

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication :

3 063 728

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

②① N° d'enregistrement national :

17 51907

⑤① Int Cl⁸ : **C 07 D 471/04** (2017.01), C 07 D 401/06, C 07 D 401/
12, H 01 M 4/60, H 01 M 8/08

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COMPOSES IONIQUES REDOX BIS(PYRIDINIUM)-NAPHTHALENE DIIMIDE COMME MATE-
RIAUX ACTIFS D'ELECTRODE.

②② Date de dépôt : 08.03.17.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *BLUE SOLUTIONS Société
anonyme —FR, CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE Etablissement public
FR et UNIVERSITE DE NANTES Etablissement public
à caractère scientifique et culturel — FR.*

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 14.09.18 Bulletin 18/37.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 21.08.20 Bulletin 20/34.

⑦② Inventeur(s) : DESCHAMPS MARC, LECUYER
MARGAUD, PERTICARARI SOFIA, POIZOT
PHILIPPE, ODOBEL FABRICE, GAUBICHER JOEL et
GUYOMARD DOMINIQUE.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦③ Titulaire(s) : BLUE SOLUTIONS Société anonyme,
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE Etablissement public, UNIVERSITE
DE NANTES Etablissement public à caractère
scientifique et culturel.

⑦④ Mandataire(s) : IPSILON Société par actions
simplifiée.

FR 3 063 728 - B1



COMPOSÉS IONIQUES REDOX BIS(PYRIDINIUM)-NAPHTHALÈNE DIIMIDE COMME MATÉRIAUX ACTIFS D'ÉLECTRODE

L'invention concerne l'utilisation d'un composé ionique redox bis(pyridinium)-naphtalène diimide à titre de matière active d'électrode, notamment pour une batterie à électrolyte aqueux, une électrode négative comprenant au moins ledit composé ionique redox bis(pyridinium)-naphtalène diimide, une batterie, notamment à électrolyte aqueux comprenant ladite électrode négative, et des composés ioniques redox bis(pyridinium)-naphtalène diimide particuliers.

L'invention s'applique typiquement, mais non exclusivement, au domaine des batteries à électrolyte aqueux.

Les batteries sont devenues des constituants indispensables dans des applications stationnaires et portables, telles que les dispositifs électroniques portables, les appareils électriques ou mécaniques. Elles sont également largement étudiées pour une utilisation dans les véhicules électriques ainsi que dans le domaine du stockage d'énergie. Actuellement, plusieurs technologies existent sur le marché telles que le système Plomb-acide, datant du début du 20^{ème} siècle, qui est toujours utilisé dans les systèmes de démarrage des voitures ainsi que pour de nombreuses applications industrielles ou grand public où la masse et l'encombrement ne sont pas des critères clefs ; le système Nickel-Cadmium, déployé plus largement à partir des années 1950 et utilisé dans des appareils « sans fil », qui tend à disparaître en raison du caractère toxique du cadmium mais reste encore employé pour des applications industrielles spécifiques telles que l'aéronautique ; le système Nickel-Métal Hydrure, commercialisé début des années 1990 et qui a été introduit dans les véhicules hybrides ; et finalement le système Lithium-ion (Li-ion), introduit en 1991, qui tend maintenant à être employé pour toutes les applications notamment de par les densités énergétiques massiques élevées obtenues. Les limitations des systèmes Li-ion sont principalement liées à leur coût encore relativement élevé, provenant en partie des matériaux les constituant, comme les matières actives d'électrodes inorganiques et les électrolytes organiques (i.e. non aqueux).

Pour des raisons historiques mais aussi de performances électrochimiques, les technologies actuellement commercialisées reposent sur l'usage quasi-exclusif de matières actives d'électrodes inorganiques, principalement à base des métaux de transition tels que Co, Mn, Ni ou Fe.

5 Toutefois, ces matières actives d'électrodes inorganiques (e.g. LiCoO_2 , LiMnO_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, etc...) présentent de nombreux inconvénients tels que le risque d'explosion de la batterie, leur toxicité élevée, leur difficulté de recyclage, leur coût élevé et/ou leur faible capacité spécifique. En outre, ces matières actives inorganiques

10 sont généralement élaborées à partir de ressources d'origine géologique (i.e. non renouvelables) et énergivores dans leur procédé. Compte tenu des volumes de production de batteries annoncés (plusieurs milliards d'unités par an pour la technologie Li-ion), ces matières actives d'électrodes inorganiques risquent de ne plus être disponibles en grande quantité à terme. Par ailleurs,

15 aucune des technologies existantes ne répond parfaitement aux besoins tandis que de nouvelles normes apparaissent au niveau européen sur le plan environnemental (voir <http://ec.europa.eu/environment/waste/batteries/>, directive 2006/66/EC).

Dans ce contexte, le développement de batteries comprenant comme

20 matière active d'électrode une structure organique redox (e.g. dérivés de nitroxydes, composés polyaromatiques), c'est-à-dire une structure organique capable de mettre en œuvre une ou plusieurs réactions d'électrode réversibles, laisse entrevoir certaines potentialités. Tout d'abord, ces structures organiques redox présentent l'avantage de comprendre des éléments chimiques (C, H, N,

25 O, S, en particulier) pouvant potentiellement dériver de ressources renouvelables, les rendant ainsi plus abondants. Ensuite, elles se détruisent assez facilement par simple combustion à température relativement modérée. En outre, leurs propriétés électrochimiques (propriétés de conduction ionique et électronique, potentiel redox, capacité spécifique) peuvent être modulées

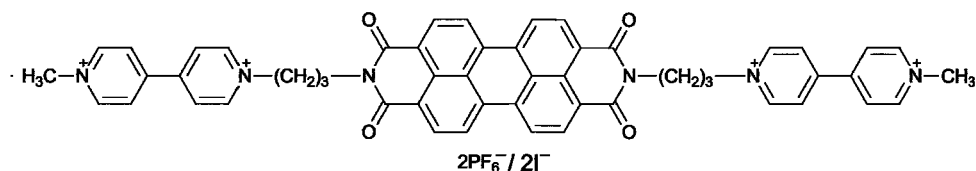
30 par une fonctionnalisation adaptée (e.g. intégration de groupements attracteurs proches du centre redox pour l'ajustement du potentiel).

En particulier, Yao *et al.* [*Int. J. of Electrochem. Sci.*, **2011**, 6, 2905]

ont décrit une batterie lithium organique comprenant une électrode négative constituée d'une feuille de lithium métal ; une électrode positive constituée par un collecteur de courant en aluminium supportant un matériau d'électrode comprenant de la 5,7,12,14-pentacènetétrone (PT) comme matière active, du noir d'acétylène comme agent conférant une conductivité électronique et du polytétrafluoroéthylène comme liant ; un électrolyte liquide constitué par du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) en solution à 1 mol/l dans de la γ -butyrolactone ; et un séparateur en fibres de verre imprégné dudit électrolyte liquide. Toutefois, la résistance au cyclage d'une telle batterie reste faible puisque la capacité spécifique initiale est de l'ordre de 300 mAh/g et chute à 170 mAh/g après 10 cycles. Cette mauvaise stabilité au cyclage est principalement liée à la solubilité de la matière active d'électrode positive (PT) dans le solvant de l'électrolyte organique (γ -butyrolactone). En effet, la plupart des structures organiques redox sont solubles dans le solvant de l'électrolyte organique. Aussi, lorsqu'une structure organique redox est utilisée comme matière active d'électrode, la conductivité électronique entre le collecteur de courant et ladite matière active devient insuffisante et la réactivité est réduite. En outre, la concentration de matière active pouvant être engagée dans une réaction d'électrode est diminuée, ce qui induit une chute de la capacité de la batterie. Enfin, un électrolyte organique présente une conductivité ionique entre dix et cent fois plus faible qu'un électrolyte aqueux et il n'est généralement pas très respectueux de l'environnement.

Ainsi, des batteries combinant un électrolyte aqueux (notamment à pH 6-7) et au moins une électrode à base d'une matière active hybride de type métal-organique ont été proposées. En particulier, US 2014/0220392 a décrit une batterie à électrolyte aqueux (e.g. NaNO_3 , KNO_3 , NaClO_4 , etc...) comprenant un dérivé du bleu de Prusse (i.e. dérivé d'un ferrocyanure ferrique de formule chimique $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}(\text{H}_2\text{O})_x$, dans laquelle x varie de 14 à 18) comme matière active d'électrode positive et/ou négative. Toutefois, la capacité spécifique obtenue est modérée (i.e. 55-60 mAh/g) et l'électrolyte aqueux doit être très concentré en sels afin d'éviter la solubilisation du dérivé du bleu de Prusse dans ledit électrolyte aqueux et/ou la production d'oxygène.

En parallèle, un composé ionique à base de viologène et de pérylène diimide répondant à la formule suivante :



a été utilisé dans une cellule électrochrome pour ses propriétés de
 5 changement de couleur en fonction du potentiel [Kim *et al.*, *J. Mater. Chem.*,
2012, 22, 13558-13563]. Toutefois, ce composé ionique n'est pas utilisé
 comme matière active d'électrode, notamment dans une batterie à électrolyte
 aqueux.

Ainsi, le but de la présente invention est de pallier les inconvénients de
 10 l'art antérieur précité et de fournir une batterie dans laquelle les constituants
 sont choisis de manière à conduire, au coût le plus faible possible, à de bonnes
 performances électrochimiques en termes de densité d'énergie et/ou de
 performances en puissance, à une bonne stabilité au cyclage et à une certaine
 sécurité.

15 En particulier, il existe un besoin en batteries à électrolyte aqueux
 économiques, mettant en œuvre des matières premières peu coûteuses,
 recyclables et non toxiques, et présentant de bonnes performances
 électrochimiques notamment en termes de densité d'énergie et/ou de
 performances en puissance et/ou de résistance au cyclage.

20 Ces buts sont atteints par l'invention qui va être décrite ci-après.

L'invention a donc pour premier objet l'utilisation d'un composé ionique
 redox comprenant au moins une unité naphthalène diimide et au moins une
 unité bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée, à titre de matière active d'électrode
 négative, notamment dans une batterie à électrolyte aqueux.

25 L'unité naphthalène diimide peut également être désignée par le terme
 « unité naphthalène 1,4,5,8-tétracarboxylique diimide ».

L'unité bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée est une unité qui comprend
 deux pyridinium, chacun des pyridinium étant substitué au niveau de l'atome

d'azote. Les deux pyridinium peuvent être directement liés pour former une unité bipyridine, et en particulier une unité 4,4'-bipyridine, ou peuvent être liés au moyen d'un groupement approprié, en particulier d'un ou plusieurs groupes alcényles.

5 Ainsi, un tel composé ionique redox est capable de réagir électrochimiquement de façon réversible, et plus particulièrement de mettre en œuvre une ou plusieurs réactions d'oxydoréductions réversibles, notamment en échangeant des électrons avec une électrode et simultanément en s'associant avec des cations ou des anions.

10 Le composé ionique redox utilisé dans l'invention est de préférence capable d'échanger des anions, notamment à une tension basse (i.e. inférieure ou égale à 0 volts vs. ECS (Électrode au Calomel Saturé)).

 Le composé ionique redox utilisé dans l'invention comprend deux types d'unités organiques : au moins une unité de type p
 15 (bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée) et au moins une unité de type n (naphtalène diimide). Grâce à cette combinaison d'unités de types p et n, le composé présente de performances électrochimiques intéressantes, notamment en termes de cyclabilité et capacité, pour pouvoir être utilisé comme matière active d'électrode, notamment dans une batterie à électrolyte
 20 aqueux.

 Les unités bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée et naphtalène diimide peuvent être couplées au sein du composé ionique redox au moyen d'un bras de liaison noté L. Ainsi, le bras de liaison L permet de relier de façon covalente les deux types d'unités au sein du composé ionique redox.

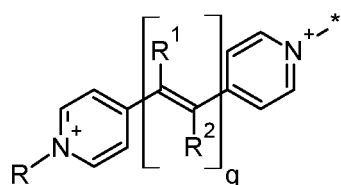
25 La nature du bras de liaison L n'est pas critique. Le bras de liaison L peut être une chaîne carbonée saturée ou insaturée, une chaîne carbonée aromatique, ou un mélange d'une chaîne carbonée saturée ou insaturée et d'une chaîne carbonée aromatique, les chaînes carbonées précitées étant éventuellement fluorées, et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes,
 30 par exemple un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre, lesdites chaînes carbonées ayant de 2 à 20 atomes de carbone, préférentiellement de 2 à 10

atomes de carbone, et encore plus préférentiellement de 2 à 3 atomes de carbone.

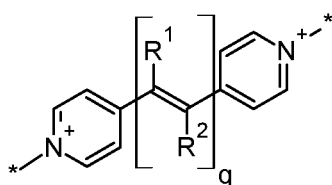
La chaîne carbonée est de préférence saturée ou insaturée, et de préférence encore saturée.

- 5 Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le bras de liaison L est une chaîne alkylène linéaire ayant de 2 à 10 atomes de carbone.

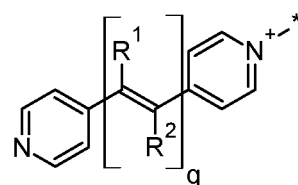
Une unité bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée peut être représentée par l'une quelconque des formules chimiques (I-a), (I-b) ou (I-c) suivantes :



(I-a)



(I-b)



(I-c)

10

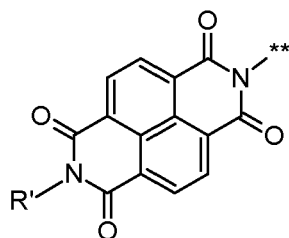
- dans lesquelles le signe * désigne le point d'accroche de l'unité bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée avec une unité naphthalène diimide, notamment *via* le bras de liaison L tel que défini ci-dessus ; R représente un groupe terminal choisi parmi un groupe alkyle, un groupe alcényle, un groupe alcyne, et un groupe aryle, lesdits groupes précités étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes aromatiques, éventuellement fluorés ou perfluorés, lesdits groupes précités pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote ; R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ou un groupe cyano ; et q est tel que $0 \leq q \leq 4$.
- 15
- 20

En effet, l'unité bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée peut être reliée à deux unités naphthalène diimide comme c'est le cas lorsqu'elle répond à la formule (I-b) ou à une seule unité naphthalène diimide comme c'est le cas lorsqu'elle répond à l'une des formules (I-a) ou (I-c).

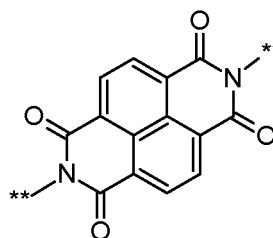
- 25 Par ailleurs, lorsque q est égal zéro, les 2 pyridinium sont reliés entre eux directement, et lorsque $1 \leq q \leq 4$, les 2 pyridinium sont reliés entre eux

via un ou plusieurs groupes alcényles.

Une unité naphthalène diimide peut être représentée par l'une quelconque des formules chimiques (II-a) ou (II-b) suivantes :



(II-a)



(II-b)

- 5 dans lesquelles le signe ** désigne le point d'accroche de l'unité naphthalène diimide avec une unité bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée, notamment *via* le bras de liaison L tel que défini ci-dessus, et R' représente un groupe choisi parmi un atome d'hydrogène, un groupe alkyle, un groupe alcényle, un groupe alcynyle, et un groupe aryle, lesdits groupes précités
- 10 étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes aromatiques, éventuellement fluorés ou perfluorés, lesdits groupes précités pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote.

- En effet, l'unité naphthalène diimide peut être reliée à deux unités
- 15 bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée comme c'est le cas lorsqu'elle répond à la formule (II-b) ou à une seule unité bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée comme c'est le cas lorsqu'elle répond à la formule (II-a).

- Dans la présente invention, le groupe alkyle (des groupes R, R¹, R² et R') désigne un groupe linéaire ou ramifié, comprenant de 1 à 20 atomes de
- 20 carbone, et de préférence de 1 à 3 atomes de carbone, ledit groupe étant éventuellement fluoré ou perfluoré, et pouvant être interrompue par un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple par un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote.

- Les groupes méthyle et les groupes alkyle attracteurs d'électrons tel
- 25 que le trifluorométhyle sont préférés.

Dans la présente invention, le groupe aryle (des groupes R et R') désigne un groupe aromatique comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, et de préférence de 1 à 6 atomes de carbone.

Dans la présente invention, le groupe alcényle (des groupes R et R')
5 désigne un groupe comprenant au moins une fonction alcène, ledit groupe comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, et de préférence de 1 à 5 atomes de carbone.

Dans la présente invention, le groupe alcynyle (des groupes R et R')
10 désigne un groupe comprenant au moins une fonction alcyne, ledit groupe comprenant de 1 à 20 atomes de carbone, et de préférence de 1 à 5 atomes de carbone.

Le composé ionique redox peut comprendre plusieurs unités naphthalène diimide et/ou plusieurs unités bis(pyridinium) *N,N'*-disubstitué.

Lorsque le composé ionique redox comprend plusieurs unités
15 naphthalène diimide et plusieurs unités bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée, elles sont de préférence alternées [e.g. (II-b)/(I-b)/(II-b)/(I-b)/(II-b)/(I-b)/etc...].

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le composé ionique redox présente une capacité massique théorique d'au moins 80 mAh/g environ, et de préférence encore d'au moins 100 mAh/g environ.

20 La capacité massique théorique du composé ionique redox dépend de sa masse molaire et du nombre d'électrons qu'il peut échanger. Ainsi, il est possible de déterminer sa capacité massique théorique en fonction de ces deux paramètres.

Le composé ionique redox, de par son caractère ionique, est sous la
25 forme d'un sel.

En particulier, il comprend un ou plusieurs anions A^{a-} choisis parmi les anions inorganiques et les anions organiques, *a* représentant la valence de l'anion, avec $1 \leq a \leq 3$.

À titre d'exemples d'anions inorganiques, on peut citer le fluorure (F^-),
30 le chlorure (Cl^-), le bromure (Br^-), l'iodure (I^-), le tétrafluoroborate (BF_4^-), le

métaborate (BO_2^-), le borate (BO_3^-), le perchlorate (ClO_4^-), le fluorate (FO_3^-), le nitrate (NO_3^-), le bis(oxalato)borate [$\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$], le sulfate (SO_4^{2-}), le disulfate ($\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$), le thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), le dithionate ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$), le phosphate (PO_4^{3-}), le pyrophosphate ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$), le polyphosphate ($(\text{PO}_3^-)_r$, $r > 3$), le thiosulfate

5 (S_2O_3)², ou un de leurs mélanges.

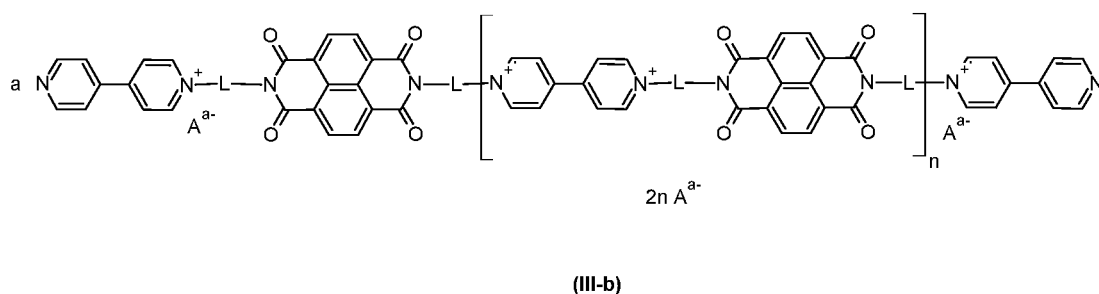
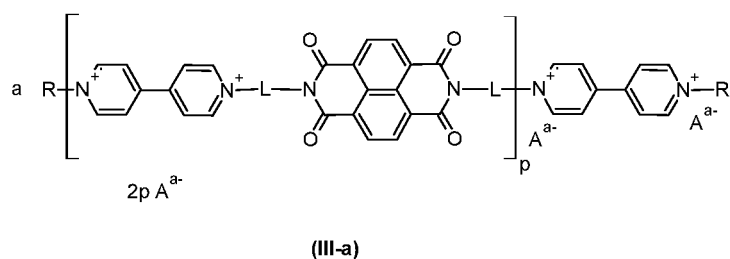
À titre d'exemples d'anions organiques, on peut citer le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (TFSI), le bis(fluorosulfonyl)imide (FSI), le thiocyanate (SCN^-), le cyanate (CN^-), le formiate (HCO_3^-), l'acétate (CH_3COO^-), l'oxalate ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), le dicyanamide ($\text{N}(\text{CN})_2^-$), le tricyanométhane ($\text{C}(\text{CN})_3^-$),

10 le mellitate ($\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_{12}^{6-}$), le tétraaryl borate (BAr_4^- , avec Ar = phényle ou pentafluorophényle), ou un de leurs mélanges.

Les anions légers (i.e. de masse molaire $M_w < 100$ g/mol environ) tels que F^- , Cl^- , SCN^- , OCN^- , BO_2^- , BO_3^- , PO_4^{3-} , HCO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ou $\text{C}(\text{CN})_3^-$ sont préférés.

15 Le composé ionique redox a de préférence une masse molaire en nombre allant de 50 g/mol à 400 g/mol environ, par électron échangé.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le composé ionique redox utilisé dans l'invention comprend ou est constitué d'au moins un composé ionique de formule (III-a) ou (III-b) suivante :



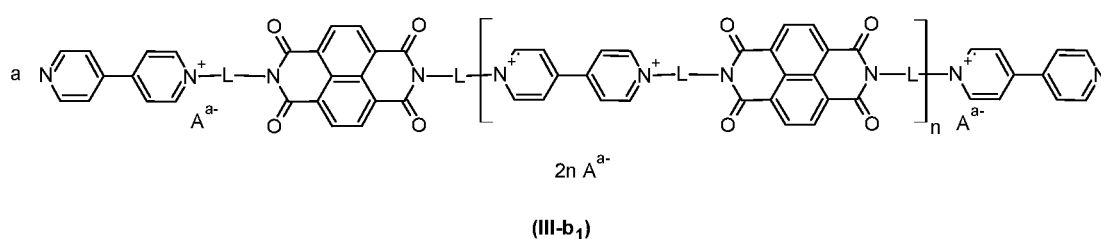
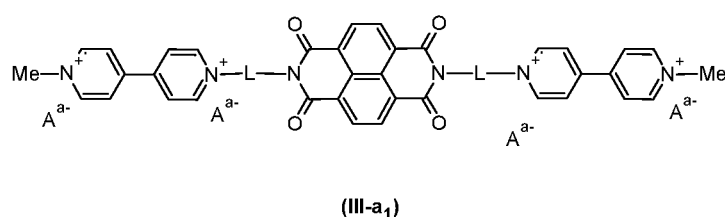
20

dans lesquelles, R, A, a et L ont les mêmes définitions que ci-dessus, p

est tel que $1 \leq p \leq 10000$ et n est tel que $1 \leq n \leq 10000$.

p est de préférence tel que $1 \leq p \leq 10$, et de préférence encore $1 \leq p \leq 3$; et n est de préférence tel que $1 \leq n \leq 10$, et de préférence encore $1 \leq n \leq 3$.

- 5 En particulier, le composé ionique redox comprend ou est constitué d'au moins un composé ionique de formule (III-a₁) ou (III-b₁) suivante :



dans lesquelles L est un groupe alkylène ayant 3 atomes de carbone (i.e. -CH₂-CH₂-CH₂-), $1 \leq n \leq 3$, et A et a ont les mêmes définitions que ci-dessus, et de préférence A^{a-} est choisi parmi, Cl⁻, TFSI⁻, Br⁻ et un de leurs mélanges.

Lorsque $p > 1$ [respectivement lorsque $n > 1$], le composé ionique redox est un oligomère ou un polymère. Il peut en particulier comprendre plusieurs composés ioniques de formule (III-a) [respectivement de formule (III-b)] chacun des composés ioniques de formule (III-a) [respectivement de formule (III-b)] ayant une longueur de chaîne différente (i.e. différentes valeurs de p) [(respectivement différentes valeurs de n)]. Il convient de noter que chacun des composés ioniques de formule (III-a) [respectivement de formule (III-b)] ayant une longueur de chaîne différente est électrochimiquement actif.

Selon une forme de réalisation préférée, la dispersion en tailles des polymères ou oligomères présents dans le composé ionique redox varie de 1 à

10 environ.

Le composé ionique redox peut être préparé en mettant en contact de la 4,4'-bipyridine avec de l'anhydride de 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique.

Selon une forme de réalisation préférée, le composé ionique redox est
5 préparé selon la voie A) de synthèse suivante :

- faire réagir de la 4,4'-bipyridine avec un composé $X-L-NH_2$, L étant tel que défini précédemment, et X étant un groupement partant permettant la substitution nucléophile d'un atome d'azote de la 4,4'-bipyridine par le groupement $-L-NH_2$,

10 - faire réagir le composé obtenu précédemment avec de l'anhydride de 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique, et

- éventuellement faire réagir le composé obtenu précédemment avec un composé $R-Y$, R étant tel que défini précédemment, et Y étant un groupement partant permettant la substitution nucléophile d'au moins un
15 atome d'azote restant de la 4,4'-bipyridine par le groupement $-R$, ou

selon la voie B) de synthèse suivante :

- faire réagir de l'anhydride de 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique avec un composé $Z-L-NH_2$, de façon à amidifier ce dernier, L étant tel que défini précédemment, et Z étant un groupement partant ou précurseur d'un
20 groupement partant permettant en second lieu la substitution nucléophile d'au moins un atome d'azote de la 4,4'-bipyridine par le radical $-L-(1,4,5,8\text{-naphtalène tétracarboxylique diimide})$,

- faire réagir le composé obtenu précédemment avec de la 4,4'-bipyridine de manière à effectuer la substitution nucléophile d'au moins
25 un atome d'azote de la 4,4'-bipyridine par le groupement $-L-(1,4,5,8\text{-naphtalène tétracarboxylique diimide})$, et

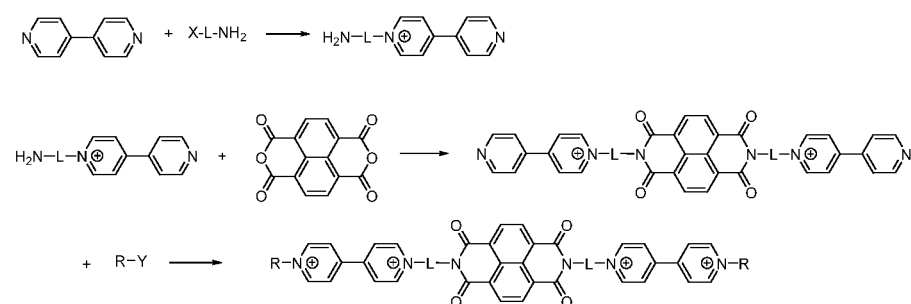
- éventuellement faire réagir le composé obtenu précédemment avec un composé $R-Y$, R étant tel que défini précédemment, et Y étant un groupement partant permettant la substitution nucléophile d'au moins un
30 atome d'azote restant de la 4,4'-bipyridine par le groupement $-R$.

La voie A) peut par exemple conduire à un composé ionique de formule (III-a) ou (III-a₁) telle que définie précédemment.

La voie B) peut par exemple conduire à un composé ionique de formule (III-b) ou (III-b₁) telle que définie précédemment.

5 Les voies de synthèse A) et B) peuvent être illustrées dans le schéma 1 ci-dessous :

Voie A:



Voie B:

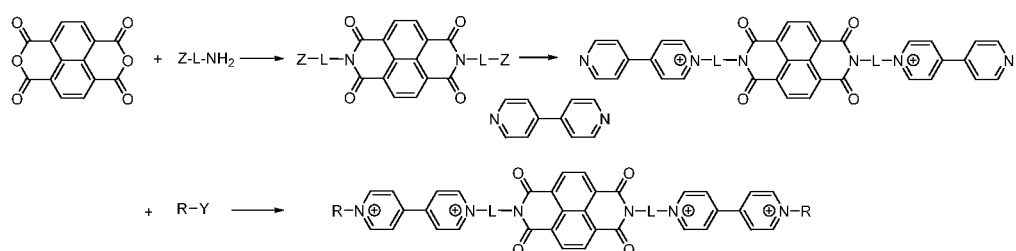


Schéma 1

Une autre voie de synthèse pouvant être utilisée pour conduire à un composé ionique redox tel que défini dans l'invention et étant similaire à la
 10 voie A), est décrite dans Kim *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 13558-13563.

X est de préférence un atome d'halogène, tel que par exemple un atome de brome (Br) ou de chlore (Cl).

Y est de préférence un atome d'halogène, tel que par exemple un
 15 atome d'iode (I).

Z est de préférence un atome d'halogène, tel que par exemple un atome de brome (Br) ou de chlore (Cl) ou un alcool.

Lorsque Z est un alcool, il peut être ensuite estérifié par un groupe

tosyle, mésytle ou trifluorométhane sulfonyle.

L'invention a pour deuxième objet une électrode négative comprenant un matériau composite incluant une matière active d'électrode négative, éventuellement un liant, et éventuellement un agent conférant une
5 conductivité électronique, caractérisée en ce que la matière active d'électrode négative est un composé ionique redox conforme au premier objet de l'invention.

De préférence, le matériau composite inclut, par rapport à la masse totale du matériau composite :

- 10 - au moins 50% en masse environ d'un composé ionique redox conforme au premier objet de l'invention,
- de 0% à 50% en masse environ d'un liant,
- de 0% à 30% en masse environ d'un agent conférant une conductivité électronique,
- 15 - de 0% à 30% en masse environ d'un sel conférant une conductivité ionique, et
- de 0% à 30% en masse environ d'un solvant au sein duquel le sel conférant une conductivité ionique utilisé dans l'électrolyte aqueux et/ou dans l'électrode négative est soluble.
- 20 Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux, le matériau composite inclut, par rapport à la masse totale du matériau composite :
- (i) de 55 à 90% en masse environ d'un composé ionique redox conforme au premier objet de l'invention,
- (ii) de 0,1 à 10% en masse environ d'un liant,
- 25 (iii) de 1 à 25% en masse environ environ d'un agent conférant une conductivité électronique,
- (iv) de 0% à 30% en masse environ d'un sel conférant une conductivité ionique, et
- (v) de 0% à 30% en masse environ d'un solvant au sein duquel le sel

conférant une conductivité ionique utilisé dans l'électrode négative est soluble.

L'agent conférant une conductivité électronique convenant pour la présente invention est de préférence choisi parmi le noir de carbone, le carbone SP, le noir d'acétylène, les fibres et nanofibres de carbone (e.g. fibres
 5 de carbone à croissance en phase vapeur VGCF-S pour « *vapor ground carbon fibers* » en anglais), les nanotubes de carbone, le graphène oxydé-réduit, le graphène oxydé, le graphite, les particules et fibres métalliques et l'un de leurs mélanges.

Parmi lesdits agents conférant une conductivité électronique précités,
 10 le noir de carbone (e.g. noir de carbone Ketjenblack) ou le carbone SP est particulièrement préféré.

Le liant peut être choisi parmi les copolymères et les homopolymères d'éthylène ; les copolymères et les homopolymères de propylène ; les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène (e.g. POE, copolymère
 15 du POE), d'oxyde de méthylène, d'oxyde de propylène, d'épichlorhydrine, d'allylglycidyléther et leurs mélanges ; les polymères halogénés tels que les homopolymères et les copolymères de chlorure de vinyle, de fluorure de vinylidène (PVdF), de chlorure de vinylidène, de tétrafluorure d'éthylène, ou de chlorotrifluoroéthylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de
 20 hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP) ou leurs mélanges ; les polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle ; les polyalcools tels que l'alcool polyvinylique (PVA) ; les polymères conducteurs électroniques tels que la polyaniline, le polypyrrole, les polyfluorènes, les polypyrrènes, les polyazulènes, les polynaphtalènes, les polyacétylènes, le
 25 poly(p-phénylène-vinylène), les polycarbazoles, les polyindoles, les polyazépines, les polythiophènes, le polysulfure de p-phénylène ou leurs mélanges ; les polymères de type cationique tels que le polyéthylèneimine (PEI), la polyaniline sous forme de sel émeraude (ES), le poly(N-vinylimidazole quaternisé), le poly(acrylamide-co-chlorure de
 30 diallyldiméthyl ammonium) (AMAC) ou leurs mélanges ; les liants biosourcés comme la gélatine, l'agar-agar, les carraghénanes, la pectine ou leurs mélanges ; et un de leurs mélanges.

Le liant est de préférence un homopolymère de tétrafluorure d'éthylène (PTFE) ou un liant biosourcé.

Le sel conférant une conductivité ionique peut être choisi parmi un sel d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'aluminium et de l'ion ammonium.

Le sel d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux peut être choisi parmi un sel de sodium, lithium, potassium, magnésium, calcium et barium.

À titre d'exemples de sels d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux, on peut citer les perchlorates de sodium, lithium, potassium, magnésium, calcium ou barium, les nitrates de sodium, lithium, potassium, magnésium, calcium ou barium, les chlorures de sodium, lithium, potassium, magnésium, calcium ou barium, les bromures de sodium, lithium, potassium, magnésium, calcium ou barium, les sulfates de sodium, lithium, potassium, magnésium, calcium ou barium, et les phosphates de sodium, lithium, potassium, magnésium, calcium ou barium.

Le solvant au sein duquel le sel conférant une conductivité ionique utilisé dans l'électrode négative est soluble peut être un liquide aqueux qui comprend de préférence au moins 70% en volume environ d'eau, et de préférence encore 90 à 100% en volume environ d'eau, par rapport au volume total de liquide dans ledit solvant.

Lorsque la proportion d'eau dans le solvant est inférieure à 100% en volume environ, le solvant peut comprendre en outre un solvant organique, notamment choisi parmi le diméthylsulfoxyde et l'éthanol (en particulier l'éthanol biosourcé).

Le solvant présente de préférence un pH variant entre 3 et 10, et de préférence un pH neutre.

L'eau de mer est tout particulièrement préférée comme solvant au sein duquel le sel conférant une conductivité ionique utilisé dans l'électrode négative est soluble.

L'électrode négative peut comprendre en outre un collecteur de courant qui est revêtu à sa surface par (ou porte) un matériau composite tel que défini dans l'invention.

Le matériau composite peut être sous la forme d'un film ou sous la
5 forme d'une poudre compacte, porté par le collecteur de courant, et de préférence sous la forme d'un film.

Le collecteur de courant est de préférence composé d'un matériau conducteur, plus particulièrement d'un matériau carboné (sous forme de tissu, de feutre, de matelas constitué par l'enchevêtrement de fibres ou de feuille de
10 graphite) ou d'un matériau métallique qui peut être choisi parmi l'aluminium, le nickel, l'acier inoxydable et le titane.

Le matériau métallique peut être sous la forme d'une feuille métallique, d'une grille métallique ou d'une mousse métallique éventuellement recouvert d'un film de carbone.

15 L'épaisseur du collecteur de courant varie généralement de 5 à 50 μm environ.

De préférence, le matériau composite de l'invention présente une épaisseur allant de 20 μm à 5 mm environ.

Dans un mode de réalisation particulièrement avantageux de
20 l'invention, l'électrode négative comprend une quantité surfacique de composé ionique redox allant de 5 mg/cm^2 à 200 mg/cm^2 environ.

L'électrode négative peut être préparée :

a) en mélangeant au moins un composé ionique redox avec au moins un agent conférant une conductivité électronique et au moins un liant, pour
25 obtenir une pâte de matériau composite, notamment sous la forme d'un film, et

b) en appliquant ladite pâte d'électrode sur au moins un support.

Le liant et l'agent conférant une conductivité électronique sont tels que définis dans la présente invention.

L'étape a) peut être réalisée par extrusion ou par broyage, notamment à l'aide d'un mortier.

L'étape b) peut être réalisée par laminage, pressage ou enduction.

Le support peut être un collecteur de courant tel que défini
5 précédemment et/ou un film de support.

À titre d'exemple de film de support, on peut citer un film plastique de type polyéthylène téréphtalate (PET) siliconé.

L'invention a pour troisième objet une batterie comprenant :

- une électrode négative,
- 10 - une électrode positive,
- un séparateur poreux interposé entre lesdites électrodes positive et négative, et
- un électrolyte liquide aqueux imprégnant ledit séparateur,
- caractérisé en ce que l'électrode négative est conforme au deuxième
15 objet de l'invention.

L'électrode positive peut comprendre ou être constituée d' :

- 1) un matériau composite incluant une matière active d'électrode positive choisie parmi les composés organique redox et les composés hybrides de type métal-organique, éventuellement un agent conférant une conductivité
20 électronique, et éventuellement un liant, ledit matériau composite pouvant être supporté par un collecteur de courant, ou
- 2) un oxyde, phosphate, ou sulfate de métaux de transition ou une de leur combinaison.

Dans le premier mode de réalisation 1), on obtient une batterie
25 organique à électrolyte aqueux.

À titre d'exemples de composés organique redox et de composés hybrides de type métal-organique, on peut citer :

- les complexes de Fe, de Mn et de Cu à ligands redox actifs ou non actifs, leurs dérivés tels que la famille des bleus de Prusse, des métallocènes ou des phtalocyanines, ou encore les complexes de Fe, de Mn et de Cu dont l'un des ligands est la 2,2'-bipyridine,

- 5 - les composés à base de quinone et leurs dérivés polymères,
- les composés contenant le groupement 2,2,6,6-tétraméthylpipéridin-1-yl)oxy (TEMPO) et leurs dérivés polymères, ou
- les pigments tels que par exemple le Fast Blue, l'indigo ou le thioindigo.

- 10 Dans le deuxième mode de réalisation 2), on obtient une batterie hybride inorganique-organique à électrolyte aqueux.

 À titre d'exemple d'oxyde, de phosphate, ou de sulfate de métaux de transition ou une de leur combinaison on peut citer $\text{Na}_y\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0 < x < 1$, $0 < y < 1$, et $x + y \leq 1,1$), le système NaMPO_4 , le système $\text{NaM}_2(\text{PO}_4)_3$, le système

15 $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ avec de préférence $\text{M} = \text{Fe}$, Mn pour des raisons de coût et d'abondance (mais M peut aussi être entre autres choisi parmi Co , Ni , Cr , V , Ti , Cu , Zr , Nb , W et Mo , le matériau $\text{Li}(\text{Na})\text{Co}_1/3\text{Ni}_1/3\text{Mn}_1/3\text{O}_2$, NaMnO_2 (structure birnassite) dopé ou non avec un ou plusieurs métaux tels que Li ou Al , $\text{NaMn}_9\text{O}_{18}$ ou $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$.

- 20 L'électrolyte liquide aqueux peut comprendre un sel d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'aluminium ou de l'ion ammonium dans de l'eau ou peut tout simplement être constituée d'eau de mer.

 Le sel d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux peut être choisi parmi un sel de sodium, lithium, potassium, magnésium, calcium et barium.

- 25 À titre d'exemples de sels d'un métal alcalin ou d'un métal alcalino-terreux, on peut citer les perchlorates de sodium, lithium, potassium, magnésium, calcium ou barium, les nitrates de sodium, lithium, potassium, magnésium, calcium ou barium, les chlorures de sodium, lithium, potassium, magnésium, calcium ou barium, les bromures de sodium, lithium, potassium,
- 30 magnésium, calcium ou barium, les sulfates de sodium, lithium, potassium,

magnésium, calcium ou barium, et les phosphates de sodium, lithium, potassium, magnésium, calcium ou barium.

L'eau de mer est tout particulièrement préférée.

L'électrolyte liquide aqueux présente de préférence un pH variant entre 5 3 et 10, et de préférence un pH neutre.

L'électrolyte liquide aqueux comprend de préférence au moins 70% en volume environ d'eau, et de préférence encore 90 à 100% en volume environ d'eau, par rapport au volume total de liquide dans l'électrolyte liquide aqueux.

Lorsque la proportion d'eau dans le liquide de l'électrolyte liquide aqueux est inférieure à 100% en volume environ, l'électrolyte liquide aqueux peut comprendre en outre un co-solvant organique, notamment choisi parmi le diméthylsulfoxyde, un alcool (en particulier l'éthanol biosourcé) et un de leurs mélanges.

L'électrolyte liquide aqueux imbibe complètement le séparateur poreux afin d'en imprégner la porosité.

Le choix du séparateur poreux n'est pas limitatif et celui-ci est bien connu de l'homme du métier.

Le séparateur poreux peut être en un matériau poreux non conducteur électronique, généralement en un matériau polymère à base de polyoléfine (e.g. polyéthylène) ou en fibres (e.g. fibres de verre ou fibres de bois, fibres cellulosiques).

La batterie conforme au troisième objet de l'invention peut être préparée selon les étapes suivantes :

- préparer un électrolyte liquide aqueux tel que défini dans la présente invention, notamment par mélange d'eau avec un sel d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'aluminium ou de l'ion ammonium

- assembler une électrode positive, une électrode négative et un séparateur poreux, tels que définis dans la présente invention, et

- imprégner l'assemblage tel qu'obtenu à l'étape précédente par l'électrolyte liquide aqueux.

L'invention a pour quatrième objet un composé ionique redox caractérisé en ce qu'il comprend ou est constitué d'au moins un composé ionique de formule (III-a), (III-a₁), (III-b) ou (III-b₁) telles que définies dans le premier objet de l'invention.

La présente invention est illustrée par les exemples ci-après, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

EXEMPLES

10 Les matières premières utilisées dans les exemples sont listées ci-après :

- noir de carbone, Carbon super P, TIMCAL,
- polytétrafluoroéthylène (PTFE), Aldrich,
- anhydride de 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique, Aldrich,
- 15 - triéthylamine, Aldrich,
- 3-bromopropylamine, Aldrich,
- acide acétique, Carlo Erba,
- diméthylformamide anhydre (DMF), Aldrich,
- bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI), Aldrich,
- 20 - 4,4'-bipyridine, Aldrich,
- acétonitrile, Carlo Erba,
- o-dichlorobenzène, Aldrich,
- diméthylaminopyridine (DMAP), Aldrich,
- imidazole, Aldrich,
- 25 - NaClO₄, Aldrich,
- MeI, Aldrich,
- Mg(ClO₄)₂, Aldrich.

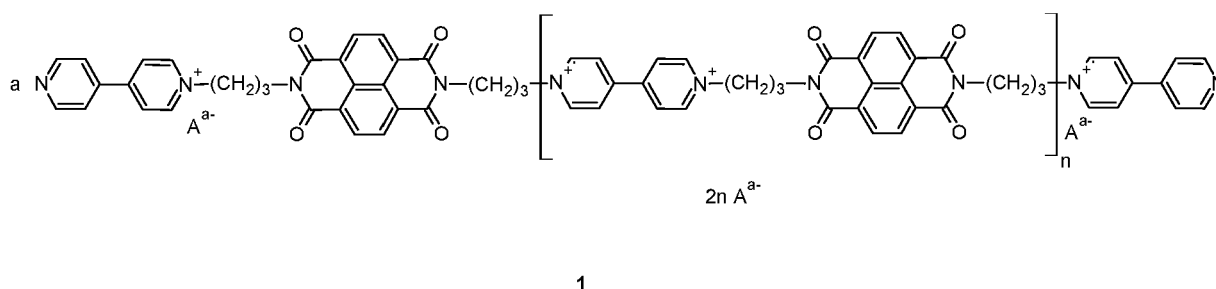
Sauf indications contraires, tous les matériaux ont été utilisés tels que reçus des fabricants.

EXEMPLE 1

Préparation des composés ioniques redox 1 et 2

1.1 Préparation du composé ionique redox 1

Le composé ionique redox répond à la formule suivante :



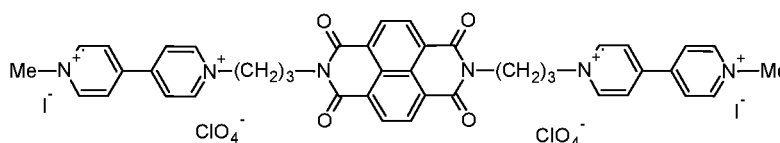
dans laquelle A^{a-} est un mélange de $TFSI^-$ et Br^- , et n est tel que $1 \leq n \leq 3$.

1,072 g d'anhydride de 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique ont été mélangés sous atmosphère d'azote avec 3,280 g de 3-bromopropylamine en présence de 2 ml de triéthylamine et de 20 ml d'acide acétique. Le mélange résultant a été porté à reflux pendant 24h. Le produit intermédiaire formé a été isolé de la façon suivante : le précipité a été filtré et lavé complètement avec de l'eau et du méthanol (MeOH) pour conduire au produit intermédiaire avec 77% de rendement.

Dans un tube scellé, 0,5 g de produit intermédiaire formé ci-dessus a été mélangé avec 0,154 g de 4,4'-bipyridine dans 10 ml de diméthylformamide (DMF) anhydre, puis le mélange résultant a été chauffé à 130°C pendant 2 jours. Après 2 jours, 2 g de bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) dans 5 ml de DMF ont été ajoutés à la solution agitée. Le mélange a été laissé 2 autres jours à 130°C. Après refroidissement à température ambiante, le précipité brun a été filtré et lavé complètement avec du dichlorométhane (DCM) pour donner 0,18 g du composé final.

L'addition finale de LiTFSI peut être omise en laissant le mélange pendant 4 jours à 130°C, en filtrant et en lavant le précipité avec du dichlorométhane (DCM). Cette procédure conduit à la même quantité de fraction redox active du composé **1**, mais avec seulement des ions bromure
5 comme contre-anions.

1.2 Préparation du composé ionique redox **2**



2

2 g de 4,4'-bipyridine ont été mélangés avec 0,280 g de 3-bromopropylamine en présence de 20 ml d'acétonitrile. Le mélange
10 résultant a été porté à reflux pendant 1,5h. Le produit intermédiaire formé a été isolé de la façon suivante : le mélange a été refroidi à température ambiante, les précipités blancs résultants ont été recueillis par filtration et séchés sous vide pour donner un produit intermédiaire sous la forme d'un solide blanc (rendement de 47%).

15 0,213 g de produit intermédiaire formé ci-dessus a été mélangé avec 0,113 g d'anhydride de 1,4,5,8-naphtalène tétracarboxylique dans 5 ml d'o-dichlorobenzène en présence de 0,064 g de DMAP et de 0,077 g d'imidazole, puis le mélange résultant a été chauffé à 80°C pendant 12h. Après refroidissement, les précipités résultants ont été recueillis par filtration. Le
20 solide rouge recueilli a été dissous dans de l'eau (50 ml), puis la solution a été lavée avec du dichlorométhane (DCM) pour éliminer les résidus insolubles dans l'eau. On a ajouté à la couche d'eau séparée un excès de perchlorate de sodium en poudre. Un second produit intermédiaire sous la forme d'un précipité blanc a été recueilli par filtration et séché sous vide (rendement de
25 63%).

Un mélange du second produit intermédiaire formé ci-dessus (173 mg) et d'iodométhane (50 µl) dans de l'acétonitrile (6 ml) a été chauffé à reflux à 90°C pendant 24h. Après refroidissement à température ambiante, les

précipités résultants ont été recueillis par filtration et lavés avec de l'acétonitrile. Les précipités rouges résultants ont été séchés sous vide (rendement de 52%).

EXEMPLE 2

5 Performances électrochimiques du composé ionique redox **1**

2.1 Préparation de l'électrode négative

25 mg de noir de carbone Ketjenblack et 70 mg de composé ionique redox **1** tel que préparé dans l'exemple 1.1 ont été mélangés par co-broyage manuel dans un mortier. 5 mg de PTFE ont ensuite été ajoutés à ce mélange
10 et le mélange résultant a été cobroyé, ce qui permet de former un film de matériau composite.

Le film ainsi obtenu a ensuite été pressé sur une grille en inox 316L à 5 tonnes/cm². L'électrode comprenait environ 10 mg/cm² de composé ionique redox **1**. L'électrode négative avait une épaisseur totale de 100 µm et
15 comprenait une quantité de 2 mg environ de composé ionique redox **1**.

Le tableau 1 ci-dessous présente la composition massique de l'électrode négative **E-1** obtenue :

TABEAU 1

Electrode négative	Noir de carbone (%)	PTFE (%)	Composé ionique redox 1 (%)
E-1	25	5	70

20 2.2 Tests électrochimiques sur des cellules C¹ et C²

Les tests électrochimiques ont été effectués sous atmosphère d'azote dans des cellules en verre comprenant trois électrodes et 10 ml d'électrolyte.

Les trois électrodes de la cellule C¹ étaient les suivantes :

- une électrode de travail constituée de l'électrode positive telle que
25 préparée dans l'exemple 2.1,

- une électrode de référence constituée d'une électrode de calomel (SCE), et

- une contre-électrode constituée d'un mélange de 95% en masse de carbone (Keijen Black) et de 5% en masse de PTFE et ayant une capacité
5 systématiquement surdimensionnée d'un facteur deux à quatre, par rapport à l'électrode de travail.

L'électrolyte liquide aqueux de la cellule C¹ était une solution aqueuse de Mg(ClO₄)₂ à 1,25 M.

Dans la cellule, les électrodes baignent dans un large excès
10 d'électrolyte et sont à environ 1 cm l'une de l'autre. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un séparateur.

La figure 1a montre le potentiel versus SCE (en Volts, V) en fonction de la capacité spécifique (en mAh/g) à différents courant 0,3 A/g (courbe avec le trait plein noir), 0,6 A/g (courbe avec les grands pointillés), 1,2 A/g (courbe
15 avec le trait plein gris), et 2,4 A/g (courbe avec les petits pointillés) pour la cellule C¹.

La figure 1b montre la capacité en charge (en mAh/g) (courbe du bas) et l'efficacité coulombique (en %) (courbe du haut) en fonction du nombre de cycles pour la cellule C¹, lorsque le protocole noté P¹ de cyclage suivant a été
20 effectué : cyclage galvanostatique entre 0 et -0,75 V avec des séquences successives de 20 cycles pour un courant de 0,3 A/g, 0,6 A/g et 1,2 A/g, suivi d'un cyclage galvanostatique entre 0 et -0,90 V avec une séquence de 100 cycles à un courant de 2,4 A/g, suivi d'un cyclage galvanostatique entre 0 et -0,75 V avec une séquence de 20 cycles pour un courant de 0,3 A/g, suivi
25 d'une période à potentiel constant de -0,75V durant une minute.

La figure 2 montre la capacité en charge (en mAh/g) (courbe du bas) et l'efficacité coulombique (en %) (courbe du haut) en fonction du nombre de cycles pour la cellule C¹, lorsque le protocole P¹ de cyclage tel que défini
ci-dessus a été effectué jusqu'au 520^{ième} cycle ; suivi d'un protocole P² de
30 cyclage suivant effectué jusqu'au 1853^{ième} cycle : cyclage galvanostatique entre 0 et -0,90 V avec des séquences successives de 20 cycles pour un

courant de 0,3 A/g, 0,6 A/g et 1,2 A/g, suivi d'un cyclage galvanostatique entre 0 et -0,90 V avec une séquence de 100 cycles à un courant de 2,4 A/g, suivi d'un cyclage galvanostatique entre 0 et -0,75 V avec une séquence de 20 cycles pour un courant de 0,3 A/g, suivi d'une période à potentiel constant de -0,75V durant une minute ; suivi d'un protocole P³ de cyclage suivant effectué jusqu'à la fin : cyclage galvanostatique entre 0 et -0,85 V avec une séquence de 100 cycles à un courant de 2,4 A/g.

Une cellule C² dans laquelle les trois électrodes étaient identiques à celles utilisées pour la cellule C¹ et l'électrolyte liquide aqueux était de l'eau non filtrée provenant de l'océan atlantique (à la place de la solution aqueuse de Mg(ClO₄)₂ à 1,25 M) a été testée.

La figure 3 montre la capacité en charge (en mAh/g) (courbe du haut) et l'efficacité coulombique (en %) (courbe du bas) en fonction du nombre de cycles pour la cellule C², lorsque le protocole P¹ de cyclage tel que défini ci-dessus a été effectué, excepté qu'entre les 161^{ème} à 165^{ème} cycles, le courant était de 0,3 A/g avec un cyclage galvanostatique entre 0 et -0,65 V, suivi d'une période à potentiel constant de -0,65V durant une minute.

EXEMPLE 3

Performances électrochimiques du composé ionique redox 2

3.1 Préparation de l'électrode négative

25 mg de noir de carbone Ketjenblack et 70 mg de composé ionique redox **2** tel que préparé dans l'exemple 1.1 ont été mélangés par co-broyage manuel dans un mortier. 5 mg de PTFE ont ensuite été ajoutés à ce mélange et le mélange résultant a été cobroyé, ce qui permet de former un film de matériau composite.

Le film ainsi obtenu a ensuite été pressé sur une grille en inox 316L à 5 tonnes/cm². L'électrode comprenait environ 10 mg/cm² de composé ionique redox **2**. L'électrode négative avait une épaisseur totale de 100 µm et comprenait une quantité de 2 mg environ de composé ionique redox **2**.

Le tableau 2 ci-dessous présente la composition massique de l'électrode négative **E-2** obtenue :

TABLEAU 2

Electrode négative	Noir de carbone (%)	PTFE (%)	Composé ionique redox 2 (%)
E-2	25	5	70

5 3.2 Tests électrochimiques sur des cellules C^3 , C^4 , C^A et C^B

Les tests électrochimiques ont été effectués sous atmosphère d'azote dans des cellules en verre comprenant trois électrodes et 10 ml d'électrolyte.

Les trois électrodes de la cellule C^3 étaient les suivantes :

- une électrode de travail constituée de l'électrode positive telle que
10 préparée dans l'exemple 3.1,
- une électrode de référence constituée d'une électrode de calomel (SCE), et
- une contre-électrode constituée d'un mélange de 95% en masse de carbone (Keijen Black) et de 5% en masse de PTFE et ayant une capacité
15 systématiquement surdimensionnée d'un facteur deux à quatre, par rapport à l'électrode de travail.

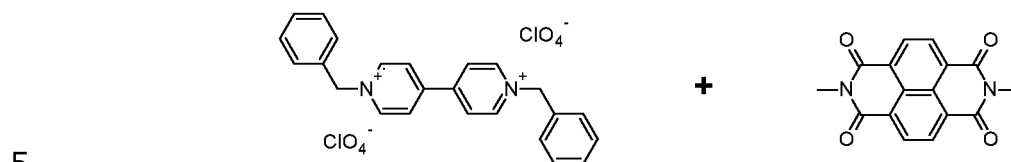
L'électrolyte liquide aqueux de la cellule C^3 était une solution aqueuse de NaClO_4 à 2,5 M.

Dans la cellule, les électrodes baignent dans un large excès
20 d'électrolyte et sont à environ 1 cm l'une de l'autre. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un séparateur.

D'autres cellules C^4 , C^A et C^B ont été testées avec les modifications suivantes, par rapport à la cellule C^3 :

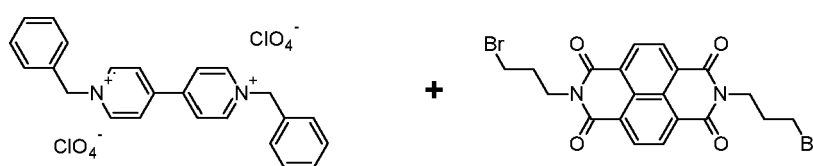
- la cellule C^4 comprenait une solution aqueuse de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ à 1,25 M
25 à titre d'électrolyte liquide aqueux,

- la cellule C^A comprenait un mélange **A** ne faisant pas partie de l'invention constitué d'une 4,4'-bipyridine N,N' disubstituée par un benzyle et d'un naphthalène diimide disubstitué par un méthyle, de rapport molaire 2 : 1, le mélange **A** ayant la formule suivante :



à la place du composé ionique redox **2**, et

- la cellule C^B comprenait un mélange **B** ne faisant pas partie de l'invention constitué d'une 4,4'-bipyridine N,N' disubstituée par un benzyle et d'un naphthalène diimide disubstitué par un bromo-propyle, de rapport molaire 10 2 : 1, le mélange **B** ayant la formule suivante :



à la place du composé ionique redox **2**.

La 4,4'-bipyridine N,N' disubstituée par un benzyle a été préparé à partir du composé chloré commercial correspondant (Sigma Aldrich), en 15 solubilisant ledit composé dans de l'eau et en le re-précipitant en présence de perchlorate de sodium.

Le naphthalène diimide disubstitué par un méthyle a été préparé selon le procédé tel que décrit dans *Sci. China Chem.*, **2012**, 55, 10.

Le naphthalène diimide disubstitué par un bromo-propyle a été préparé 20 selon le procédé tel que décrit dans *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 7309-7316.

La figure 4 montre la capacité en charge (en mAh/g) (courbe du haut) et l'efficacité coulombique (en %) (courbe du bas) en fonction du nombre de cycles pour la cellule C³, lorsque le protocole P¹ de cyclage tel que défini dans l'exemple 2.2 a été effectué jusqu'au 470^{ème} cycle, suivi d'un cyclage 25 galvanostatique entre 0 et -1,20 V jusqu'au 520^{ème} cycle pour un courant de

2,4 A/g, suivi d'un cyclage galvanostatique entre 0 et -0,75 V jusqu'au 550^{ième} cycle pour un courant de 0,3 A/g, suivi d'un cyclage galvanostatique entre 0 et -1,10 V jusqu'au 580^{ième} cycle pour un courant de 1,2 A/g, suivi d'un cyclage galvanostatique entre 0 et -1,20 V jusqu'à la fin pour un courant de 2,4 A/g.

5 La figure 5 montre la capacité en charge (en mAh/g) en fonction du nombre de cycles lorsque le protocole P¹ de cyclage tel que défini dans l'exemple 2.2 a été effectué. La courbe avec les ronds vides concerne la cellule C³, la courbe avec les ronds pleins concerne la cellule C⁴, la courbe avec les croix concerne la cellule C^A et la courbe avec les traits pointillés concerne la
10 cellule C^B.

Les proportions molaires respectives de naphthalène diimide et de 4,4'-bipyridine N,N'-disubstituée dans les mélanges **A** et **B** étaient les mêmes que dans le composé ionique redox **2**.

Comme on peut le voir clairement sur la figure 5, les performances
15 électrochimiques sont nettement moins bonnes lorsque l'on utilise un mélange de deux composés distincts un naphthalène diimide et une 4,4'-bipyridine N,N'-disubstituée, par rapport à un composé ionique redox tel que défini dans l'invention qui comprend à la fois les deux composés précités sous la forme d'unités répétitives ou non.

20

EXEMPLE 4

Batterie conforme à l'invention

4.1 Préparation de l'électrode négative

25 mg de noir de carbone Ketjenblack et 70 mg de composé ionique redox **1** tel que préparé dans l'exemple 1.1 ont été mélangés par co-broyage
25 manuel dans un mortier. 5 mg de PTFE ont ensuite été ajouté à ce mélange et le mélange résultant a été cobroyé, ce qui permet de former un film de matériau composite.

Le film ainsi obtenu a ensuite été pressé sur une grille en inox 316L à 5 tonnes/cm². L'électrode comprenait environ 10 mg/cm² de composé ionique

redox **1**. L'électrode négative avait une épaisseur totale de 100 μm et comprenait une quantité de 2 mg environ de composé ionique redox **1**.

Le tableau 3 ci-dessous présente la composition massique de l'électrode négative **E-3** obtenue :

5

TABLEAU 3

Electrode négative	Noir de carbone (%)	PTFE (%)	Composé ionique redox 2 (%)
E-3	25	5	70

4.2 Préparation d'une batterie **B-1**

Une batterie **B-1** a été préparée en assemblant trois électrodes sous atmosphère d'azote à température ambiante :

- 10 - l'électrode négative **E-3** obtenue dans l'exemple 4.1 ci-dessus,
- une électrode positive constituée de 66% en masse de noir de carbone et de 34% en masse de bleu de Prusse $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$, et ayant une capacité surdimensionnée d'un facteur quatre, par rapport à l'électrode négative,
- 15 - une électrode de référence au calomel (SCE), et
- l'électrolyte liquide aqueux était de l'eau non filtrée provenant de l'océan atlantique.

20 Dans la batterie, les électrodes positive et négative baignent dans un large excès d'électrolyte et sont à environ 1 cm l'une de l'autre. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser un séparateur.

25 La figure 6a montre le potentiel versus SCE (en volts, V) en fonction de la capacité en décharge (en mAh/g) pour l'électrode négative (courbe avec le trait plein), pour l'électrode positive (courbe avec les croix), et pour la batterie complète **B-1** (courbe avec les traits pointillés), au 2^{ème} cycle pour un courant de 0,225 A/g (taux nominal de 4C).

La figure 6b montre la capacité en charge (en mAh/g) (courbe du bas) et l'efficacité coulombique (en %) (courbe du haut) en fonction du nombre de cycles pour la batterie complète **B-1**, lorsque le protocole P¹ de cyclage tel que défini dans l'exemple 2.1 a été effectué.

- 5 Les résultats des exemples 2-4 montrent que les composés ioniques redox tels qu'utilisés dans l'invention présentent de bonnes performances électrochimiques en termes de capacité, de cyclabilité et d'efficacité.

REVENDEICATIONS

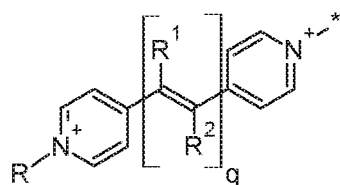
1. Utilisation d'un composé ionique redox comprenant au moins une unité naphthalène diimide et au moins une unité bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée, à titre de matière active d'électrode négative.

5 2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que les unités bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée et naphthalène diimide sont couplées au sein du composé ionique redox au moyen d'un bras de liaison noté L.

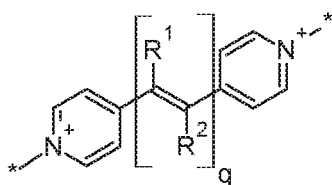
3. Utilisation selon la revendication 2, caractérisée en ce que le bras de liaison L est une chaîne carbonée saturée ou insaturée, une chaîne carbonée aromatique, ou un mélange d'une chaîne carbonée saturée ou insaturée et d'une chaîne carbonée aromatique, les chaînes carbonées précitées étant éventuellement fluorées, et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple un ou plusieurs atomes d'oxygène ou de soufre, lesdites chaînes carbonées ayant de 2 à 20 atomes de carbone.

15 4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé ionique redox comprend un ou plusieurs anions A^{a-} choisis parmi les anions inorganiques et les anions organiques, a représentant la valence de l'anion, avec $1 \leq a \leq 3$.

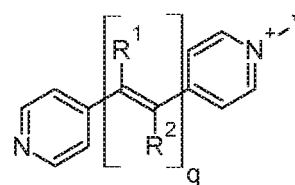
5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, 20 caractérisée en ce que l'unité bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée est représentée par l'une quelconque des formules chimiques (I-a), (I-b) ou (I-c) suivantes :



(I-a)



(I-b)

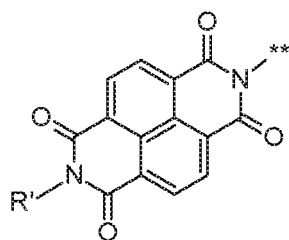


(I-c)

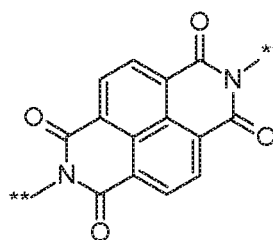
25 dans lesquelles le signe * désigne le point d'accroche de l'unité bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée avec une unité naphthalène diimide ; R représente un groupe terminal choisi parmi un groupe alkyle, un groupe

alcényle, un groupe alcynyle, et un groupe aryle, lesdits groupes précités étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes aromatiques, éventuellement fluorés ou perfluorés, lesdits groupes précités pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple un ou plusieurs atomes
 5 d'oxygène, de soufre ou d'azote ; R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent un groupe alkyle ou un groupe cyano ; et q est tel que $0 \leq q \leq 4$.

6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que l'unité naphtalène diimide est représentée par l'une
 10 quelconque des formules chimiques (II-a) ou (II-b) suivantes :



(II-a)



(II-b)

dans lesquelles le signe ** désigne le point d'accroche de l'unité naphtalène diimide avec une unité bis(pyridinium) *N,N'*-disubstituée et R' représente un groupe terminal choisi parmi un atome d'hydrogène, un
 15 groupe alkyle, un groupe alcényle, un groupe alcynyle, et un groupe aryle, lesdits groupes précités étant éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes aromatiques, éventuellement fluorés ou perfluorés, lesdits groupes précités pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes, par exemple un ou plusieurs atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote.

20 7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé ionique redox comprend au moins un composé ionique de formule (III-a) ou (III-b) suivante :

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le composé ionique redox présente une capacité massique théorique d'au moins 80 mAh/g.

10. Électrode négative comprenant un matériau composite incluant
5 une matière active d'électrode négative, éventuellement un liant, et éventuellement un agent conférant une conductivité électronique, caractérisée en ce que la matière active d'électrode négative est un composé ionique redox tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9.

11. Électrode négative selon la revendication 10, caractérisée en ce
10 que le matériau composite inclut, par rapport à la masse totale du matériau composite :

(i) de 55 à 90% en masse d'un composé ionique redox tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9,

(ii) de 0,1 à 10% en masse d'un liant,

15 (iii) de 1 à 25% en masse d'un agent conférant une conductivité électronique,

(iv) de 0% à 30% en masse d'un sel conférant une conductivité ionique, et

(v) de 0% à 30% en masse d'un solvant au sein duquel le sel
20 conférant une conductivité ionique utilisé dans l'électrode négative est soluble.

12. Électrode négative selon la revendication 10 ou 11, caractérisée en ce que l'agent conférant une conductivité électronique est choisi parmi le noir de carbone, le carbone SP, le noir d'acétylène, les fibres et nanofibres de carbone, les nanotubes de carbone, le graphène oxydé-réduit, le graphène
25 oxydé, le graphite, les particules et fibres métalliques et l'un de leurs mélanges.

13. Électrode négative selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, caractérisée en ce que le liant est choisi parmi les copolymères et les homopolymères d'éthylène ; les copolymères et les homopolymères de
30 propylène ; les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène,

d'oxyde de méthylène, d'oxyde de propylène, d'épichlorhydrine, d'allylglycidyl-éther et leurs mélanges ; les polymères halogénés ; les polyacrylates ; les polyalcools ; les polymères conducteurs électroniques ; les polymères de type cationique ; les liants biosourcés ; et un de leurs mélanges.

5 14. Électrode négative selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un collecteur de courant qui est revêtu à sa surface par ledit matériau composite.

15. Batterie comprenant :

- une électrode négative,
- 10 - une électrode positive,
- un séparateur poreux interposé entre lesdites électrodes positive et négative, et
- un électrolyte liquide aqueux imprégnant ledit séparateur,

15 caractérisée en ce que l'électrode négative est telle que définie dans l'une quelconque des revendications 10 à 14.

16. Batterie selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'électrode positive comprend :

20 1) un matériau composite incluant une matière active d'électrode positive choisie parmi les composés organique redox et les composés hybrides de type métal-organique, éventuellement un agent conférant une conductivité électronique et éventuellement un liant, ledit matériau composite pouvant être supporté par un collecteur de courant, ou

2) un oxyde, phosphate, ou sulfate de métaux de transition ou une de leur combinaison.

25 17. Batterie selon la revendication 15 ou 16, caractérisée en ce que l'électrolyte liquide aqueux comprend un sel d'un métal alcalin, d'un métal alcalino-terreux, d'aluminium ou de l'ion ammonium dans de l'eau ou est constitué d'eau de mer.

18. Composé ionique redox caractérisé en ce qu'il comprend au moins un composé ionique de formule (III-a₁), (III-b) ou (III-b₁) telle que définie à la revendication 7 ou 8.

1/4

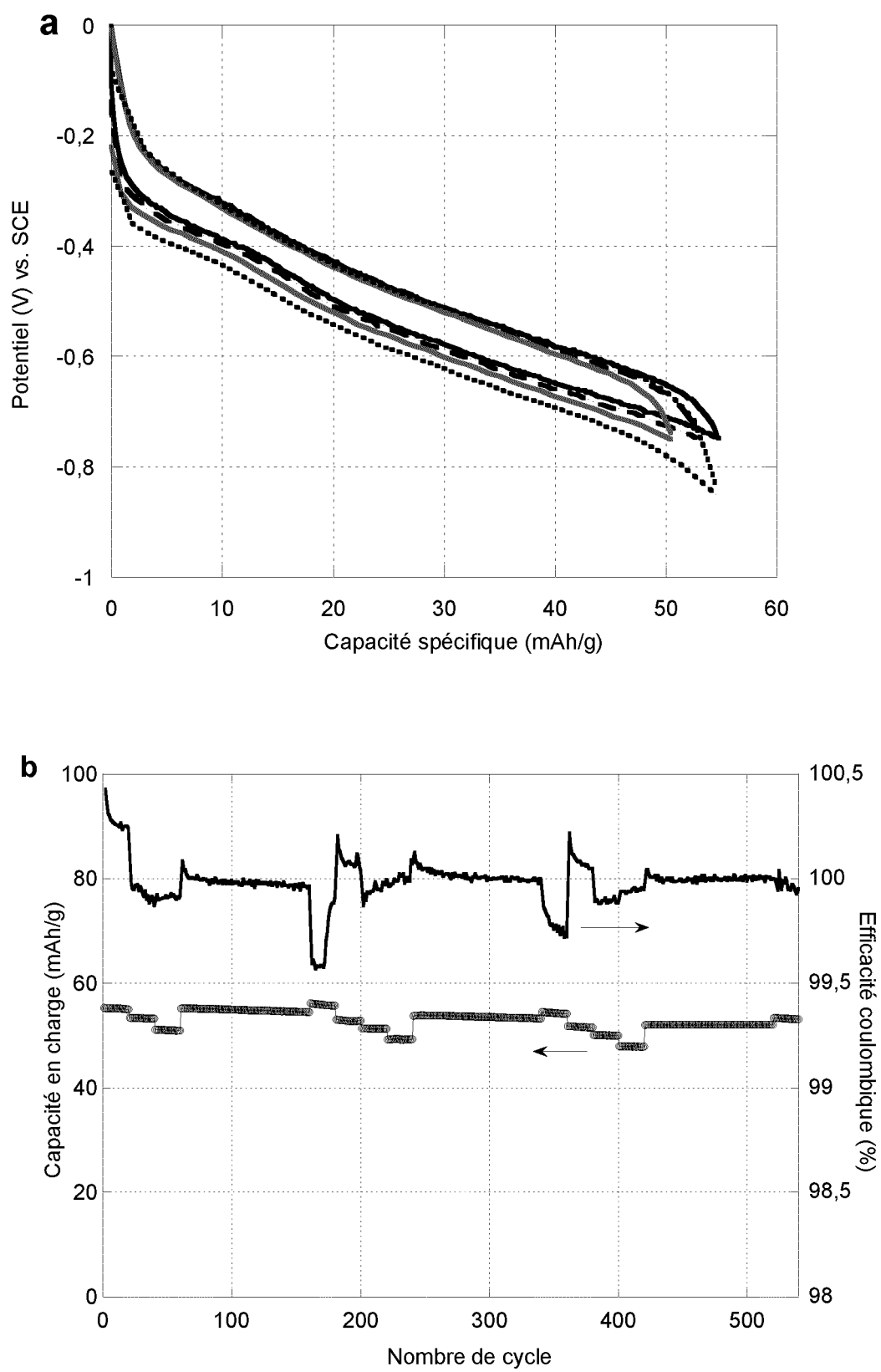


FIG.1

2/4

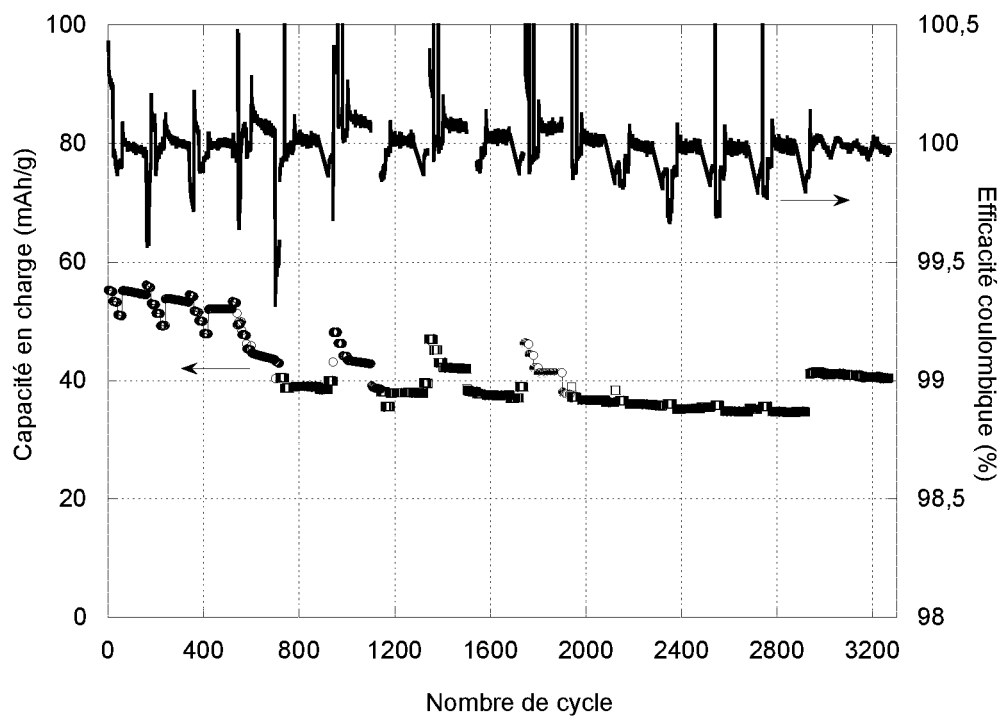


FIG.2

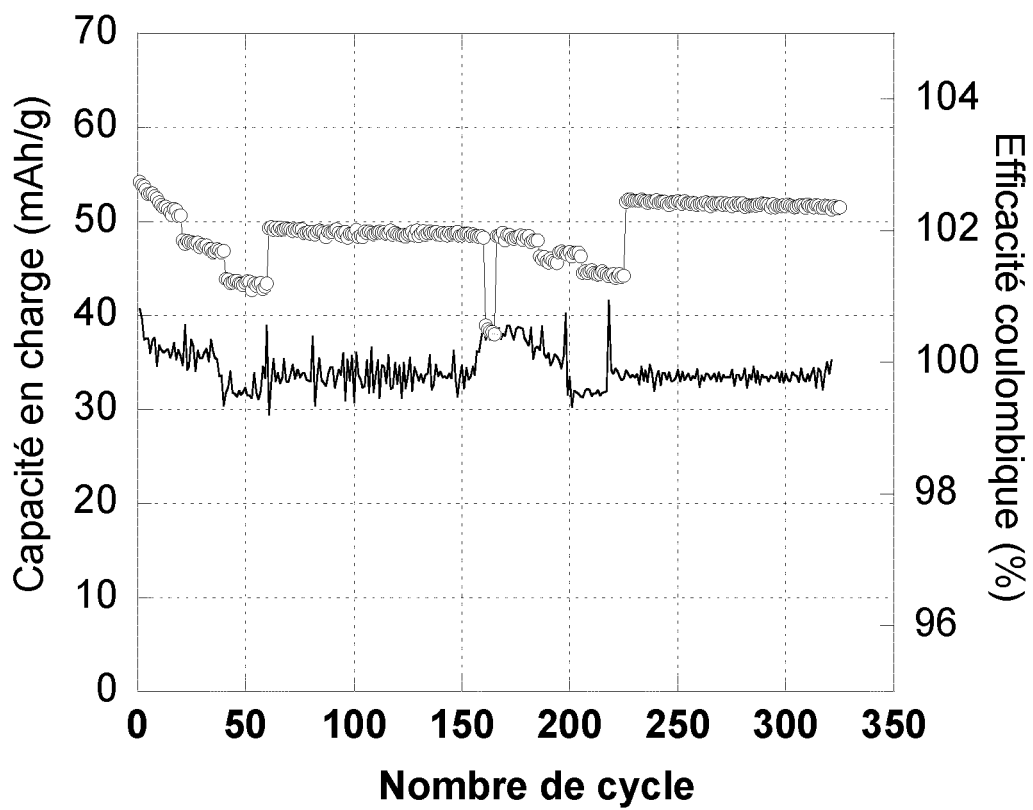


FIG.3

3/4

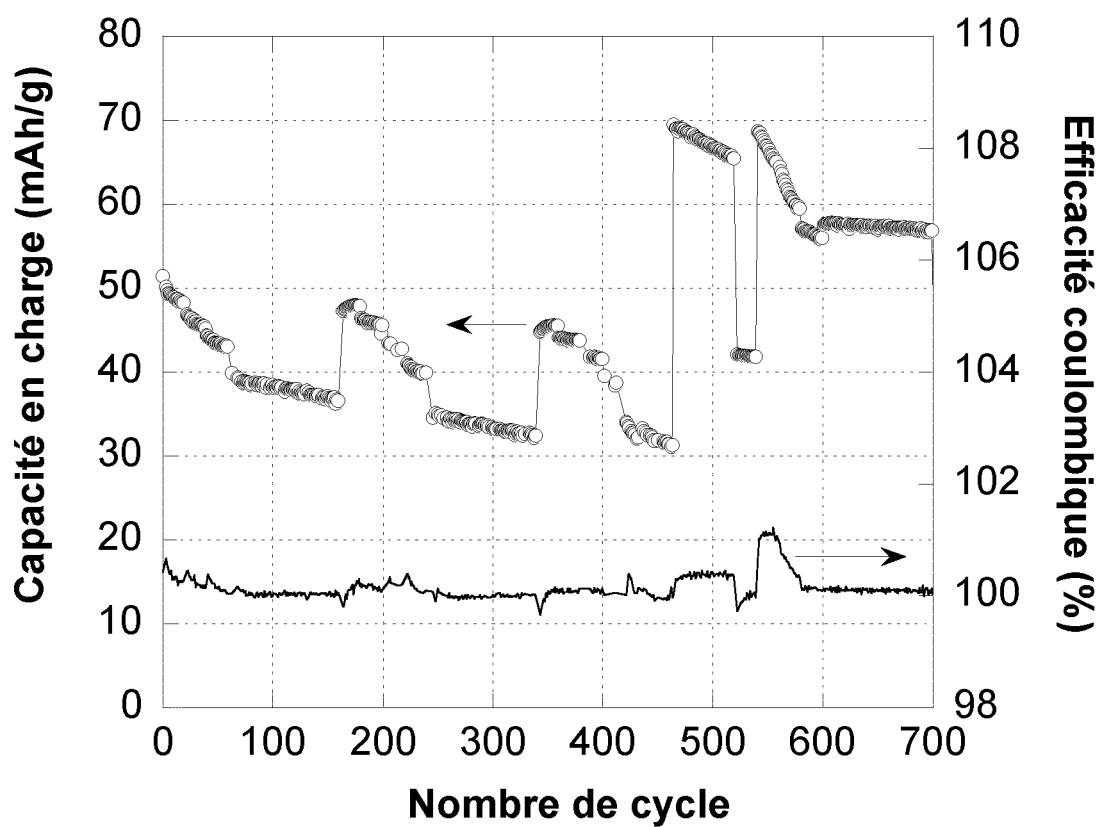


FIG.4

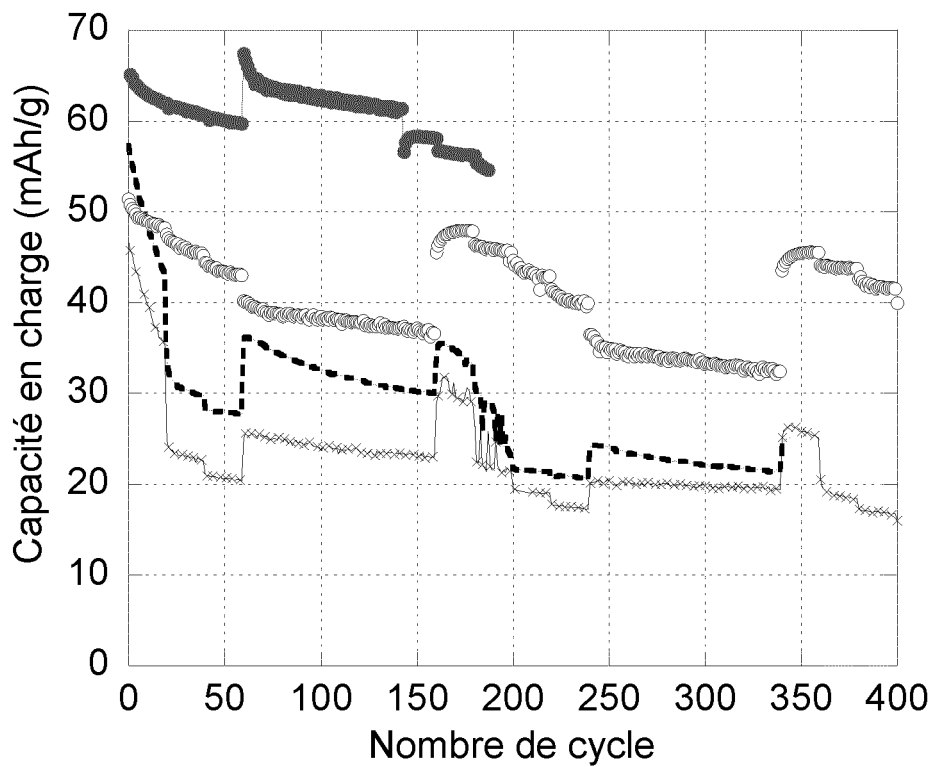
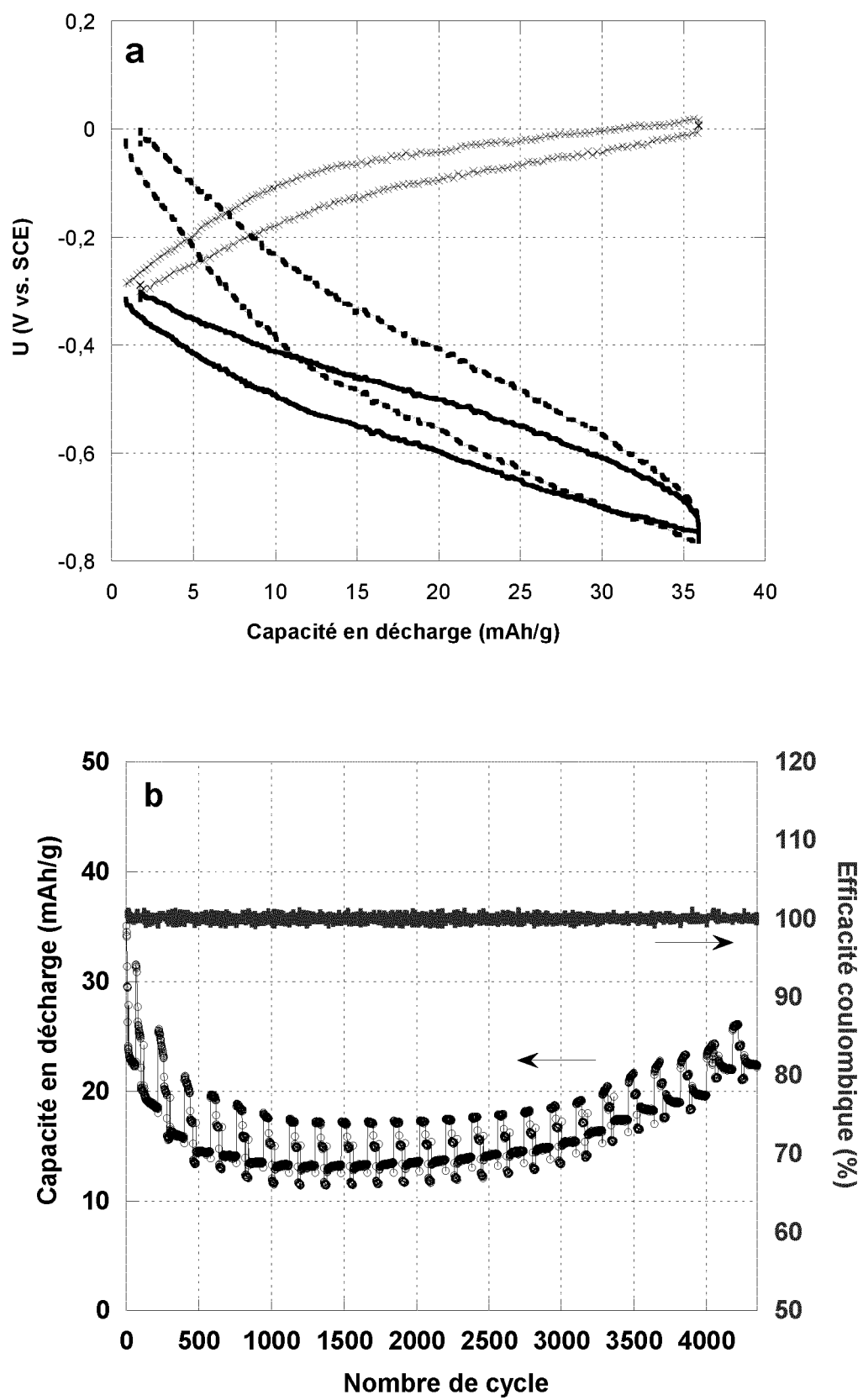


FIG.5

**FIG.6**

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

MARTIN PFEFFERMANN ET AL: "Free-Standing Monolayer Two-Dimensional Supramolecular Organic Framework with Good Internal Order", JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 137, no. 45, 18 novembre 2015 (2015-11-18), pages 14525-14532, XP055396858, US ISSN: 0002-7863, DOI: 10.1021/jacs.5b09638

KAI LIU ET AL: "Self-Assembly of Supra-amphiphiles Based on Dual Charge-Transfer Interactions: From Nanosheets to Nanofibers", LANGMUIR, vol. 28, no. 29, 24 juillet 2012 (2012-07-24), pages 10697-10702, XP055397025, US ISSN: 0743-7463, DOI: 10.1021/la3018437

KAI LIU ET AL: "From Bola-amphiphiles to Supra-amphiphiles: The Transformation from Two-Dimensional Nanosheets into One-Dimensional Nanofibers with Tunable-Packing Fashion of n-Type Chromophores", CHEMISTRY - A EUROPEAN JOURNAL, vol. 18, no. 28, 9 juillet 2012 (2012-07-09), pages 8622-8628, XP055397029, ISSN: 0947-6539, DOI: 10.1002/chem.201200898

GEETA S. VADEHRA ET AL: "Naphthalene Diimide Based Materials with Adjustable Redox Potentials: Evaluation for Organic Lithium-Ion Batteries", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 26, no. 24, 23 décembre 2014 (2014-12-23), pages 7151-7157, XP055396898, US ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm503800r

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

NEANT