A1



## **Générateur électrochimique et procédé de réalisation d'un tel générateur**

### **5      Domaine technique de l'invention**

L'invention concerne un générateur électrochimique comportant des première et seconde électrodes séparées par une solution électrolytique finale, ladite première électrode étant recouverte par une couche de passivation.

10

L'invention concerne également un procédé de réalisation d'un tel générateur.

15

### **État de la technique**

Les électrolytes utilisés pour les générateurs électrochimiques sont classiquement constitués d'un solvant et d'un sel électrolytique. Les générateurs électrochimiques regroupent les accumulateurs et les super-condensateurs. On définit un accumulateur comme un système de stockage d'énergie, utilisant des réactions électrochimiques afin de stocker et de restituer de l'énergie électrique. Les accumulateurs Li-ion utilisent généralement des électrolytes à base de solvants organiques contenant un sel de lithium dissous. Un super-condensateur est un condensateur électrochimique permettant de stocker une quantité d'énergie via des réactions d'adsorption en surface des matériaux d'électrodes et de restituer une densité de puissance, intermédiaire entre les batteries et les condensateurs électrolytiques classiques.

20

25

30

Des générateurs électrochimiques, en particulier des accumulateurs Lithium-ion, utilisant des électrolytes aqueux commencent, toutefois, à se développer.

5 Un accumulateur électrochimique aqueux est classiquement composé d'une électrode positive et d'une électrode négative, d'un séparateur poreux assurant l'isolation électronique entre les électrodes, positive et négative, d'un électrolyte à base d'eau dans lequel est dissous un ou des sels assurant la conductivité ionique. Les sels couramment employés sont, par  
10 exemple,  $H_2SO_4$  pour les accumulateurs au plomb, un mélange KOH-LiOH-NaOH pour les accumulateurs alcalins et un sel de lithium tels que  $LiNO_3$ ,  $Li_2SO_4$ , LiOH pour les accumulateurs aqueux au lithium. L'électrolyte imprègne tout ou partie de la porosité des électrodes et du séparateur. Chacune des électrodes positive et négative est composée d'un matériau  
15 actif, respectivement positif et négatif, d'un conducteur électronique comme le noir de carbone et les fibres de carbone, d'un épaississant et d'un liant.

Un super condensateur aqueux est classiquement composé de deux électrodes poreuses, intégrant soit des composés de type charbon actif à  
20 forte surface spécifique, soit des oxydes de métaux de transition de type  $MnO_2$ ,  $RuO_2$ ,  $Li_4Ti_5O_{12}$ ,  $TiO_2$ , d'une membrane séparatrice poreuse entre les deux électrodes, d'un électrolyte aqueux dans lequel est dissous un ou des sels assurant la conductivité ionique tels que KOH,  $H_2SO_4$ ,  $KNO_3$ ,  $LiNO_3$ ,  $NaSO_4$ .

25 Les performances des générateurs électrochimiques peuvent être affectées par des phénomènes d'instabilité de l'électrolyte liquide organique ou aqueux lors du fonctionnement de l'accumulateur. L'électrolyte doit effectivement supporter la tension de fonctionnement de l'accumulateur qui est comprise  
30 entre 1,9V et 5V selon le couple d'électrodes utilisées pour les électrolytes organiques et entre 1,2V et 2V pour les électrolytes aqueux. Pour des potentiels d'électrode supérieurs ou inférieurs à la stabilité de l'électrolyte, on

observe des réactions parasites de décomposition de l'électrolyte catalysée à la surface des électrodes.

5 Le développement de solutions tendant à éliminer ou à diminuer ce phénomène de décomposition est particulièrement crucial, notamment, pour les accumulateurs Lithium-Ion à électrolyte aqueux pour lesquels ce phénomène est particulièrement contraignant.

10 Comme représenté à la figure 1, la fenêtre de stabilité thermodynamique de l'eau en fonction du pH est de 1,23V et limite notablement le choix des matériaux actifs pour un tel générateur électrochimique. Ainsi, pour les matériaux actifs d'accumulateur Lithium-Ion ayant un potentiel d'insertion et désinsertion du lithium situé en dehors de la fenêtre de stabilité de l'eau, on observe la décomposition électrochimique de l'eau. En l'absence de

15 phénomène de sur-tension, on observe l'oxydation de l'eau sur l'électrode positive pour des potentiels situés au-dessus de la droite représentée par un trait discontinu (en haut à la figure 1) et on observe la réduction de l'eau sur l'électrode négative pour des potentiels situés au-dessous de la droite représentée par un trait en pointillés (en bas à la figure 1). Les phénomènes

20 de sur-tension liés à l'oxydation et à la réduction de l'eau sont faibles sur les matériaux d'insertion du lithium. La décomposition de l'eau est donc observée pour des potentiels proches de ceux fixés par la thermodynamique.

25 La résolution de ce problème rendrait les générateurs électrochimiques à électrolyte aqueux attractifs. En particulier, ce problème constitue un verrou technologique pour le développement des accumulateurs Lithium-Ion à électrolyte aqueux. La levée de ce verrou technologique présente un grand intérêt pour les accumulateurs Lithium-Ion à électrolyte aqueux, notamment

30 au niveau économique, sécuritaire et en matière de performances, comparativement aux accumulateurs Lithium-Ion à électrolyte organique qui en dépit d'une meilleure tension nominale, engendrent des coûts de

production et de matières premières plus élevés et présentent des performances médiocres en forte puissance.

5 Différentes voies ont été proposées pour éviter ou diminuer le phénomène de décomposition de l'électrolyte liquide. Les brevets JP-A-2000340256 et JP-A-2000077073 exploitent, par exemple, les surtensions aux électrodes pour contrôler les réactions interfaciales.

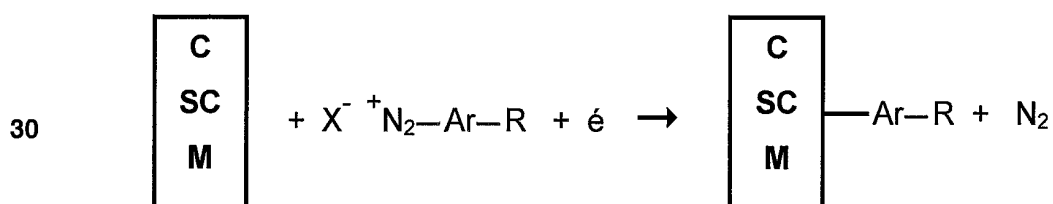
10 Une autre solution proposée consiste à passiver au moins une électrode de l'accumulateur Lithium-ion afin d'inhiber la dégradation de l'électrolyte liquide. Le document US-A-20090155696 propose de réaliser un film isolant sur l'électrode, par polymérisation d'un monomère présent dans l'électrolyte de l'accumulateur.

15 Une autre voie consiste à former une couche de protection à la surface d'une d'électrode par greffage via un processus électrochimique du groupement aromatique d'un sel d'aryle diazonium permettant de modifier ou d'améliorer ainsi les propriétés physico-chimiques du matériau de l'électrode.

20 La formation d'une couche organique à la surface d'un matériau métallique, carboné ou d'un matériau d'insertion par réduction électrochimique d'un sel de diazonium a largement été décrite dans la littérature. Ce mécanisme de greffage a notamment été utilisé pour améliorer la résistance à la corrosion ou modifier la réactivité interfaciale d'électrodes.

25

Le mécanisme général de greffage par réduction électrochimique est représenté par la réaction suivante :



dans laquelle :

R est un substituant du groupement aryle, X un anion tel qu'un halogénure ou un ion  $\text{BF}_4^-$ , C du carbone, SC un semi-conducteur et M un métal.

5

À titre d'exemple, Brooksby, P.A. et al. ont décrit dans l'article "Electrochemical and Atomic Force Microscopy Study of Carbon Surface Modification via Diazonium Reduction in Aqueous and Acetonitrile Solutions", (Langmuir, 2004, 20, P.5038-5045), une étude concernant la réduction électrochimique des sels de 4-nitrobenzène-diazonium et 4-nitroazobenzène-4'-diazonium en milieu acide et acétonitrile, à la surface d'un substrat recouvert d'une résine photosensible. Les auteurs ont mis en évidence la création d'une liaison covalente carbone-carbone (substrat/produit organique) et l'influence de plusieurs paramètres tels que la durée de l'étape de réduction électrochimique, le potentiel appliqué, le type de substrat, la concentration en sels de diazonium et les groupements chimiques portés par ce sel sur l'épaisseur et la structure du film ainsi formé.

15

Récemment, des travaux de Tanguy, F. et al. ont proposé de réaliser une couche de passivation sur des électrodes positives de batterie Lithium-ion à base d'oxyde, par greffage d'un sel d'aryle diazonium. Dans l'article "Lowering interfacial chemical reactivity of oxide materials for lithium batteries. A molecular grafting approach", (Journal of Materials Chemistry, 2009, n° 19, P.4771-4777), Tanguy, F. a montré que le sel de 4-nitrobenzènediazonium-tétrafluoroborate ( $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{BF}_4^-$ ) dissous dans un électrolyte organique d'éthylcarbonate-diméthylcarbonate (EC-DMC-LiF<sub>6</sub>) forme une couche organique à la surface d'une l'électrode  $\text{Li}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_8$  par chimiosorption. Le greffage par réduction électrochimique du sel de diazonium à la surface de l'électrode positive de  $\text{Li}_{1.1}\text{V}_3\text{O}_8$  se déroule lorsque l'on impose à l'électrode un potentiel inférieur au potentiel de réduction du sel de diazonium. La présence d'une couche organique obtenue par un tel procédé ne limite pas le transfert de charge de l'électrode et inhibe fortement

30

la décomposition de l'électrolyte organique catalysée à la surface de l'électrode.

## 5 Objet de l'invention

L'objet de l'invention a pour but de réaliser un générateur électrochimique ayant des performances améliorées remédiant aux inconvénients de l'art antérieur.

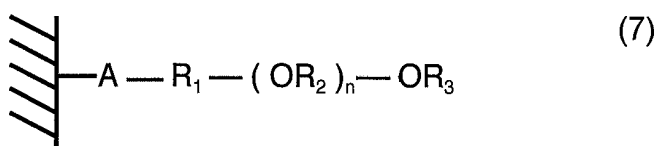
10

En particulier, l'objet de l'invention a pour but de proposer un générateur électrochimique à électrolyte aqueux stable jusqu'à une tension de fonctionnement élevée.

15

Selon l'invention, ce but est atteint par le fait que la couche de passivation comporte un composé constitué par la répétition d'un motif de formule (7) suivant :

20



dans laquelle

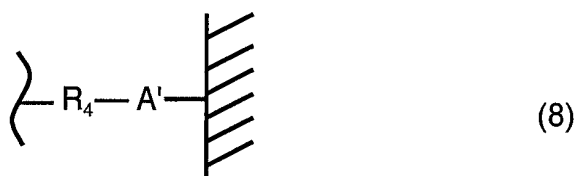
n est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

25

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

R<sub>3</sub> est choisi parmi le groupe constitué par -CH<sub>3</sub>, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique et un groupement de formule (8) suivante :

30



dans laquelle

A' est un groupement hydrocarboné aromatique, mono ou polycyclique, choisi parmi le groupe constitué par le phényle, les groupements aryles, les groupements polyaromatiques condensés, éventuellement substitués,

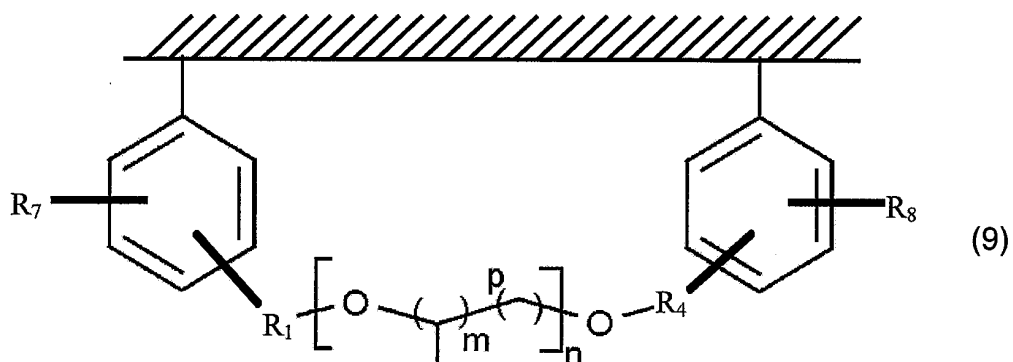
5 R<sub>4</sub> est choisi parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique et,

A est identique ou différent de A' et représente un groupement hydrocarboné aromatique, mono ou polycyclique, choisi parmi le groupe constitué par le phényle, les groupements aryles, les groupements polyaromatiques condensés, éventuellement substitués,

10 ledit motif étant dépourvu de fonctions hydroxyle et greffé sur ladite première électrode par le groupement A et lorsque R<sub>3</sub> est un groupement de formule (8), par les groupements A et A'.

15 Selon l'invention, ce but est également atteint par le fait que la solution électrolytique est une solution aqueuse.

Selon un mode de réalisation préférentiel, ce but est atteint par le fait que le motif de la couche de passivation est représenté par la formule générale (9) suivante :



dans laquelle :

n est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

25 m est égal à 0 ou 1,

p est un entier compris entre 1 et 5, avantageusement égal à 2,

$R_1$  et  $R_4$  sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par  $-\text{CH}_2-$ , une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

5  $R_7$  et  $R_8$  sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par  $-\text{H}$ ,  $-\text{CH}_3$ , un halogénure, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

Dans les formules 7, 8 et 9, il convient de signaler que la partie hachurée correspond à la surface de l'électrode.

10

### Description sommaire des dessins

15 D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

20 La figure 1 correspond à un diagramme de stabilité de l'eau représentant la tension nominale de l'eau en fonction du pH ainsi que les potentiels d'insertion et de désinsertion de différents matériaux actifs d'électrode d'accumulateur Lithium-Ion.

25 La figure 2 représente un spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 12 MHz) d'un sel de diazonium selon l'invention dans de l'acétonitrile ( $\delta_{\text{H}} = 1,94$  ppm), réalisé avec un spectromètre Bruker Avance 300 avec sonde QNP 5mm.

30 La figure 3 représente la superposition de trois spectres obtenus selon une méthode de Réflexion Totale Atténuée (ATR), d'un échantillon d'un sel de diazonium selon l'invention, noté  $\text{DS}_3$ , d'un échantillon d'une électrode  $\text{LiFePO}_4$ , recouverte d'une couche de passivation selon l'invention, notée  $\text{D}_1$ , et d'un échantillon comparatif d'une électrode  $\text{LiFePO}_4$  nue, notée  $\text{D}_0$ .

La figure 4 représente la superposition de trois spectres infrarouge obtenus selon une méthode ATR, d'un échantillon d'un sel de diazonium, noté  $\text{S}_2$ , et

de deux échantillons comparatifs, respectivement, de l'électrode  $D_0$  nue et d'une électrode passivée avec le sel  $S_2$ , notée  $D_2$ .

La figure 5 représente trois courbes de voltammétrie cyclique obtenues pour une cellule électrochimique comportant, respectivement, l'électrode  $D_0$ ,  $D_1$  et  $D_2$  dans un électrolyte aqueux  $\text{LiNO}_3$  5M.

### Description sommaire des dessins

10 D'autres avantages et caractéristiques ressortiront plus clairement de la description qui va suivre de modes particuliers de réalisation de l'invention donnés à titre d'exemples non limitatifs et représentés aux dessins annexés, dans lesquels :

15 La figure 1 correspond à un diagramme de stabilité de l'eau représentant la tension nominale de l'eau en fonction du pH ainsi que les potentiels d'insertion et de désinsertion de différents matériaux actifs d'électrode d'accumulateur Lithium-Ion.

20 La figure 2 représente un spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 12 MHz) d'un sel de diazonium selon l'invention dans de l'acétonitrile deutéré ( $\delta_{\text{H}} = 1,94$  ppm), réalisé avec un spectromètre Bruker Avance 300 avec sonde QNP 5mm.

25 La figure 3 représente la superposition de trois spectres IR obtenus selon une méthode de Réflexion Totale Atténuée (ATR), d'un échantillon d'un sel de diazonium selon l'invention, noté  $\text{DS}_3$ , d'un échantillon d'une électrode  $\text{LiFePO}_4$ , recouverte d'une couche de passivation selon l'invention, notée  $D_1$ , et d'un échantillon comparatif d'une électrode  $\text{LiFePO}_4$  nue, notée  $D_0$ .

30 La figure 4 représente la superposition de trois spectres infrarouge obtenus selon une méthode ATR, d'un échantillon d'un sel de diazonium, noté  $S_2$ , et de deux échantillons comparatifs, respectivement, de l'électrode  $D_0$  nue et d'une électrode passivée avec le sel  $S_2$ , notée  $D_2$ .

La figure 5 représente trois courbes de voltammétrie cyclique obtenues pour une cellule électrochimique comportant, respectivement, l'électrode D<sub>0</sub>, D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> dans un électrolyte aqueux LiNO<sub>3</sub> 5M.

5

### Description de modes particuliers de réalisation.

Il est proposé une famille de sels de diazonium particulièrement avantageux pour une utilisation dans une solution électrolytique initiale d'un générateur électrochimique c'est-à-dire d'un super-condensateur ou d'un accumulateur.

10

On entend par solution électrolytique "initiale" d'un générateur électrochimique, une solution électrolytique présente dans le générateur électrochimique avant la première charge de ce générateur. Les solutions électrolytiques initiales contenant de tels sels sont plus stables que celles de l'art antérieur et participent à l'amélioration des performances du générateur, en particulier, d'un accumulateur Lithium-Ion.

15

L'amélioration est particulièrement significative dans le cas d'une utilisation dans une solution électrolytique aqueuse. En effet, il a été constaté de façon surprenante que cette famille de sels de diazonium ralentit, notablement, la cinétique d'oxydation et de réduction de l'eau sur les électrodes du générateur électrochimique sans néanmoins affecter les performances du générateur électrochimique et, en particulier, sans limiter les cinétiques de transferts de charge associés à l'insertion /désinsertion du cation lithium dans le matériau d'intercalation d'un accumulateur Lithium-Ion.

20

25

Selon un mode de réalisation particulier, le sel de diazonium a la formule générale (1) suivante :

30



dans laquelle

n est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

X<sup>-</sup> représente un contre-ion du cation diazonium choisi parmi les halogénures, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>O)(H)PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>,

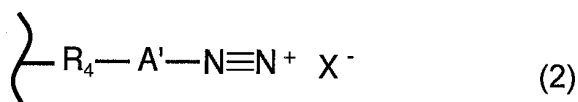
5 R<sub>1</sub> est choisi parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

R<sub>2</sub> est choisi parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, de préférence, un groupement méthylène-, éthylène-, n-propylène-, iso-propylène-, n-butylène-, tert-butylène-, sec-butylène- et n-pentylène-,

10

R<sub>3</sub> est choisi parmi le groupe constitué par -CH<sub>3</sub>, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique et un groupement de formule (2) suivante :

15



dans laquelle

A' est un groupement hydrocarboné aromatique, mono ou polycyclique, choisi parmi le groupe constitué par le phényle, les groupements aryles,

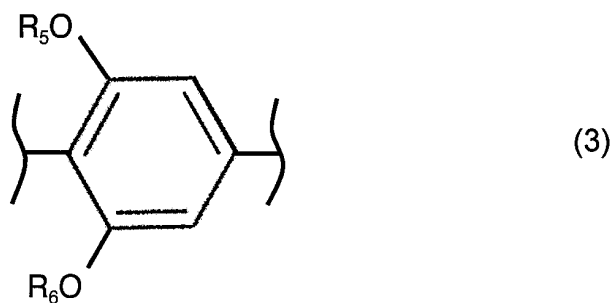
20

les groupements polyaromatiques condensés, éventuellement substitués, R<sub>4</sub> est choisi parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique et,

A est identique ou différent de A' et représente un groupement hydrocarboné aromatique, mono ou polycyclique, choisi parmi le groupe constitué par le phényle, les groupements aryles, les groupements polyaromatiques condensés, éventuellement substitués, à l'exception du groupement de formule (3), représentée ci-après, lorsque R<sub>3</sub> est choisi parmi le groupe constitué par -CH<sub>3</sub>, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique :

25

30



5

dans laquelle

$R_5$  et  $R_6$  sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par  $-CH_3$ , un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, cyclique ou acyclique.

10

On entend par un groupement aryle, un système aromatique ayant un ou plusieurs cycles aromatiques, éventuellement, substitués.

15

On entend par groupement polyaromatique condensé, un système aromatique polycyclique formé de plusieurs noyaux benzéniques fusionnés. La fonction diazonium peut être portée sur n'importe lequel des cycles aromatiques du groupement polyaromatique condensé.

20

Le sel de diazonium est dépourvu de fonctions hydroxyle de manière à minimiser l'affinité du sel de diazonium avec l'eau de la solution électrolytique, par exemple, en évitant la création de liaisons de type Van der Waals et/ou hydrogène. En particulier,  $R_1$ ,  $R_2$  et  $R_3$  sont avantageusement dépourvus de fonctions hydroxyle afin d'obtenir un sel de diazonium ayant une partie apolaire A et A' contenant le groupement hydrocarboné aromatique et une partie polaire, aprotique, constituée par une chaîne polyéther.

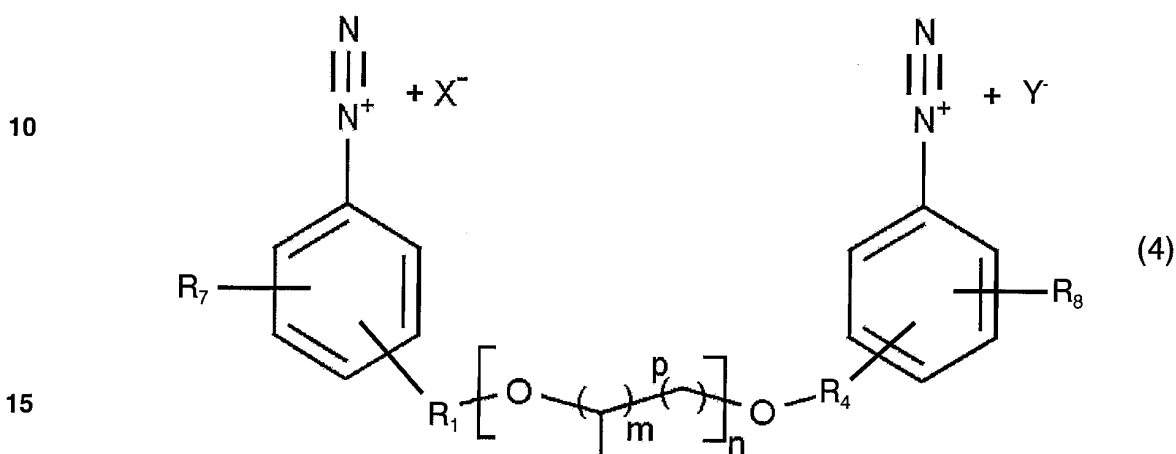
25

Par ailleurs, A et A' peuvent être identiques ou différents et choisis parmi les groupements phényles, anthracényle et naphthalényle, éventuellement substitués.

30

Selon un mode de réalisation particulier, le sel de diazonium peut, avantageusement, être un sel de bis-diazonium de formule (1) dans laquelle  $R_3$  est un groupement de formule (2).

- 5 Le sel de diazonium peut, par exemple, être un sel de bis-diazonium de formule générale (4) suivante :



dans laquelle :

$n$  est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

$m$  est égal à 0 ou 1,

- 20  $p$  est un entier compris entre 1 et 5, avantageusement égal à 2,

$X^-$  et  $Y^-$  sont identiques ou différents et représentent, indépendamment, un contre-ion du cation diazonium choisi parmi les halogénures,  $BF_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $N(SO_2CF_3)_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CH_3SO_3^-$ ,  $CF_3COO^-$ ,  $(CH_3O)(H)PO_2^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,

- 25  $R_1$  et  $R_4$  sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par  $-CH_2-$ , une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

$R_7$  et  $R_8$  sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par  $-H$ ,  $-CH_3$ , un halogénure, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

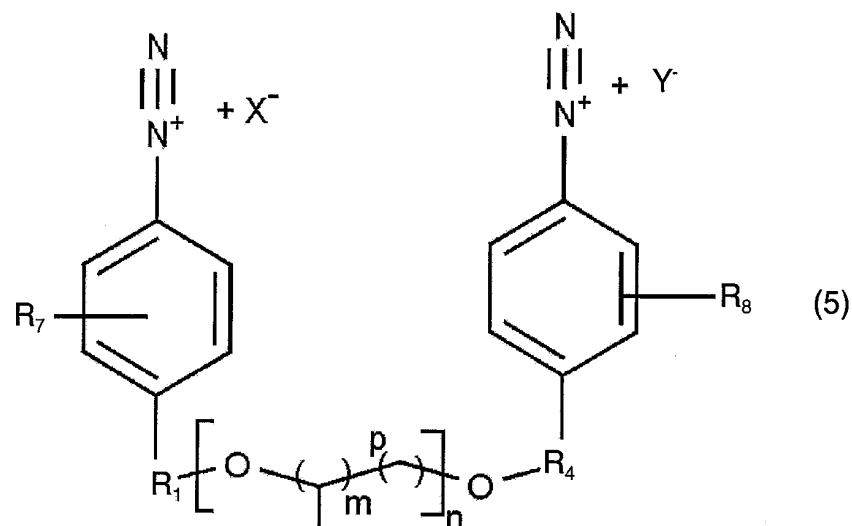
30

Le sel de bis-diazonium possède, avantageusement, une chaîne polyéther permettant de solvater les cations, en particulier les ions  $\text{Li}^+$ .

5 La chaîne polyéther est, avantageusement, un poly(oxyéthylène). Ainsi, dans la formule (4) décrite ci-dessus,  $m$  est de préférence égal à 0 et  $p$  compris entre 2 et 4, avantageusement égal à 2.

De même, la chaîne polyéther située entre les groupements aromatiques de A et A' est, de préférence, en position benzylique. Pour ce faire, chacun des  
 10  $R_1$  et  $R_4$  représente, avantageusement, un groupement  $-\text{CH}_2-$ , respectivement, dans les formules (1) et (2).

Selon un autre mode de réalisation particulier, la chaîne polyéther est, avantageusement en position para- par rapport aux fonctions diazonium. Le  
 15 sel de diazonium a une formule générale (5) suivante :



dans laquelle :

$n$  est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

20  $m$  est égal à 0 ou 1,

$p$  est un entier compris entre 1 et 5, avantageusement égal à 2,

X<sup>-</sup> et Y<sup>-</sup> sont identiques ou différents et représentent, indépendamment, un contre-ion du cation diazonium choisi parmi les halogénures, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>O)(H)PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>,

5 R<sub>1</sub> et R<sub>4</sub> sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par -H, -CH<sub>3</sub>, un halogénure, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

10

R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont choisis de manière à favoriser la stabilité des fonctions diazonium. On évitera, par exemple, de substituer les cycles aromatiques avec des groupements R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub>, méthoxy ou éthoxy, en position ortho- et/ou méta par rapport aux fonctions diazonium.

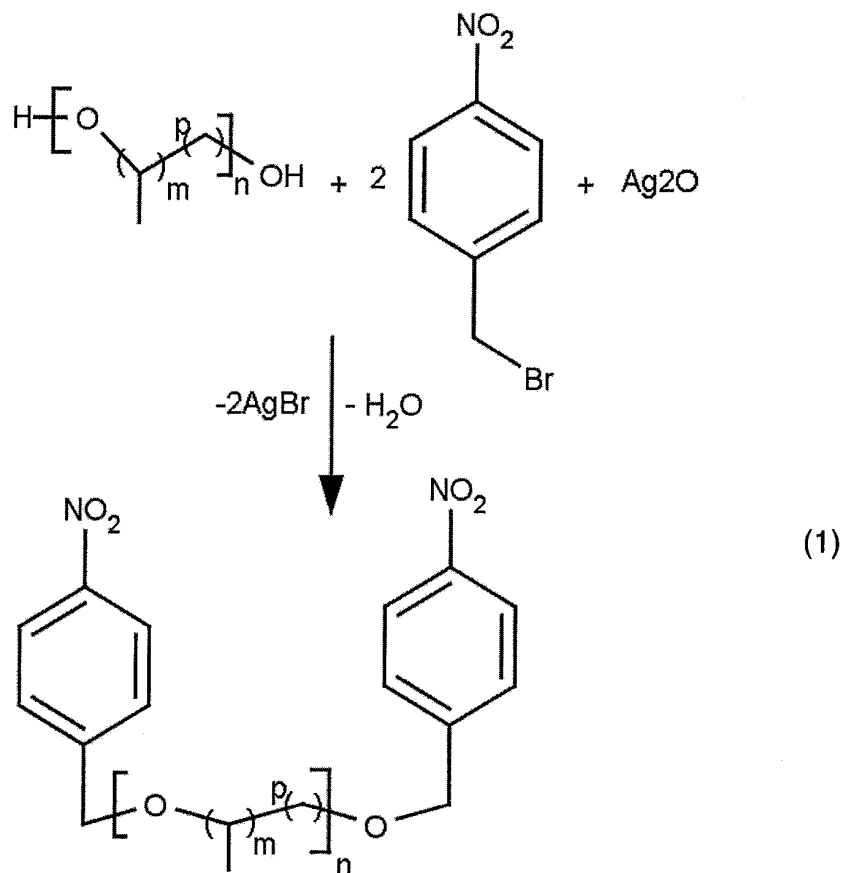
15

Dans la formule (5), R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> peuvent, avantageusement, être identiques et représenter, de préférence, un atome d'hydrogène.

20 Un sel de bis-diazonium de formule (5) peut être obtenu suivant une méthode de synthèse comportant trois étapes.

Une première étape consiste à additionner un polyéther via une ou deux fonctions hydroxyles sur le nitro-bromométhyl-benzène, de préférence le 4-nitro-1-bromométhyl-benzène, selon le schéma réactionnel (1) suivant :

25

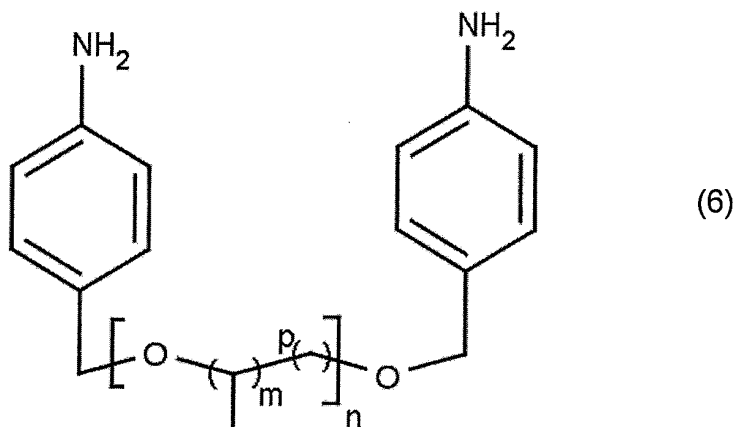


L'étape réactionnelle (1) permet d'ajouter le groupement benzylique du 4-nitro-1-bromométhyl-benzène à chaque extrémité d'un polyéther dihydroxylé par l'intermédiaire des deux fonctions hydroxyle libres de la chaîne polyéther. On obtient alors une chaîne polyéther ayant un groupement nitrobenzène à chacune de ses extrémités. En choisissant différents polyéthers dihydroxylés de départ c'est-à-dire en choisissant la valeur de n, m et p de façon appropriée, on peut facilement faire varier la longueur et la nature de la chaîne polyéther séparant les deux cycles aromatiques apolaires situés aux extrémités du polyéther ainsi formé. On entend par "nature" le caractère hydrophile/hydrophobe de la chaîne polyéther et son caractère solvatant vis-à-vis du Lithium.

Une seconde étape consiste à réduire le groupement nitro des cycles aromatiques du polyéther obtenu en groupement amino, selon tout procédé

connu, à l'issue de la première étape. Cette étape peut, par exemple, être réalisée par une réduction classique utilisant l'hydrazine, catalysée par du palladium carboné, noté Pd-C.

5 On obtient alors le composé de formule générale (6) suivante :



Une troisième étape consiste en une réaction de diazotation selon tout procédé connu, qui permet de transformer les deux groupements amino en groupements diazonium. La réaction de diazotation est réalisée, par exemple, par addition d'acide tétrafluoroborique et de nitrite d'isoamyle au polyéther diaminé obtenu à la seconde étape décrite ci-dessus. On obtient

10 alors un sel de bis-diazonium de formule générale (5) dans laquelle  $X^-$  représente le contre-ion tétrafluoroborate  $BF_4^-$ .

### 15 EXEMPLE I

Dans la méthode de synthèse d'un sel de bis-diazonium, le sel du tétrafluoroborate de bis(4-diazoniumbenzyl)-trioxyéthylène, noté DS3, a été réalisée à partir du 4-nitro-1-bromométhyl-benzène et du triéthylène glycol selon le protocole décrit ci-après. Ce sel correspond au sel de bis-diazonium

20 de la formule (5) dans laquelle  $n=3$ ,  $p=2$ ,  $m=0$  et  $X^-$  et  $Y^-$  sont identiques et représentent l'ion  $BF_4^-$ .

#### Etape 1 : synthèse du dérivé nitré

Tous les produits sont séchés préalablement soit sur tamis moléculaire pour le triéthylène glycol soit en température sous vide pour l'oxyde d'argent  $\text{Ag}_2\text{O}$  et le 4-nitro-1-bromométhyl-benzène. Dans un ballon, on mélange 10,39 g de 4-nitro-1-bromométhyl-benzène (soit 0,0481 mol) et 3,61 g de triéthylène glycol (0,024 mol) dans 170 mL de dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) sec, fraîchement distillé sur hydrure de calcium. On ajoute 22,2 g d'oxyde  $\text{Ag}_2\text{O}$  en excès (0,096 mol). Le ballon est maintenu sous argon 48 heures à reflux dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Du tamis moléculaire sec (séché sous vide à  $300^\circ\text{C}$ ) est ajouté au milieu réactionnel, pour piéger l'eau qui se forme lors de la réaction.

L'oxyde  $\text{Ag}_2\text{O}$  en excès et le bromure d'argent  $\text{AgBr}$  produit sont éliminés par filtration ou centrifugation dans le dichlorométhane où le composé nitré est soluble. Après purification sur colonne de silice avec un mélange dichlorométhane/méthanol, on obtient 7,5 g (0,0178 mol) de bis(4-nitrobenzyl)-trioxyéthylène pur et sec avec un rendement de 74 %.

#### Etape 2 : Réduction du dérivé nitré

Dans un ballon, 5 mmol de bis(4-nitrobenzyl)-trioxyéthylène obtenu précédemment sont mélangés à 10 mL d'hydrazine monohydrate, à 80 mL d'éthanol fraîchement distillé et à 0,05 g de palladium carboné (Pd-C) à 10%. Ce mélange est porté à reflux pendant 24 heures sous agitation puis filtré afin de retirer le Pd-C. Le filtrat obtenu est ensuite concentré à l'évaporateur rotatif afin de réduire son volume à quelques dizaines de millilitres. Le filtrat, une fois concentré, est purifié par extractions successives dans une ampoule à décanter par un mélange dichlorométhane/eau de manière à retirer toute trace d'hydrazine. Après séchage sous vide, on obtient du bis(4-aminobenzyl)-trioxyéthylène purifié avec un rendement de 80%, sous forme d'un liquide de couleur jaune pâle.

30

#### Etape 3 : Diazotation

Dans un erlenmeyer, on mélange 72,9 mmol de bis(4-aminobenzyl)-trioxyéthylène obtenu précédemment avec 364 mL d'éthanol distillé. On ajoute 438 mmol d'acide tétrafluoroborique. Le mélange est amené à 0°C à l'aide d'un bain de glace. Puis, on ajoute sous agitation magnétique, goutte-à-goutte, 438 mmol de nitrite d'isoamyle. L'ensemble est maintenu à 0°C, sous agitation, pendant 1 heure avec obtention d'une huile. De l'éther diéthylique est ajouté afin de précipiter le sel de tétrafluoroborate de bis(4-diazoniumbenzyl)-trioxyéthylène. Puis, le mélange est maintenu à 0°C, sous agitation magnétique, pendant 1 heure environ. Le mélange est alors placé au réfrigérateur pendant une nuit afin de compléter la précipitation. Après filtration, on obtient le sel de tétrafluoroborate de bis(4-diazoniumbenzyl)-trioxyéthylène avec un rendement de 70%.

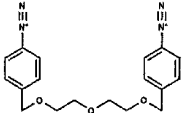
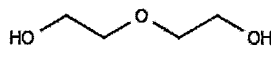
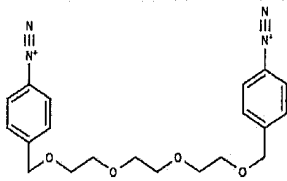
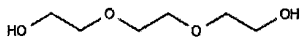
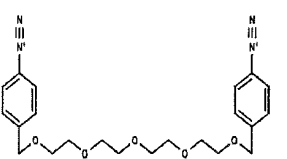
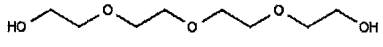
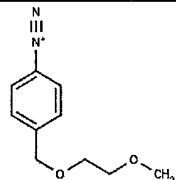

Comme représenté sur la figure 2, le sel de tétrafluoroborate de bis(4-diazoniumbenzyl)-trioxyéthylène obtenu est quasiment pur. Les traces d'impuretés éventuelles peuvent, éventuellement, être éliminées par des opérations de purification successives additionnelles selon des pratiques courantes dans le domaine de la synthèse chimique.

Plusieurs sels de bis-diazonium ont été synthétisés selon le même mode opératoire en faisant varier la valeur  $n$  dans la formule (5) du sel de diazonium.

Un sel de diazonium, noté DS5, a également été synthétisé. DS5 a une structure de formule (1) avec A étant un groupement phényle,  $R_1$  un groupement  $-CH_2-$ ,  $R_2$  un groupement  $-CH_2-CH_2-$ ,  $R_3$  un groupement  $-CH_3$  et  $n=1$ .

Les résultats ont été répertoriés dans le tableau I suivant :

TABLEAU I

| Référence/<br>valeur de n dans la<br>formule (1) | Molécule de<br>diazonium  | Polyether de départ  | Rendement<br>global<br>% |
|--|---|--|--------------------------|
| DS2 / 2  |    |    | 20                       |
| DS3 / 3  |    |    | 40                       |
| DS4 / 4  |   |  | 40                       |
| DS5 / 1  |  |  | 30                       |

5 Bien que les modes de réalisation particuliers décrits ci-dessus décrivent un sel de diazonium dont la fonction diazonium est en position para- sur le groupement hydrocarboné aromatique de A et, éventuellement de A', l'objet de l'invention ne se limite pas à cette position. Il peut également être envisagé de réaliser un sel de diazonium dont la ou les fonctions diazonium sont en position ortho- ou méta- selon une méthode de synthèse similaire à celle décrite ci-dessus, en choisissant des produits de départ appropriés.

10

Une solution électrolytique comportant le sel de diazonium décrit ci-dessus peut, avantageusement, être utilisée dans un accumulateur Lithium-Ion, non

chargé, de manière à former une couche de passivation sur une électrode de l'accumulateur Lithium-ion, lors de la première charge.

5 Selon un mode de réalisation particulier, une électrode d'un accumulateur Lithium-ion est passivée par réduction électrochimique d'une solution électrolytique initiale contenant le sel de diazonium décrit ci-dessus.

10 L'accumulateur Lithium-ion comporte des première et seconde électrodes isolées l'une de l'autre par un séparateur. Le séparateur peut être un film microporeux en polyéthylène ou en polypropylène, en cellulose ou en polyfluorure de vinylidène imprégné par une solution électrolytique.

15 La première électrode est, de préférence, constituée par un matériau choisi parmi les métaux et leurs alliages, le carbone, les semi-conducteurs et les matériaux d'insertion du lithium.

20 La première électrode constituant l'électrode négative peut, par exemple, être à base de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$  ou  $\text{TiO}_2$ , ou un mélange de ces matériaux et éventuellement supportée par un feuillard de cuivre. La seconde électrode constituant l'électrode positive peut, par exemple, être à base de  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  ou d'autres oxydes lamellaires comme  $\text{LiNiCoAlO}_2$  et ses dérivés, et éventuellement supportée par un feuillard d'aluminium. À titre d'exemple, on peut citer les couples d'électrodes positive et négative suivants :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiCoO}_2 / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{LiCoO}_2 /$   
 25  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{LiFePO}_4 / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3 / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ .

30 Les première et seconde électrodes sont séparées par une solution électrolytique finale. On entend par solution électrolytique "finale", la solution électrolytique présente dans l'accumulateur Lithium-Ion, après avoir réalisé une première charge de l'accumulateur Lithium-Ion contenant la solution électrolytique initiale. L'accumulateur Lithium-Ion contenant la solution

électrolytique initiale est non-chargé c'est-à-dire n'a été soumis à aucune charge.

5 La solution électrolytique initiale ou finale est, de préférence, une solution aqueuse. La solution électrolytique initiale ou finale comporte, avantagement, un sel dont le cation est au moins en partie l'ion lithium  $\text{Li}^+$  dissous dans un solvant ou un mélange de solvants. Le solvant est de préférence un solvant aqueux. On entend par solvant aqueux un solvant contenant majoritairement de l'eau.

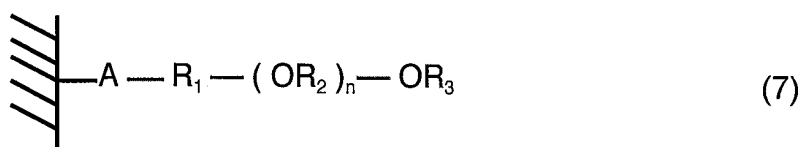
10

Le sel doit, avantagement, supporter la tension de fonctionnement de l'accumulateur Lithium-ion formé. Le sel de lithium peut être, classiquement, du nitrate de lithium,  $\text{LiNO}_3$ .

15

La première électrode est recouverte par une couche de passivation. La couche de passivation est remarquable en ce qu'elle comporte un composé constitué par la répétition d'un motif de formule (7) suivant :

20



dans laquelle

n est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

25

$\text{R}_1$  est choisi parmi le groupe constitué par  $-\text{CH}_2-$ , une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

$\text{R}_2$  est choisi parmi le groupe constitué par  $-\text{CH}_2-$ , une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique, de préférence, un groupement méthylène-, éthylène-, n-propylène-, iso-propylène-, n-butylène-, tert-butylène-, sec-butylène- et n-pentylène-,

30

$\text{R}_3$  est choisi parmi le groupe constitué par  $-\text{CH}_3$ , une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique et un groupement de formule (8) suivante :



La présence d'une chaîne polyéther a un effet solvatant des ions lithium  $\text{Li}^+$  important qui favorise le passage des ions lithium au travers de la couche de passivation, pour s'insérer dans la première électrode. Les cinétiques des réactions d'insertion et de désinsertion des ions  $\text{Li}^+$  dans le matériau de la première électrode ne sont pas, par conséquent, significativement ralenties.

Par ailleurs, les cycles aromatiques apolaires des motifs créent une zone hydrophobe à proximité de la surface de la première électrode. Cette zone hydrophobe limite l'approche de l'eau ou, avantageusement, peut empêcher l'eau d'atteindre la première électrode. La réaction de réduction de l'eau qui affecte, en particulier, les performances d'un accumulateur Lithium-Ion à électrolyte aqueux est alors fortement limitée voire totalement supprimée, au potentiel de fonctionnement de la première électrode grâce à la présence de cette couche de passivation.

On choisira, par conséquent, de préférence des chaînes polyéthers aptes à solvater les cations de la solution électrolytique finale, par exemple, les ions  $\text{Li}^+$ . En particulier, on choisira une chaîne polyéther ayant une conformation appropriée et/ou un nombre de fonction éther suffisant de manière à solvater les ions  $\text{Li}^+$  et/ou à créer une circulation sélective des ions  $\text{Li}^+$  à travers la couche de passivation, discriminante à l'encontre de l'eau.

Selon un mode de réalisation particulier préférentiel, dans les formules (7) et (8),  $R_1$  et  $R_4$  sont identiques et chacun des  $R_1$  et  $R_4$  peut, par exemple, représenter un groupement  $-\text{CH}_2-$ , pour obtenir une chaîne polyéther en position benzylique.

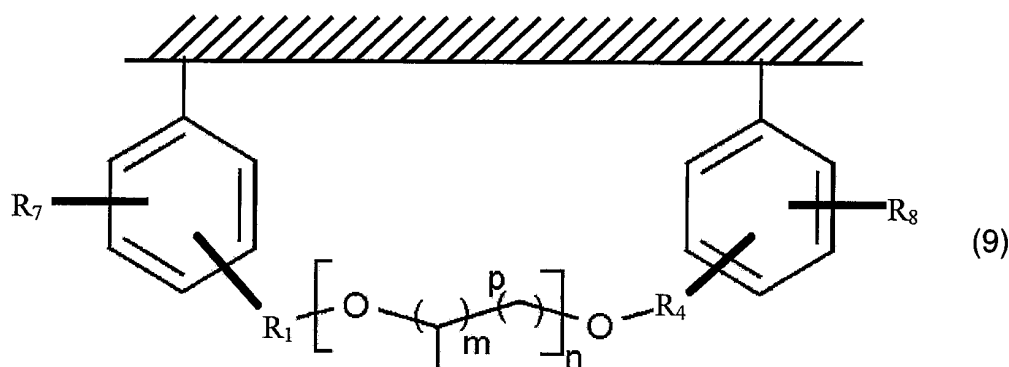
Selon un autre mode de réalisation particulier préférentiel, le motif peut former une structure en pont à la surface de la première électrode. Dans la formule (7),  $R_3$  est, avantageusement, un groupement de formule (8). La structure en pont à la surface de la première électrode permet d'orienter la

chaîne polyéther polaire, aprotique, vers la solution électrolytique finale de l'accumulateur Lithium-Ion, chargé.

A et A' peuvent être identiques ou différents et choisis parmi les groupements phényles, anthracényle et naphthalényle, éventuellement substitués.

Le motif de la couche de passivation, peut avantageusement, être représenté par la formule générale (9) suivante :

10



dans laquelle :

n est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

m est égal à 0 ou 1,

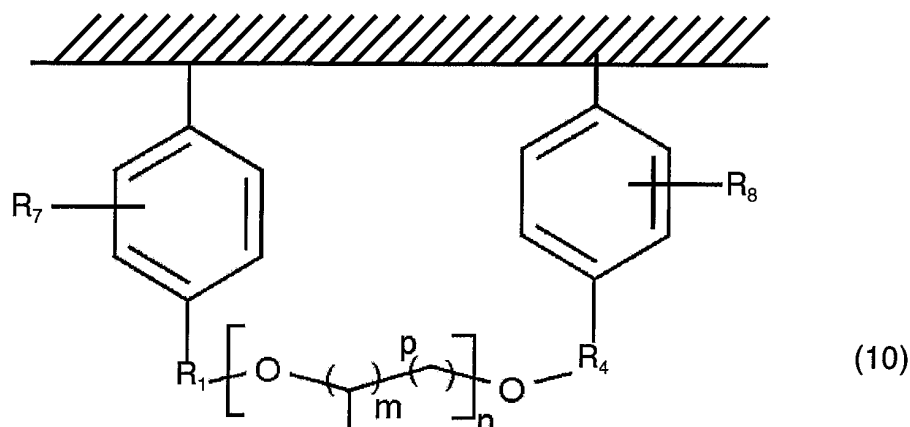
p est un entier compris entre 1 et 5, avantageusement égal à 2,

R<sub>1</sub> et R<sub>4</sub> sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par -H, -CH<sub>3</sub>, un halogénure, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

En particulier, le motif de la couche de passivation est représenté par la formule générale (10) suivante :

25



dans laquelle :

n est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

5 m est égal à 0 ou 1,

p est un entier compris entre 1 et 5, avantageusement égal à 2,

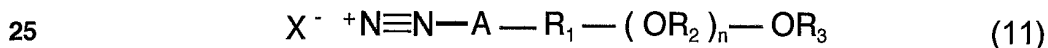
R<sub>1</sub> et R<sub>4</sub> sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

10 R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par -H, -CH<sub>3</sub>, un halogénure, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

15 R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont, de préférence, identiques et représentent un atome hydrogène, -H.

20 Selon un mode de réalisation particulier, un procédé de réalisation d'un accumulateur Lithium-Ion comporte une étape de formation, selon tout procédé connu, d'une cellule électrochimique comportant les première et seconde électrodes séparées par une solution électrolytique initiale.

La solution électrolytique initiale comporte un sel de diazonium dépourvu de fonctions hydroxyle et de formule générale (11) suivante :



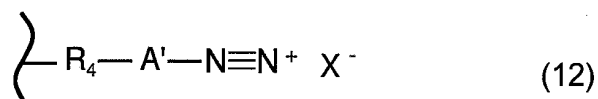
dans laquelle

n est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

X<sup>-</sup> représente un contre-ion du cation diazonium choisi parmi les  
 5 halogénures, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, N(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>,  
 CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, (CH<sub>3</sub>O)(H)PO<sub>2</sub><sup>-</sup>, N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>,

R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le  
 groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique  
 ou acyclique,

10 R<sub>3</sub> est choisi parmi le groupe constitué par -CH<sub>3</sub>, une chaîne alkyle, linéaire  
 ou ramifiée, cyclique ou acyclique et un groupement de formule (12) suivante :



15 dans laquelle

A' est un groupement hydrocarboné aromatique, mono ou polycyclique,  
 choisi parmi le groupe constitué par le phényle, les groupements aryles,  
 les groupements polyaromatiques condensés, éventuellement substitués,

R<sub>4</sub> est choisi parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle,  
 20 linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique et,

A est identique ou différent de A' et représente un groupement hydrocarboné  
 aromatique, mono ou polycyclique, choisi parmi le groupe constitué par le  
 phényle, les groupements aryles, les groupements polyaromatiques  
 condensés, éventuellement substitués.

25

La première étape d'assemblage de la cellule électrochimique permet,  
 avantageusement, de réaliser un accumulateur Lithium-ion, non chargé,  
 formant la cellule électrochimique.

30 La première électrode est, de préférence, l'électrode négative où a lieu la  
 réaction de réduction de l'eau.

L'étape d'assemblage de la cellule électrochimique est suivie d'une étape de formation de la couche de passivation sur la première électrode de la cellule électrochimique, par réduction électrochimique de la solution électrolytique initiale.

5

Les groupements A et A' sont, de préférence, choisis pour leurs propriétés de stabilité notamment électrochimique au potentiel de réduction du sel de diazonium. Les groupements A et A' ne contiennent, par exemple, pas de fonctions nitro, amine ou esters dans leur structure. De même, le ou les cycles hydrocarbonés aromatiques de A et A' ne sont avantageusement pas substitués, pour éviter des problèmes d'encombrement stérique pouvant affecter le rendement de greffage du sel de diazonium sur la première électrode.

10

15

L'étape de réduction électrochimique permet de former *in situ* la couche de passivation sur la première électrode, lors d'une première charge de la cellule de l'accumulateur Lithium-ion.

20

Pour ce faire, l'accumulateur Lithium-ion, non-chargé, formé à l'issue de la première étape du procédé est soumis à une tension de fonctionnement lors de la première charge de l'accumulateur Lithium-ion, selon tout procédé connu.

25

La première charge permet à la fois l'insertion du lithium dans le matériau de la première électrode et la réduction du sel de diazonium présent dans la solution électrolytique initiale. La première charge réalise le greffage d'au moins un cycle hydrocarboné aromatique du groupement A et/ou A' du sel de diazonium de formule (11) sur la première électrode. Le sel de diazonium est consommé lors de la première charge proportionnellement à la création de la

30

couche de passivation sur la première électrode.

L'étape de formation de la couche de passivation comporte, de préférence, la création d'une liaison covalente de type C-aryle/métal ou C-aryle/carbone entre un cycle hydrocarboné aromatique du groupement A et le matériau de la première électrode et un cycle hydrocarboné aromatique du groupement A' et le matériau de la première électrode, lorsque  $R_3$  est un groupement de formule (8) dans le motif constituant la couche de passivation.

Après la première charge, l'accumulateur Lithium-ion comporte la première électrode recouverte par la couche de passivation décrite ci-dessus et une solution électrolytique finale séparant les première et seconde électrodes.

À l'issue de la première charge, la totalité du sel de diazonium a, de préférence, été consommée et la solution électrolytique finale est alors dépourvue du sel de diazonium.

La concentration en sel de diazonium dans la solution électrolytique initiale ainsi que les paramètres de la première charge, notamment, la durée et la tension appliquée interviennent sur les caractéristiques de la couche de passivation, notamment, sur l'épaisseur de la couche formée et le taux de recouvrement.

Le sel de diazonium peut, avantageusement, être présent dans la solution électrolytique initiale à une concentration molaire inférieure à 0,5M, de préférence comprise entre 0,05M et 0,3M.

## EXEMPLE II

La passivation d'une électrode de  $\text{LiFePO}_4$  passivée par réduction électrochimique d'une solution électrolytique initiale aqueuse a été réalisée par voltammétrie cyclique. On entend par "passivation" le fait que l'électrode est recouverte par une couche de passivation telle que décrite ci-dessus.

La solution électrolytique initiale est constituée par 10mL d'une solution aqueuse d'un sel de  $\text{LiNO}_3$  à une concentration de 5M et d'un sel de tétrafluoroborate de bis(4-diazoniumbenzyl)-trioxyéthylène, noté DS3, tel que synthétisé dans l'exemple 1, à une concentration de 2mM.

5

L'électrode  $\text{LiFePO}_4$  est réalisée sur un collecteur de courant selon tout procédé connu. À titre d'exemple, une encre est constituée par un mélange de  $\text{LiFePO}_4$  formant le matériau d'insertion, du carbone formant un additif conducteur et des liants polymères formant un liant. L'encre est enduite sur un collecteur, par exemple en nickel puis séchée pour former l'électrode  $\text{LiFePO}_4$ . L'électrode  $\text{LiFePO}_4$  est ensuite calandree et découpée, pour être utilisée dans un montage classique de voltammétrie cyclique.

La voltammétrie cyclique a été réalisée selon un montage classique sous argon avec la solution électrolytique initiale décrite ci-dessus et trois électrodes dont l'électrode  $\text{LiFePO}_4$  telle que décrite ci-dessus, notée  $D_1$ , constituant une électrode de travail, une électrode au calomel saturée constituant l'électrode de référence et un fil de platine, pour la contre-électrode.

20

Des mesures comparatives ont, également, été réalisées sur deux autres électrodes  $\text{LiFePO}_4$ . L'une notée  $D_2$  est une électrode  $\text{LiFePO}_4$  passivée selon le même protocole opératoire que précédemment mais avec un sel de tétrafluoroborate 4-méthoxybenzènediazonium, noté  $S_2$ , commercialisé par la société Sigma-Aldrich, et l'autre, notée  $D_0$ , est une électrode  $\text{LiFePO}_4$  nue c'est-à-dire dépourvue de couche de passivation obtenue selon le même protocole mais sans ajout de sel de diazonium dans la solution électrolytique initiale.

Des spectres infrarouges (IR) ont été réalisés à l'issue de la voltammétrie sur les électrodes  $D_1$  et  $D_2$ , pour confirmer la formation de la couche de

passivation en vérifiant que les sels d'aryle diazonium DS3 et S<sub>2</sub> ont bien été greffés, respectivement, sur D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>.

5 Les spectres IR représentés sur la figure 3 ont été obtenus par une méthode de Réflexion Totale Atténuée (notée ATR) sur le sel de diazonium DS3 seul et sur les électrodes D<sub>0</sub> et D<sub>1</sub>. L'analyse du spectre de D<sub>1</sub> comparativement aux spectres de DS3 et D<sub>0</sub> montre, effectivement, la disparition d'un pic situé vers 2200 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la fonction diazonium (flèche en pointillés à la figure 3) et l'apparition d'un pic vers 1600 cm<sup>-1</sup> caractéristique d'un cycle aromatique substitué par une chaîne alkyle (flèche pleine à la figure 3).

10

La même constatation peut être faite en analysant les spectres ATR représentés à la figure 4 du sel S<sub>2</sub> seul et des électrodes D<sub>0</sub> et D<sub>2</sub>. L'analyse du spectre de D<sub>2</sub> comparativement aux spectres S<sub>2</sub> et D<sub>0</sub> montre, effectivement, la disparition du pic situé vers 2200 cm<sup>-1</sup> (flèche en pointillés à la figure 4) et l'apparition du pic vers 1600 cm<sup>-1</sup> (flèche pleine à la figure 4).

15

Les mesures en voltammétrie réalisées avec une vitesse de balayage de 0,01mV.s<sup>-1</sup> sur D<sub>0</sub>, D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> sont représentées sur la figure 5. Pour les trois électrodes D<sub>0</sub>, D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>, les courbes obtenues présentent des pics symétriques, d'insertion et de désinsertion du lithium, caractéristiques des systèmes réversibles. On constate cependant que la différence de potentiel entre les deux pics d'insertion et de désinsertion est plus petite pour D<sub>1</sub> que pour D<sub>2</sub>. En effet, on obtient une différence de potentiel de l'ordre de 90 mV pour D<sub>1</sub> qui est proche de la valeur obtenue pour l'électrode nue D<sub>0</sub>, contre 110mV pour D<sub>2</sub>.

20

25

D'autres mesures comparatives ont, également, été réalisées sur deux autres électrodes LiFePO<sub>4</sub>, les électrodes D<sub>3</sub> et D<sub>4</sub>, passivées selon le même protocole opératoire que précédemment, respectivement avec DS2 et DS5.

30

Les valeurs de courant obtenues sur le balayage "aller" de la voltammétrie pour un potentiel de 1,8V vs. Li/Li<sup>+</sup> et la surtension obtenue, par rapport à

l'électrode nue, pour une densité de courant de  $-0,05 \text{ mA/cm}^2$  ont été mesurées avec les différentes électrodes. Les résultats sont répertoriés dans le tableau II suivant :

5 **TABLEAU II**

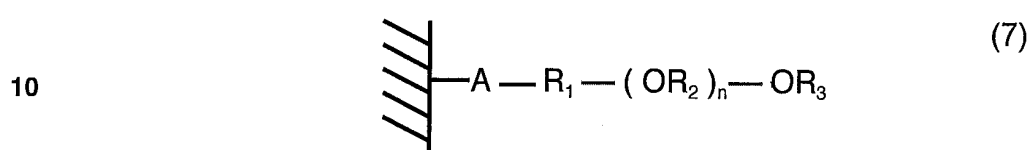
| Référence de l'électrode                             | D <sub>0</sub> | D <sub>1</sub> | D <sub>2</sub> | D <sub>3</sub> | D <sub>4</sub> |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| I (mA/cm <sup>2</sup> ) pour E = 1,8 V               | -3,06          | -0,68          | -0,33          | -0,38          | -0,54          |
| $\Delta E$ (mV) pour<br>I = -0,05 mA/cm <sup>2</sup> | 0              | 110            | 160            | 250            | 230            |

Les essais comparatifs témoignent de l'amélioration de la stabilité électrochimique de l'électrolyte aqueux dans un accumulateur Lithium-Ion selon l'invention. On constate, en outre, l'obtention de résultats particulièrement intéressants pour D<sub>3</sub>, avec une surtension élevée de 250mV et un faible courant.

Les générateurs électrochimiques selon l'invention, en particulier, les accumulateurs Lithium-Ion présentent des performances améliorées, supérieures à celles des générateurs électrochimiques conventionnels. Contrairement aux générateurs électrochimiques à électrolyte aqueux de l'art antérieur, le générateur électrochimique selon l'invention est stable pour des tensions de fonctionnement élevées et peut être réalisé par un procédé facile à mettre en oeuvre et peu coûteux.

## Revendications

1. Générateur électrochimique comportant des première et seconde électrodes séparées par une solution électrolytique, ladite première électrode  
 5 étant recouverte par une couche de passivation, caractérisé en ce que la couche de passivation comporte un composé constitué par la répétition d'un motif de formule (7) suivant :

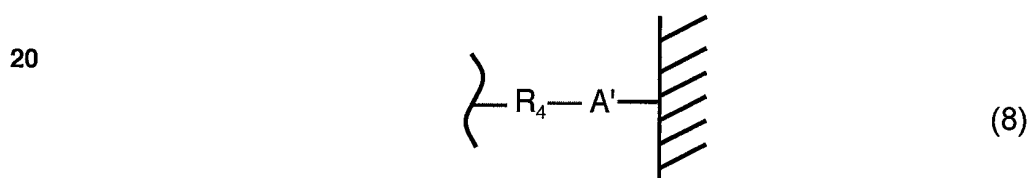


dans laquelle

n est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

15  $R_1$  et  $R_2$  sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par  $-CH_2-$ , une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

$R_3$  est choisi parmi le groupe constitué par  $-CH_3$ , une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique et un groupement de formule (8) suivante :



dans laquelle

25  $A'$  est un groupement hydrocarboné aromatique, mono ou polycyclique, choisi parmi le groupe constitué par le phényle, les groupements aryles, les groupements polyaromatiques condensés, éventuellement substitués,

$R_4$  est choisi parmi le groupe constitué par  $-CH_2-$ , une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique et,

30  $A$  est identique ou différent de  $A'$  et représente un groupement hydrocarboné aromatique, mono ou polycyclique, choisi parmi le groupe constitué par le phényle, les groupements aryles, les groupements polyaromatiques condensés, éventuellement substitués,

ledit motif étant dépourvu de fonctions hydroxyle et greffé sur ladite première électrode par le groupement A et lorsque R<sub>3</sub> est un groupement de formule (8), par les groupements A et A'.

5 2. Générateur électrochimique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution électrolytique est une solution aqueuse.

10 3. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la première électrode est constituée par un matériau choisi parmi les métaux et leurs alliages, le carbone, les semi-conducteurs et les matériaux d'insertion du lithium et en ce que le motif est greffé au matériau de la première électrode par l'intermédiaire d'un cycle aromatique du groupement A et, lorsque R<sub>3</sub> est un groupement de formule (8), par un cycle aromatique de chacun des groupements A et A', la liaison reliant la  
15 première électrode et le motif étant une liaison covalente de type C-aromatique / métal ou C-aromatique / carbone.

20 4. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que R<sub>3</sub> est un groupement de formule (8) et en ce que le motif forme une structure en pont à la surface de la première électrode.

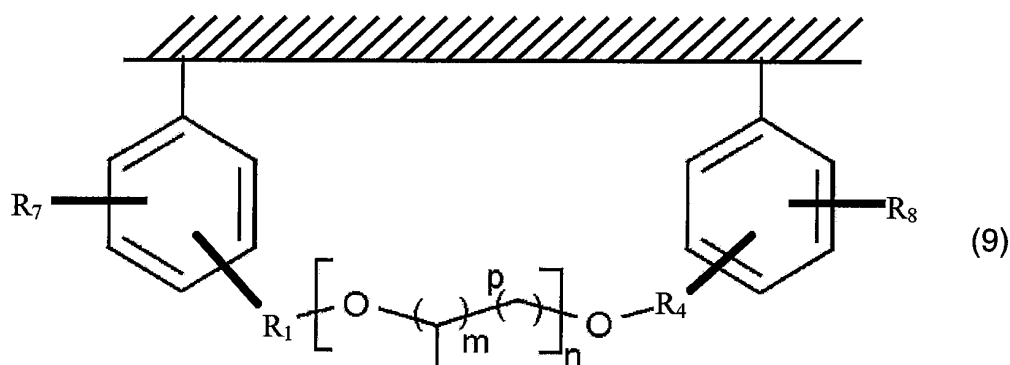
25 5. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que R<sub>2</sub> est un groupement choisi parmi le groupe constitué par un groupement méthylène-, éthylène-, n-propylène-, iso-propylène-, n-butylène-, tert-butylène-, sec-butylène- et n-pentylène-.

30 6. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que chacun des R<sub>1</sub> et R<sub>4</sub> représente un groupement -CH<sub>2</sub>-.

7. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que A et A' sont identiques ou différents et choisis

parmi les groupements phényles, anthracényle et naphthalényle, éventuellement substitués.

8. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que le motif de la couche de passivation est représenté par la formule générale (9) suivante :



10 dans laquelle :

n est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

m est égal à 0 ou 1,

p est un entier compris entre 1 et 5, avantageusement égal à 2,

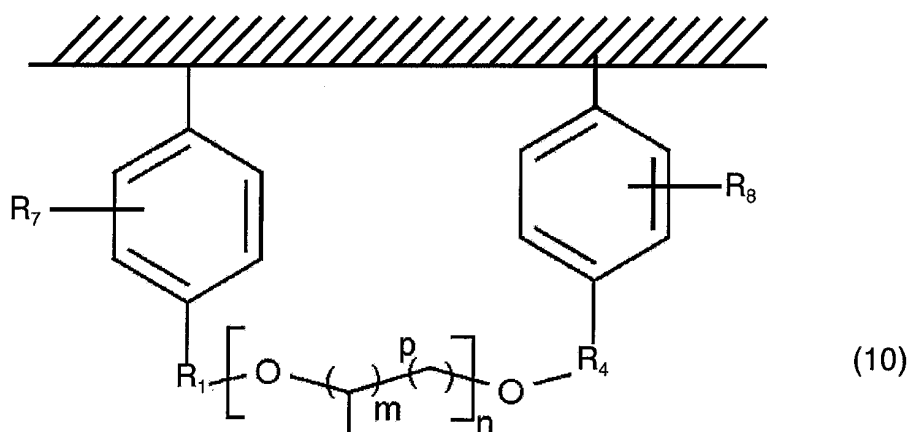
15 R<sub>1</sub> et R<sub>4</sub> sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par -H, -CH<sub>3</sub>, un halogénure, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

20

9. Générateur électrochimique selon la revendication 8, caractérisé en ce que le motif de la couche de passivation est représenté par la formule générale (10) suivante :

25



dans laquelle :

n est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

m est égal à 0 ou 1,

5 p est un entier compris entre 1 et 5, avantageusement égal à 2,

R<sub>1</sub> et R<sub>4</sub> sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par -CH<sub>2</sub>-, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

10 R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par -H, -CH<sub>3</sub> un halogénure, une chaîne alkyle, linéaire ou ramifié, contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

10. Générateur électrochimique selon l'une des revendications 8 et 9, caractérisé en ce que R<sub>7</sub> et R<sub>8</sub> sont identiques et représentent un -H.

15

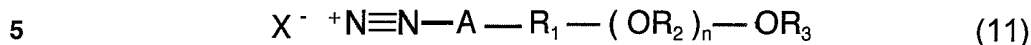
11. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 et 10, caractérisé en ce qu'il est un accumulateur, de préférence un accumulateur Lithium-ion.

20

12. Générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 et 10, caractérisé en ce qu'il est un super-condensateur.

25 13. Procédé de réalisation d'un générateur électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce qu'il comporte une étape de formation d'une couche de passivation sur une première électrode

par réduction électrochimique d'une solution électrolytique initiale comportant un sel de diazonium dépourvu de fonctions hydroxyle et de formule générale (11) suivante :



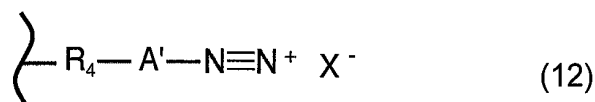
dans laquelle

n est un entier compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 4,

10  $X^-$  représente un contre-ion du cation diazonium choisi parmi les halogénures,  $BF_4^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $HSO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $N(SO_2CF_3)_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CH_3SO_3^-$ ,  $CF_3COO^-$ ,  $(CH_3O)(H)PO_2^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,

$R_1$  et  $R_2$  sont identiques ou différents et choisis indépendamment parmi le groupe constitué par  $-CH_2-$ , une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique,

15  $R_3$  est choisi parmi le groupe constitué par  $-CH_3$ , une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique et un groupement de formule (12) suivante :



dans laquelle

$A'$  est un groupement hydrocarboné aromatique, mono ou polycyclique, choisi parmi le groupe constitué par le phényle, les groupements ayles, les groupements polyaromatiques condensés, éventuellement substitués,

25  $R_4$  est choisi parmi le groupe constitué par  $-CH_2-$ , une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée, cyclique ou acyclique et,

$A$  est identique ou différent de  $A'$  et représente un groupement hydrocarboné aromatique, mono ou polycyclique, choisi parmi le groupe constitué par le phényle, les groupements ayles, les groupements polyaromatiques condensés, éventuellement substitués.

30

**14.** Procédé selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes successives suivantes :

- assemblage d'une cellule électrochimique comportant des première et seconde électrodes séparées par la solution électrolytique initiale et,

5 - formation *in situ* de la couche de passivation sur la première électrode lors d'une première charge de ladite cellule, ladite charge réduisant le sel de diazonium de la solution électrolytique initiale et réalisant le greffage d'au moins un cycle hydrocarboné aromatique du groupement A et/ou A' dudit sel sur la première électrode.

10

**15.** Procédé selon l'une des revendications 13 et 14, caractérisé en ce que la première électrode est constituée par un matériau choisi parmi les métaux et leurs alliages, le carbone, les semi-conducteurs et les matériaux d'insertion du lithium et en ce que l'étape de formation de la couche de passivation

15 comporte la création d'une liaison covalente de type C-aryle/métal ou C-aryle/carbone entre :

- un cycle hydrocarboné aromatique du groupement A et le matériau de la première électrode et,

20 - un cycle hydrocarboné aromatique du groupement A' et le matériau de la première électrode, lorsque R<sub>3</sub> est un groupement de formule (8).

**16.** Procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, caractérisé en ce que le sel de diazonium est présent dans la solution électrolytique initiale à une concentration molaire inférieure à 0,5 M, de préférence

25 comprise entre 0,05M et 0,3M.

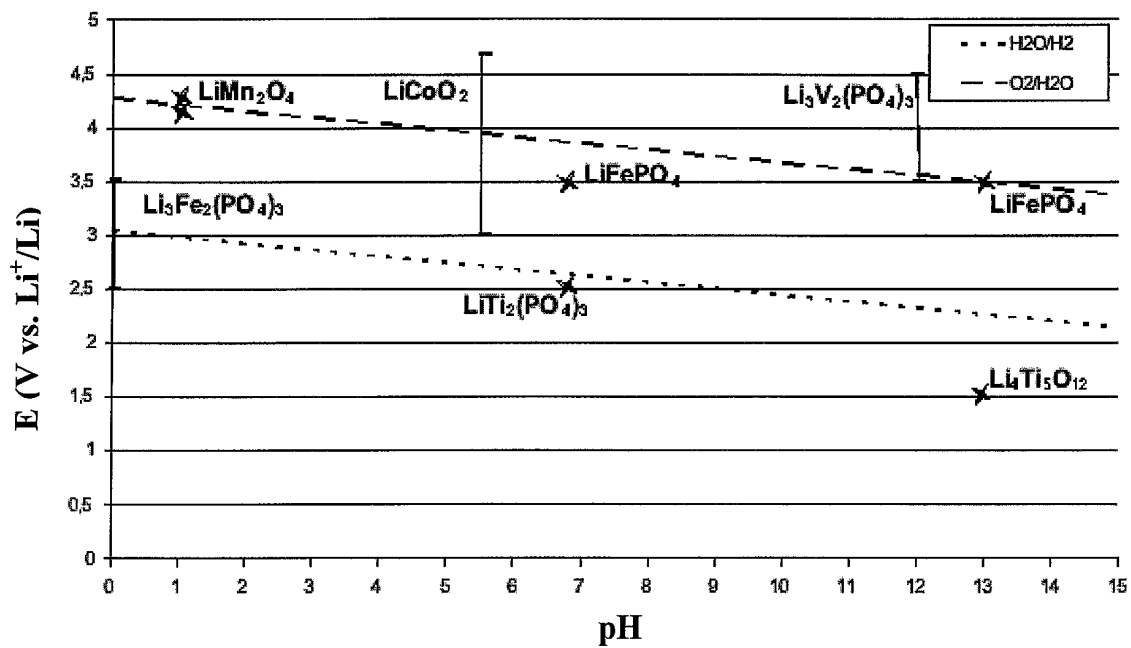


Figure 1

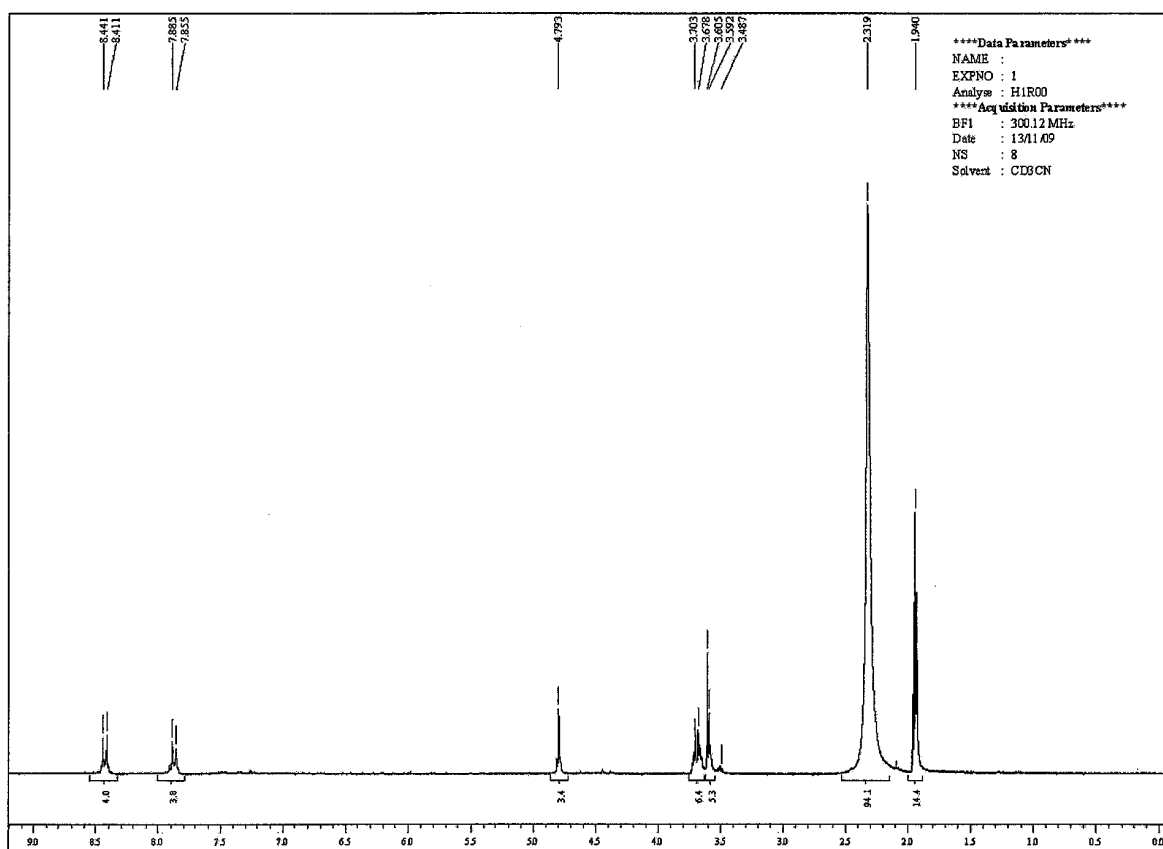


Figure 2

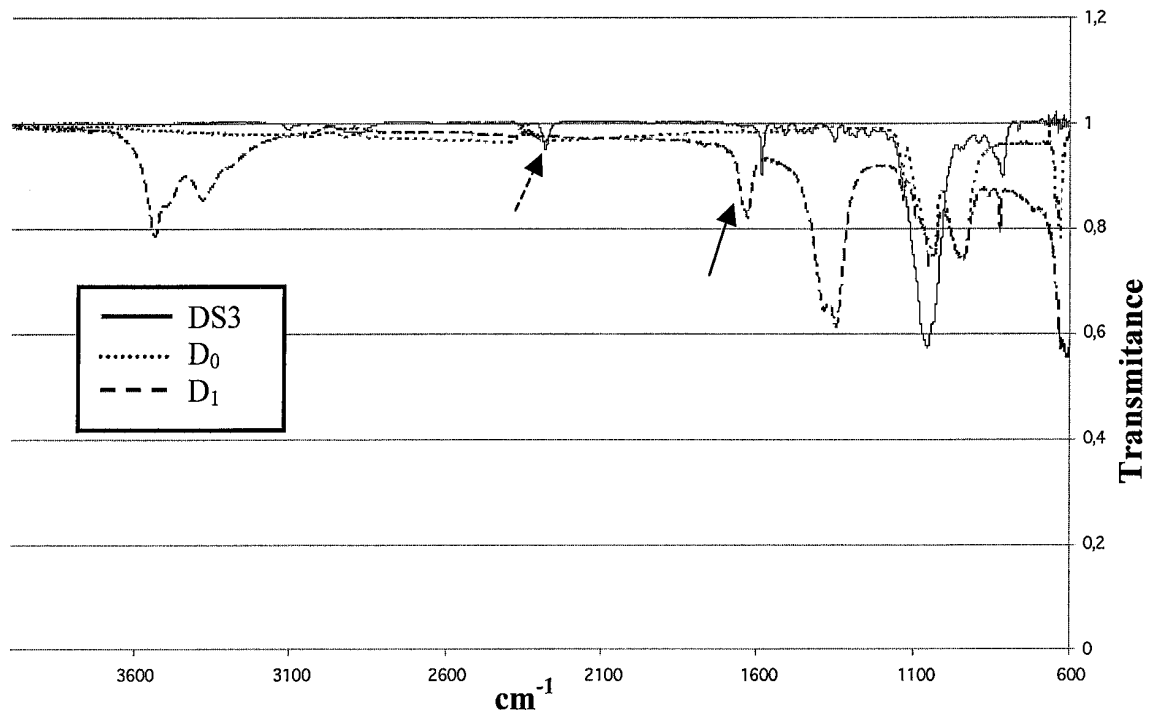


Figure 3

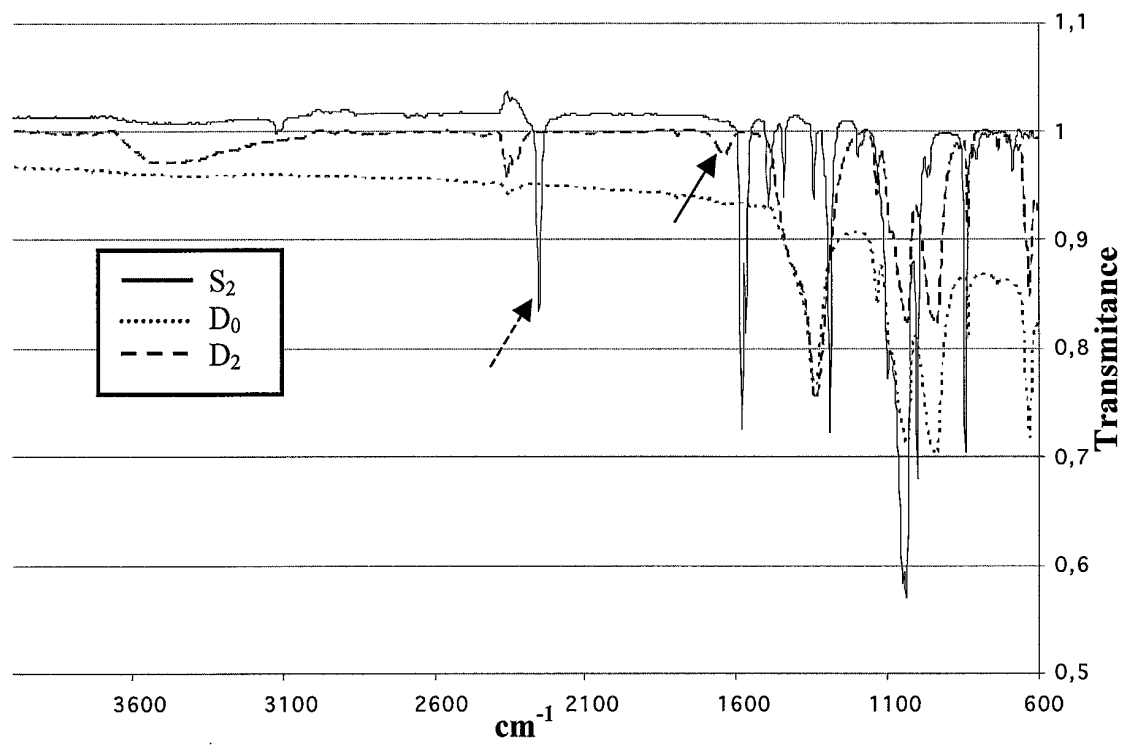


Figure 4

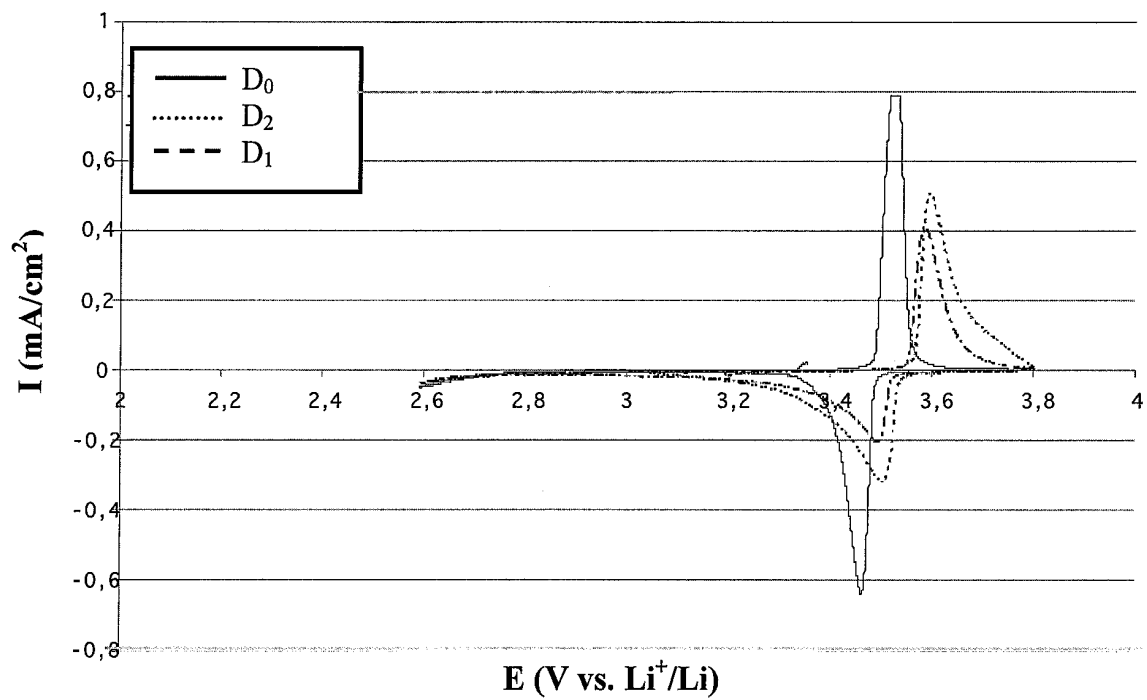


Figure 5


**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRÉLIMINAIRE**
N° d'enregistrement  
nationalétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheFA 741051  
FR 1003705

| DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS   |   | Revendication(s)<br>concernée(s)   | Classement attribué<br>à l'invention par l'INPI |
|---|---|--|---|
| Catégorie   | Citation du document avec indication, en cas de besoin,<br>des parties pertinentes  |  |   |
| X,D   | FRANÇOIS TANGUY ET AL: "Lowering interfacial chemical reactivity of oxide materials for lithium batteries. A molecular grafting approach", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, THE ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, CAMBRIDGE, GB, vol. 19, no. 27, 21 juillet 2009 (2009-07-21), pages 4771-4777, XP002631126, ISSN: 0959-9428, DOI: DOI:10.1039/B901387C [extrait le 2009-05-26]<br>* page 4771, colonne droite, alinéa 2 -<br>page 4772, colonne droite, alinéa 2 *<br>* page 4773, colonne gauche, alinéa 2 -<br>page 4776, alinéa dernier * | 1-16   | H01M10/0525<br>H01M4/24                         |
| A   | US 2007/289872 A1 (DENIAU GUY [FR] ET AL) 20 décembre 2007 (2007-12-20)<br>* alinéas [0022] - [0043] *<br>* alinéas [0120] - [0146] *   | 1-16   | DOMAINES TECHNIQUES<br>RECHERCHÉS (IPC)         |
| A   | WO 02/060812 A2 (UNIV RICE WILLIAM M [US]; TOUR JAMES M [US]; BAHR JEFFREY L [US]; YANG) 8 août 2002 (2002-08-08)<br>* page 5, ligne 22 - page 7, ligne 22 *<br>* page 21, ligne 7 - page 22, ligne 10 *  | 1-16   | H01M  |
| A   | QINMIN PAN, HONGBO WANG, YINGHUA JIANG: "Natural graphite modified with nitrophenyl multilayers as anode materials for lithium ion batteries", J. OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 17, no. 2007, 2 novembre 2006 (2006-11-02), pages 329-334, XP002635671,<br>* page 329, colonne droite, alinéa 2 -<br>page 333, ligne dernier *   | 1-16   |   |
| Date d'achèvement de la recherche   |   | Examineur  |   |
| 9 mai 2011  |   | Crottaz, Olivier   |   |
| CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS   |   | T : théorie ou principe à la base de l'invention   |   |
| X : particulièrement pertinent à lui seul   |   | E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. |   |
| Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie |   | D : cité dans la demande   |   |
| A : arrière-plan technologique  |   | L : cité pour d'autres raisons   |   |
| O : divulgation non-écrite  |   | .....  |   |
| P : document intercalaire   |   | & : membre de la même famille, document correspondant  |   |

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1003705 FA 741051**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 09-05-2011

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

| Document brevet cité<br>au rapport de recherche | Date de<br>publication | Membre(s) de la<br>famille de brevet(s) | Date de<br>publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| US 2007289872 A1                                | 20-12-2007             | AUCUN                                   |                        |
| -----   |                        |   |                        |
| WO 02060812 A2                                  | 08-08-2002             | AU 2002240159 A1                        | 12-08-2002             |
|   |                        | CN 1620528 A                            | 25-05-2005             |
|   |                        | DE 10295944 T5                          | 15-04-2004             |
|   |                        | GB 2389847 A                            | 24-12-2003             |
|   |                        | GB 2413123 A                            | 19-10-2005             |
|   |                        | JP 4308527 B2                           | 05-08-2009             |
|   |                        | JP 2004530646 T                         | 07-10-2004             |
| -----   |                        |   |                        |