

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

①① N° de publication : **3 076 083**

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

②① N° d'enregistrement national : **17 63010**

⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 10/056** (2018.01), H 01 M 10/052, H 01 M 10/
056, H 01 M 10/056

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ COMPOSITION D'ELECTROLYTE POUR ELEMENT ELECTROCHIMIQUE LITHIUM-ION.

②② Date de dépôt : 22.12.17.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 28.06.19 Bulletin 19/26.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 28.10.22 Bulletin 22/43.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : *SAFT Société par actions simplifiée*
— FR.

⑦② Inventeur(s) : *DEMEAUX JULIEN et OSWALD
MARLENE.*

⑦③ Titulaire(s) : *SAFT Société par actions simplifiée.*

⑦④ Mandataire(s) : *HIRSCH & ASSOCIES.*

FR 3 076 083 - B1



COMPOSITION D'ELECTROLYTE POUR ELEMENT ELECTROCHIMIQUE LITHIUM-ION

DOMAINE TECHNIQUE

5 Le domaine technique de l'invention est celui des compositions d'électrolytes pour éléments électrochimiques rechargeables de type lithium-ion.

ETAT DE LA TECHNIQUE

10 Des éléments électrochimiques rechargeables de type lithium-ion sont connus de l'état de la technique. En raison de leur densité d'énergie massique et volumique élevées, ils constituent une source d'énergie électrique prometteuse. Ils comportent au moins une électrode positive, qui peut être un oxyde lithié de métal de transition, et au moins une électrode négative qui peut être à base de graphite. De tels éléments présentent néanmoins une durée de vie limitée lorsqu'ils sont utilisés à une température d'au moins 80°C. Leurs constituants se dégradent
15 rapidement entraînant soit une mise en court-circuit de l'élément, soit une hausse de sa résistance interne. On observe par exemple qu'après environ 100 cycles de charge/décharge effectués à 85°C, la perte de capacité de tels éléments peut atteindre 20% de leur capacité initiale. De plus, on a aussi constaté que ces éléments présentaient une durée de vie limitée lorsqu'ils sont utilisés à une température inférieure à -10°C.

20 On cherche donc à mettre à disposition de nouveaux éléments électrochimiques de type lithium-ion présentant une durée de vie améliorée lorsqu'ils sont utilisés en cyclage à une température d'au moins 80°C ou à une température inférieure à -10°C. On considère que cet objectif est atteint lorsque ces éléments sont capables de fonctionner dans des conditions de cyclage en effectuant au moins 200 cycles avec une profondeur de décharge de 100% sans
25 qu'une perte de capacité de plus de 20% de leur capacité initiale ne soit observée.

On cherche de préférence que ces nouveaux éléments électrochimiques soient capables de fonctionner en cyclage à très basse température, c'est-à-dire à une température pouvant descendre jusqu'à environ -20°C.

30 RESUME DE L'INVENTION

L'invention a donc pour objet une composition d'électrolyte comprenant :

- au moins un sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré,
- le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI,
- du carbonate de vinylène,

- du sulfate d'éthylène,

- au moins un solvant organique choisi dans le groupe consistant en les carbonates cycliques ou linéaires, les esters cycliques ou linéaires, les éthers cycliques ou linéaires et un mélange de ceux-ci.

5 Cet électrolyte peut être utilisé dans un élément électrochimique de type lithium-ion. Il permet à celui-ci de fonctionner à haute température, par exemple d'au moins 80°C. Il permet également à celui-ci de fonctionner à basse température, par exemple d'environ -20°C.

10 Selon un mode de réalisation, le sel de lithium fluoré est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , l'hexafluoroarsénate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluoroantimonate de lithium LiSbF_6 et le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 .

Selon un mode de réalisation, les ions lithium issus du sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium représentent au moins 30 % de la quantité totale d'ions lithium présents dans la composition d'électrolyte.

15 Selon un mode de réalisation, les ions lithium issus du sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré représentent jusqu'à 70 % de la quantité totale d'ions lithium présents dans la composition d'électrolyte.

20 Selon un mode de réalisation, le pourcentage massique de carbonate de vinylène représente de 0,1 à 5 % en masse de la masse de l'ensemble constitué par ledit au moins un sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré, le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium et ledit au moins un solvant organique.

Selon un mode de réalisation, le pourcentage massique de sulfate d'éthylène représente de 0,1 à 5 % en masse de la masse de l'ensemble constitué par ledit au moins un sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré, le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI et ledit au moins un solvant organique.

25 Selon un mode de réalisation, le sulfate d'éthylène représente de 20 à 80 % en masse de la masse de l'ensemble constitué par le sulfate d'éthylène et le carbonate de vinylène et le carbonate de vinylène représente de 80 à 20 % en masse de la masse de l'ensemble constitué par le sulfate d'éthylène et le carbonate de vinylène.

30 Selon un mode de réalisation, ledit au moins un solvant organique est choisi dans le groupe consistant en les carbonates cycliques, les carbonates linéaires et les mélanges de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, les carbonates cycliques représentent de 10 à 40 % en masse de la masse dudit au moins un solvant organique et les carbonates linéaires représentent de 90 à 60 % de la masse dudit au moins un solvant organique.

Selon un mode de réalisation, les carbonates cycliques sont choisis parmi le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de propylène (PC).

Selon un mode de réalisation, les carbonates linéaires sont choisis parmi le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate de méthyle éthyle (EMC).

5 L'invention a également pour objet un élément électrochimique lithium-ion comprenant :

- au moins une électrode négative ;
- au moins une électrode positive ;
- la composition d'électrolyte telle que définie ci-avant.

10 Selon un mode de réalisation, l'électrode négative comprend une matière active à base de carbone, de préférence du graphite.

Selon un mode de réalisation, la matière active positive comprend un ou plusieurs des composés i) à v) :

- composé **i)** de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$, où M' et M'' sont différents l'un de l'autre et sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;

- composé **ii)** de formule $\text{Li}_x\text{M}_{2-x-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''\text{M}'''\text{O}_2$, où M, M', M'' et M''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, à la condition que M ou M' ou M'' ou M''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, or Fe ;

M, M', M'' et M''' étant différents les uns des autres; avec $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2,2$;

- composé **iii)** de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$, où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo;

M' et M'' étant différents l'un de l'autre, et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;

- composé **iv)** de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$, où M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$;

- composé **v)** de formule $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$; $(1-x)\text{LiMO}_2$ où M est choisi parmi Ni, Co et Mn et $x \leq 1$.

30 Selon un mode de réalisation, la matière active positive comprend le composé **i)** avec $x=1$; M' représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Fe, Ni, Co, Mg et Zn; $0 < y < 0,5$ et $z=0$.

Selon un mode de réalisation, la matière active positive comprend le composé **ii)** et

M est Ni ;

M' est Mn ;

M'' est Co et

M''' est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb

5 et Mo ;

avec $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 < y \leq 0,5$; $0 < z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2,2$.

Selon un mode de réalisation, la matière active positive comprend le composé **ii)** et M est Ni ; M' est Co ; M'' est Al ; $1 \leq x \leq 1,15$; $y > 0$; $z > 0$; $w = 0$.

10 L'invention a également pour objet l'utilisation de l'élément électrochimique tel que décrit ci-avant, en stockage, en charge ou en décharge à une température au moins égale à 80°C.

Enfin, l'invention a pour objet l'utilisation de l'élément électrochimique tel que décrit ci-avant, en stockage, en charge ou en décharge à une température inférieure ou égale à -20°C.

DESCRIPTION DES FIGURES

15 La figure 1 représente un diagramme d'impédance réalisé à -40°C sur l'élément A de référence et l'élément B selon l'invention.

La figure 2 représente la variation de la viscosité de la composition d'électrolyte A de référence et de celle de la composition d'électrolyte B selon l'invention, en fonction de la température allant de -20°C à 60°C.

20 La figure 3 représente en haut le spectre de chromatographie en phase gazeuse de la composition d'électrolyte A de référence après que celle-ci ait été stockée pendant 15 jours à 85°C. Le spectre du bas est celui de la composition d'électrolyte B selon l'invention après que celle-ci ait été stockée dans les mêmes conditions.

25 La figure 4 représente la variation de la capacité de l'élément A et celle de l'élément B au cours d'un cyclage à 85°C.

La figure 5 représente la variation de la capacité de l'élément A et celle de l'élément B au cours d'un cyclage aux températures de 20°C, 0°C, -20°C, 25°C et 85°C.

La figure 6 représente la variation de la capacité des éléments C, D et E, au cours d'un cyclage à 25°C et à 60°C.

30 La figure 7 représente la variation de la capacité des éléments C, F et G, au cours d'un cyclage à 25°C et à 60°C.

La figure 8 représente en haut le spectre de chromatographie en phase gazeuse de la composition d'électrolyte D à la fin du cyclage à 60°C de l'élément la contenant. Le spectre du

bas est celui de la composition d'électrolyte E à la fin du cyclage à 60°C de l'élément la contenant.

La figure 9 représente en haut le spectre de chromatographie en phase gazeuse de la composition d'électrolyte F à la fin du cyclage à 60°C de l'élément la contenant. Le spectre du
5 bas est celui de la composition d'électrolyte G à la fin du cyclage à 60°C de l'élément la contenant.

La figure 10 représente la variation de la capacité des éléments H, I, J, K et L au cours d'un cyclage à 85°C.

La figure 11 représente la variation de la capacité des éléments M, N, O, P et Q au cours
10 d'un cyclage à 85°C.

La figure 12 représente la variation de la capacité des éléments H, I, J, K et L au cours d'un cyclage aux températures de 20°C, 0°C, -20°C, 25°C et 85°C.

La figure 13 représente la variation de la capacité des éléments M, N, O, P et Q au cours
15 d'un cyclage aux températures de 20°C, 0°C, -20°C, 25°C et 85°C.

EXPOSE DE MODES DE REALISATION

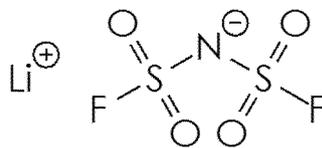
La composition d'électrolyte selon l'invention ainsi que les différents constituants d'un élément électrochimique comprenant la composition d'électrolyte selon l'invention vont être décrits dans ce qui suit.

20

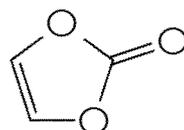
Composition d'électrolyte :

La composition d'électrolyte comprend au moins un solvant organique dans lequel sont dissous les composés suivants :

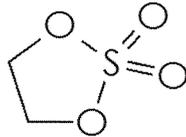
- au moins un sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré,
- 25 - le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI de formule :



- du carbonate de vinylène de formule :



- du sulfate d'éthylène de formule :



Ledit au moins un solvant organique est choisi dans le groupe consistant en les carbonates cycliques ou linéaires, les esters cycliques ou linéaires, les éthers cycliques ou linéaires ou un mélange de ceux-ci.

5 Des exemples de carbonates cycliques sont le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC) et le carbonate de butylène (BC). Le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de propylène (PC) sont particulièrement préférés. La composition d'électrolyte peut être exempte de carbonates cycliques autres que EC et PC.

10 Des exemples de carbonates linéaires sont le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de méthyle éthyle (EMC) et le carbonate de méthyle propyle (PMC). Le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate de méthyle éthyle (EMC) sont particulièrement préférés. La composition d'électrolyte peut être exempte de carbonates linéaires autres que DMC et EMC.

15 Le ou les carbonates cycliques ou linéaires ainsi que le ou les esters cycliques ou linéaires peuvent être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes, tel que le fluor.

Des exemples d'esters linéaires sont l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, le butyrate d'éthyle, le butyrate de méthyle, le butyrate de propyle, le propionate d'éthyle, le propionate de méthyle et le propionate de propyle.

20 Des exemples d'esters cycliques sont la gamma-butyrolactone et la gamma-valérolactone.

Des exemples d'éthers linéaires sont le diméthoxyéthane et l'éther de propyle éthyle.

Un exemple d'éther cyclique est le tétrahydrofurane.

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend un ou plusieurs carbonates cycliques, un ou plusieurs éthers cycliques et un ou plusieurs éthers linéaires.

25 Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend un ou plusieurs carbonates cycliques, un ou plusieurs carbonates linéaires et au moins un ester linéaire.

30 Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend un ou plusieurs carbonates cycliques, un ou plusieurs carbonates linéaires et ne comprend pas d'ester linéaire. De préférence, la composition d'électrolyte ne comprend pas d'autres composés solvants que le ou les carbonates cycliques ou linéaires. Dans le cas où les composés solvants sont un mélange de carbonates cycliques et linéaires, le ou les carbonates cycliques peuvent représenter jusqu'à 50 % en masse de la somme des masses des carbonates et le ou les carbonates linéaires

peuvent représenter au moins 50 % en masse de la somme des masses des carbonates. De préférence, le ou les carbonates cycliques représentent de 10 à 40 % en masse de la masse des carbonates et le ou les carbonates linéaires représentent de 90 à 60 % de la masse des carbonates. Un mélange de solvants organiques préférés est le mélange de EC, PC, EMC et DMC. EC peut représenter de 5 à 15 % en masse de la masse du mélange de solvants organiques. PC peut représenter de 15 à 25 % en masse de la masse du mélange de solvants organiques. EMC peut représenter de 20 à 30 % en masse de la masse du mélange de solvants organiques. DMC peut représenter de 40 à 50 % en masse de la masse du mélange de solvants organiques.

10 Pour préparer la composition d'électrolyte, on dissout dans un premier temps au moins un sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré et le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI dans ledit au moins un solvant organique. La nature du sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré n'est pas particulièrement limitée. On peut citer l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , l'hexafluoroarsénate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluoroantimonate de lithium LiSbF_6 et le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 . On choisira de préférence l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 . D'autres sels de lithium en plus du ou des sels de lithium tétrafluoré ou hexafluoré et du sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI peuvent également être dissous dans ledit au moins un solvant organique. De préférence, la composition d'électrolyte ne contient pas d'autres sels de lithium que le ou les sels de lithium tétrafluoré ou hexafluoré et le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI. De préférence encore, les seuls sels de lithium dans la composition d'électrolyte sont LiPF_6 et LiFSI.

La concentration totale en ion lithium dans la composition d'électrolyte est généralement comprise entre 0,1 et 3 mol.L⁻¹, de préférence entre 0,5 et 1,5 mol.L⁻¹, de préférence encore environ 1 mol.L⁻¹.

25 Les ions lithium issus du sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré représentent généralement jusqu'à 70 % de la quantité totale d'ions lithium présents dans la composition d'électrolyte. Ils peuvent encore représenter de 1 à 70 % de la quantité totale d'ions lithium présents dans la composition d'électrolyte. Ils peuvent encore représenter de 10 à 70 % de la quantité totale d'ions lithium présents dans la composition d'électrolyte.

30 Les ions lithium issus du sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium représentent généralement au moins 30 % de la quantité totale d'ions lithium présents dans la composition d'électrolyte. Ils peuvent encore représenter de 30 à 99 % de la quantité totale d'ions lithium présents dans la composition d'électrolyte. Ils peuvent encore représenter de 30 à 90 % de la quantité totale d'ions lithium présents dans la composition d'électrolyte.

Dans un deuxième temps, on ajoute au mélange contenant ledit au moins un solvant organique et les sels de lithium, du carbonate de vinylène et du sulfate d'éthylène. Ces composés agissent comme additif contribuant à la stabilisation de la couche de passivation qui se forme à la surface de l'électrode négative de l'élément électrochimique lors des premiers cycles de charge/décharge de l'élément. Des additifs autres que le carbonate de vinylène et le sulfate d'éthylène peuvent aussi être ajoutés au mélange.

Dans un mode de réalisation préféré, la composition d'électrolyte ne contient pas d'autres additifs que le carbonate de vinylène et le sulfate d'éthylène. La quantité d'additif introduite dans le mélange est mesurée en masse par rapport à la masse de l'ensemble constitué par le ou les sel(s) de lithium tétrafluoré(s) ou hexafluoré(s), le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI et ledit au moins un solvant organique.

Selon un mode de réalisation, le pourcentage massique de carbonate de vinylène représente de 0,1 à 5 %, de préférence de 0,5 à 3 %, de préférence encore de 1 à 2 % en masse de la masse de l'ensemble constitué par le ou les sel(s) de lithium tétrafluoré(s) ou hexafluoré(s), le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium et ledit au moins un solvant organique.

Selon un mode de réalisation, le pourcentage massique de sulfate d'éthylène représente de 0,1 à 5 %, de préférence de 0,5 à 2 %, de préférence encore de 1 à 2 % en masse de la masse de l'ensemble constitué par le ou les sel(s) de lithium tétrafluoré(s) ou hexafluoré(s), le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium et ledit au moins un solvant organique.

Le sulfate d'éthylène peut représenter de 20 à 80 % ou de 30 à 50 % en masse de la masse de l'ensemble constitué par le sulfate d'éthylène et le carbonate de vinylène. Le carbonate de vinylène peut représenter de 80 à 20 % ou de 50 à 30 % en masse de la masse de l'ensemble constitué par le sulfate d'éthylène et le carbonate de vinylène.

Matière active négative :

La matière active de l'électrode négative (anode) de l'élément électrochimique est de préférence un matériau carboné pouvant être choisi parmi le graphite, le coke, le noir de carbone et le carbone vitreux.

Dans un autre mode de réalisation préféré, la matière active de l'électrode négative contient un composé à base de silicium.

Matière active positive :

La matière active positive de l'électrode positive (cathode) de l'élément électrochimique n'est pas particulièrement limitée. Elle peut être choisie dans le groupe consistant en :

- un composé **i)** de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), où M' et M'' sont différents l'un de l'autre et sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;

5 - un composé **ii)** de formule $\text{Li}_x\text{M}_{2-x-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''\text{M}''''_w\text{O}_2$ (LMO2), où M, M', M'' et M''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W et Mo, à la condition que M ou M' ou M'' ou M''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, or Fe ; M, M', M'' et M''' étant différents les uns des autres ; avec $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2,2$;

10 - un composé **iii)** de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO), où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ;

M' et M'' étant différents l'un de l'autre, et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;

15 - un composé **iv)** de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$, où M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$;

- un composé **v)** de formule $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$; $(1-x)\text{LiMO}_2$ où M est choisi parmi Ni, Co et Mn et $x \leq 1$,
ou un mélange des composés **i)** à **v)**.

20 Un exemple de composé **i)** est $\text{LiMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$. Un exemple préféré est LiMnPO_4 .

25 Le composé **ii)** peut avoir pour formule $\text{Li}_x\text{M}_{2-x-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''\text{M}''''_w\text{O}_2$, où $1 \leq x \leq 1,15$; M désigne Ni ; M' désigne Mn ; M'' désigne Co et M''' est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo ou un mélange de ceux-ci ; $2-x-y-z-w > 0$; $y > 0$; $z > 0$; $w \geq 0$.

Le composé **ii)** peut avoir pour formule $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

30 Le composé **ii)** peut aussi avoir pour formule $\text{Li}_x\text{M}_{2-x-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''\text{M}''''_w\text{O}_2$, où $1 \leq x \leq 1,15$; M désigne Ni ; M' désigne Co ; M'' désigne Al et M''' est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo ou un mélange de ceux-ci ; $2-x-y-z-w > 0$; $y > 0$; $z > 0$; $w \geq 0$. De préférence, $x=1$; $0,6 \leq 2-x-y-z \leq 0,85$; $0,10 \leq y \leq 0,25$; $0,05 \leq z \leq 0,15$ et $w=0$.

Le composé **ii)** peut aussi être choisi parmi LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiMnO_2 , Ni, Co et Mn pouvant être substitués par l'un ou par plusieurs des éléments choisis dans le groupe comprenant Mg, Mn (sauf pour LiMnO_2), Al, B, Ti, V, Si, Cr, Fe, Cu, Zn, Zr.

5 Un exemple de composé **iii)** est LiMn_2O_4 .

Un exemple de composé **iv)** est LiFePO_4 .

Un exemple de composé **v)** est Li_2MnO_3 .

10

La matière active positive peut être recouverte au moins partiellement par une couche de carbone.

Liant des électrodes positives et négatives :

15 Les matières actives positive et négative de l'élément électrochimique lithium-ion sont généralement mélangées à un ou plusieurs liant(s), dont la fonction est de lier les particules de matière active entre elles ainsi que de les lier au collecteur de courant sur lequel elles sont déposées.

20 Le liant peut être choisi parmi la carboxyméthylcellulose (CMC), un copolymère de butadiène – styrène (SBR), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyamideimide (PAI), le polyimide (PI), le caoutchouc styrène-butadiène (SBR), l'alcool polyvinylique, le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et un mélange de ceux-ci. Ces liants peuvent typiquement être utilisés dans l'électrode positive et/ou l'électrode négative.

25 Collecteur de courant des électrodes positives et/ou négatives :

Le collecteur de courant des électrodes positives et négatives se présente sous la forme d'un feuillard métallique plein ou perforé. Le feuillard peut être fabriqué à partir de différents matériaux. On peut citer le cuivre ou les alliages de cuivre, l'aluminium ou les alliages d'aluminium, le nickel ou les alliages de nickel, l'acier et l'inox.

30 Le collecteur de courant de l'électrode positive est généralement un feuillard en aluminium ou un alliage comprenant majoritairement de l'aluminium. Le collecteur de courant de l'électrode négative est généralement un feuillard en cuivre ou un alliage comprenant majoritairement du cuivre. L'épaisseur du feuillard de l'électrode positive peut être différente

de celle du feuillard de l'électrode négative. Le feuillard de l'électrode positive ou négative a une épaisseur généralement comprise entre 6 et 30 μm .

Selon un mode de réalisation préféré, le collecteur en aluminium de l'électrode positive est recouvert d'un revêtement conducteur, comme par exemple le noir de carbone, le graphite.

5

Fabrication de l'électrode négative :

On mélange la matière active négative avec un ou plusieurs liants cités ci-avant et éventuellement un composé bon conducteur électronique, tel que le noir de carbone. On obtient une encre que l'on dépose sur l'une ou les deux faces du collecteur de courant. Le collecteur de
10 courant enduit d'encre est laminé afin d'ajuster son épaisseur. Une électrode négative est ainsi obtenue.

La composition de l'encre déposée sur l'électrode négative peut être la suivante :

- de 75 à 96 % de matière active négative, de préférence de 80 à 85 % ;
- de 2 à 15 % de liant(s), de préférence 5 % ;
- 15 - de 2 à 10 % de composé conducteur électronique, de préférence 7,5 %.

Fabrication de l'électrode positive :

On pratique de la même manière que pour obtenir l'électrode négative mais en partant de matière active positive.

20 La composition de l'encre déposée sur l'électrode positive peut être la suivante :

- de 75 à 96 % de matière active négative, de préférence de 80 à 90 % ;
- de 2 à 15 % de liant(s), de préférence 10 % ;
- de 2 à 10 % de carbone, de préférence 10 %.

25 Séparateur :

Le matériau du séparateur peut être choisi parmi les matériaux suivants : une polyoléfine, par exemple le polypropylène, le polyéthylène, un polyester, des fibres de verre liées entre elles par un polymère, le polyimide, le polyamide, le polyaramide, le polyamideimide et la cellulose. Le polyester peut être choisi parmi le téréphtalate de
30 polyéthylène (PET) et le téréphtalate de polybutylène (PBT). Avantagusement, le polyester ou le polypropylène ou le polyéthylène contient ou est revêtu d'un matériau choisi dans le groupe consistant en un oxyde métallique, un carbure, un nitrure, un borure, un siliciure et un sulfure. Ce matériau peut être SiO_2 ou Al_2O_3 .

Préparation du faisceau électrochimique :

On forme un faisceau électrochimique en intercalant un séparateur entre au moins une électrode positive et au moins électrode positive. On insère le faisceau électrochimique dans le conteneur de l'élément. Le conteneur de l'élément peut être de format parallélépipédique ou cylindrique. Dans ce dernier cas, le faisceau électrochimique est spiralé pour former un montage cylindrique des électrodes.

Remplissage du conteneur :

On remplit le conteneur muni du faisceau électrochimique de la composition d'électrolyte telle que décrite ci-avant.

Un élément selon l'invention comprend typiquement l'association des constituants suivants :

- a) au moins une électrode positive dont la matière active est un oxyde lithié de métaux de transition comprenant nickel, manganèse et cobalt ;
- b) au moins une électrode négative dont la matière active est du graphite ;
- c) une composition d'électrolyte telle que décrite ci-avant ;
- d) un séparateur en polypropylène.

La demanderesse a constaté que l'association des deux sels de lithium, c'est-à-dire le sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré et le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI avec les deux additifs, c'est-à-dire le carbonate de vinylène et le sulfate d'éthylène, procurait les avantages suivants :

- L'impédance de l'élément électrochimique est réduite.
- L'élément électrochimique peut fonctionner sur une large plage de température, c'est-à-dire allant de -10°C , voire de -20°C , jusqu'à une température pouvant aller jusqu'à 80°C , voire 100°C .
- L'élément électrochimique peut être soumis à un cyclage comportant des variations importantes de la température ambiante.
- L'élément électrochimique perd moins rapidement de sa capacité lorsqu'il est utilisé dans des conditions de cyclage. L'invention permet donc de prolonger la durée de vie d'un élément fonctionnant des conditions de cyclage, qu'il s'agisse d'un cyclage à basse ou à haute température.

- La formation de gaz dans le cas d'éléments comportant une anode à base de graphite est réduite.

- Le taux d'autodécharge de l'élément est réduit.

- La viscosité de la composition d'électrolyte est réduite.

5

EXEMPLES

Des éléments électrochimiques lithium-ion ont été fabriqués. Ils comprennent une électrode négative dont la matière active est du graphite et une électrode positive dont la matière active a pour formule $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Le séparateur est en polypropylène. Les conteneurs des éléments ont été remplis d'un électrolyte dont la composition est référencée de A à Q. Le tableau 1 ci-dessous indique les différentes compositions d'électrolyte A à Q. Par commodité, les éléments électrochimiques seront désignés dans ce qui suit par référence à la composition d'électrolyte qu'ils contiennent.

10

Composition d'électrolyte	Solvant organique **	LiPF ₆ (mol.L ⁻¹)	LiFSI (mol.L ⁻¹)	VC (%)***	ESA (%)***
A*	EC:PC:EMC:DMC 10:20:25:45	1,0	-	3	-
B	EC:PC:EMC:DMC 10:20:25:45	0,1	0,9	2	1
C*	EMC	1,0	-	-	-
D*	EMC	1,0	-	5	-
E*	EMC	1,0	-	-	5
F*	EMC	1,0	-	2	-
G*	EMC	1,0	-	2	2
H*	EC:PC:EMC:DMC 10:20:25:45	1	-	1	-
I*	EC:PC:EMC:DMC 10:20:25:45	0,7	0,3	1	-
J*	EC:PC:EMC:DMC 10:20:25:45	0,5	0,5	1	-
K*	EC:PC:EMC:DMC 10:20:25:45	0,3	0,7	1	-
L*	EC:PC:EMC:DMC 10:20:25:45	0,1	0,9	1	-
M*	EC:PC:EMC:DMC 10:20:25:45	1	-	1	1
N	EC:PC:EMC:DMC 10:20:25:45	0,7	0,3	1	1
O	EC:PC:EMC:DMC 10:20:25:45	0,5	0,5	1	1
P	EC:PC:EMC:DMC 10:20:25:45	0,3	0,7	1	1
Q	EC:PC:EMC:DMC 10:20:25:45	0,1	0,9	1	1

* Composition d'électrolyte ne faisant pas partie de l'invention

** Ratios massiques

*** Pourcentage en masse exprimé par rapport à la somme des masses de solvants organiques, de LiPF₆ et de LiFSI si présent

a) Effet de l'association LiFSI, carbonate de vinylène et sulfate d'éthylène sur une composition de référence comprenant LiPF₆ et du carbonate de vinylène comme seul additif :

L'élément A comprend un électrolyte de référence comprenant LiPF₆ à la concentration de 1 mol.L⁻¹ et 3 % en masse de carbonate de vinylène. L'élément B comprend un électrolyte selon l'invention qui diffère de celui de l'élément A en ce qu'une partie de LiPF₆ a été substituée par LiFSI et en ce qu'une partie du carbonate de vinylène a été substituée par du sulfate d'éthylène. 90 % de la quantité molaire de sel LiPF₆ a été substituée par LiFSI et un tiers de la masse de carbonate de vinylène a été substitué par du sulfate d'éthylène.

Les éléments A et B ont subi un cycle de formation électrochimique à 60°C comprenant une charge au régime de C/10, suivie d'une décharge au régime de C/10, C étant la capacité nominale des éléments. Les spectres d'impédance électrochimique des éléments A et B en circuit ouvert ont ensuite été tracés dans une plage de fréquences allant de 1 kHz à 10 mHz à une température de -40°C. La figure 1 représente les spectres d'impédance obtenus. On constate que pour une fréquence inférieure à environ 0,01 Hz, l'impédance de l'élément B est inférieure à celle de l'élément A, ce qui est bénéfique pour la durée de vie de l'élément.

La viscosité des compositions d'électrolyte A et B a été mesurée pour une température allant de -20°C à 60°C. La variation de la viscosité en fonction de la température est représentée à la figure 2. Cette figure montre que la viscosité de la composition d'électrolyte B est inférieure à celle de la composition d'électrolyte A. Cette réduction de viscosité présente l'avantage de réduire de manière significative le temps de remplissage d'un élément.

Les compositions d'électrolyte A et B ont été stockées à une température de 85°C pendant deux semaines. A l'issue de cette période de stockage, elles ont été analysées par chromatographie en phase gazeuse. Les spectres obtenus sont représentés figure 3. Le spectre du haut est celui de la composition A, celui du bas est celui de la composition B. Le spectre obtenu sur la composition A fait apparaître les pics correspondant à DMC, EMC, VC, PC et EC aux temps de rétention respectifs de 11, 14, 32, 41 et 44 min. Il fait également apparaître deux pics de forte intensité aux temps de rétention de 39 et 42 min, ainsi que des pics de faible intensité aux temps de rétention de 18 et 29 min. Les pics situés aux temps de rétention 18, 29, 39 et 42 minutes sont attribués à des produits formés par la décomposition de l'électrolyte durant la période de stockage à 85°C. Par comparaison, le spectre de la composition B ne fait apparaître aucun des pics situés aux temps de rétention de 18, 29, 39 et 42 minutes. Ceci indique que la composition d'électrolyte B se décompose moins rapidement que la composition A.

Les éléments A et B ont été soumis à un cyclage à une température de 85°C. Chaque cycle comporte une phase de charge au régime de C/3 suivie d'une phase de décharge au régime

de C/3 jusqu'à une profondeur de décharge de 100 %. La capacité déchargée par les éléments est mesurée au cours du cyclage. Sa variation est représentée à la figure 4. Cette figure montre qu'au cycle n°50, la perte de capacité de l'élément A est de 10 % alors qu'elle n'est que de 5 % pour l'élément B. Au cycle n°90, l'élément A a perdu 20 % de sa capacité initiale. Il a donc atteint le critère de fin de vie après 90 cycles. En comparaison, au même numéro de cycle, l'élément B n'a perdu que 8 % de sa capacité initiale. L'élément B présente une perte réduite de capacité car après 235 cycles, celle-ci reste inférieure à 20 %.

Les éléments A et B ont été ensuite soumis à un cyclage comportant des variations importantes de température. Les différentes caractéristiques du cyclage sont indiquées dans le Tableau 2 ci-après.

Nombre de cycles effectué	Température	Courant de charge ou de décharge
1	20°C	C/10
15	20°C	C/3
1	0°C	C/10
15	0°C	C/3
1	-20°C	C/10
30	-20°C	C/3
1	25°C	C/10
15	25°C	C/3
1	85°C	C/10
30	85°C	C/3

Tableau 2

La figure 5 représente la variation de la capacité déchargée des éléments A et B. Elle montre d'une part que quelle que soit la température de cyclage, la capacité déchargée par l'élément B est supérieure à celle de l'élément A. Elle montre d'autre part qu'à -20°C, l'élément B perd moins rapidement de sa capacité que l'élément A. En effet, la perte de capacité de l'élément B est de -2,5 mAh par cycle alors qu'elle est de -4,2 mAh par cycle pour l'élément A. La durée de vie de l'élément B est supérieure à celle de l'élément A. La perte de capacité de l'élément B à -20°C sur 200 cycles est donc de 0,5 Ah, ce qui représente une perte de 12 % de

sa capacité initiale, inférieure à la limite de 20 % fixée. L'objectif recherché par la présente invention est donc bien atteint.

En conclusion, les figures 1 à 5 illustrent le bénéfice apporté par l'association des deux sels de lithium, c'est-à-dire le sel de lithium hexafluoré et le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI avec les deux additifs, c'est-à-dire le carbonate de vinylène et le sulfate d'éthylène.

b) Effet synergétique de l'association entre le carbonate de vinylène et le sulfate d'éthylène

Les essais qui suivent démontrent l'existence d'une synergie entre le carbonate de vinylène et le sulfate d'éthylène. Des éléments comprenant les compositions d'électrolyte C, D, E, F et G décrites dans le tableau 1 ci-dessus ont été fabriqués. Ils ont subi un cyclage comprenant les phases suivantes :

- 1 cycle à une température de 60°C au régime de C/10 ;
- 1 cycle à une température de 25°C au régime de C/10 ;
- 15 cycles à une température de 25°C au régime de C/5 ;
- 1 cycle à une température de 60°C au régime de C/10 ;
- 15 cycles à une température de 60°C au régime de C/5.

La figure 6 représente la variation de la capacité déchargée des éléments C, D et E au cours du cyclage. La comparaison entre la courbe de l'élément D et celle de l'élément C montre que l'ajout de 5 % de carbonate de vinylène aide à ralentir la perte de capacité au cours du cyclage. En revanche, la comparaison entre la courbe de l'élément E et celle de l'élément C montre que l'ajout de 5 % de sulfate d'éthylène n'a quasiment aucun effet sur le ralentissement de la perte de capacité de l'élément.

La figure 7 représente la variation de la capacité déchargée des éléments C, F et G au cours du cyclage. La comparaison de la courbe de l'élément F avec celle de l'élément C montre que l'ajout de 2 % de carbonate de vinylène aide à ralentir la perte de capacité au cours du cyclage mais dans une moindre mesure que pour un ajout de 5 % de carbonate de vinylène (élément D). La Demanderesse a constaté de manière surprenante que lorsqu'on ajoute 2 % de sulfate d'éthylène à la composition de l'élément F contenant 2 % de carbonate de vinylène, on observe d'une part une hausse de la capacité déchargée et d'autre part un ralentissement de la perte de capacité de l'élément au cours du cyclage (élément G). Ce résultat est surprenant compte-tenu des résultats obtenus avec l'élément E qui montrent que l'ajout de 5 % de sulfate d'éthylène comme seul additif n'a quasiment aucun effet, ni sur la capacité déchargée, ni sur le

ralentissement de la perte de capacité de l'élément. De plus, on remarque que la capacité de l'élément G contenant l'association de 2 % carbonate de vinylène avec 2 % de sulfate d'éthylène présente une capacité déchargée supérieure à celle de l'élément D contenant 5 % de carbonate de vinylène. En effet, la capacité de l'élément G au 33^{ème} cycle est voisine de 4200 mAh alors que celle de l'élément D est bien inférieure à 4200 mAh. L'élément G présente donc une capacité plus élevée que l'élément D pour un pourcentage d'additif plus faible (4 % au lieu de 5 %).

La Demanderesse est d'avis que l'association du carbonate de vinylène avec du sulfate d'éthylène permet de stabiliser la couche de passivation à la surface de l'électrode négative. La couche de passivation forme un écran qui empêche l'électrolyte de venir au contact de l'électrode négative et de se décomposer. La couche de passivation étant rendue plus stable, elle protège davantage contre la décomposition de l'électrolyte.

Afin de vérifier cette hypothèse, la Demanderesse a comparé par chromatographie en phase gazeuse les compositions d'électrolyte des éléments D, E, F et G après que ceux-ci aient subi le cyclage des figures 6 et 7. Les spectres obtenus sont représentés aux figures 8 et 9.

Le spectre du bas de la figure 8 est celui de l'élément E dont la composition d'électrolyte comprend 5 % de sulfate d'éthylène comme seul additif. Il montre trois pics attribuables à DMC, EMC, et DEC. Ceci indique qu'au cours du cyclage, EMC qui était le seul solvant organique de la composition d'électrolyte s'est décomposé en DMC et DEC. Les quantités de DMC et de DEC sont semblables à celles obtenues pour une composition d'électrolyte comprenant EMC et LiPF₆, sans additif (élément C). La présence de sulfate d'éthylène seul ne permet pas d'obtenir une couche de passivation stable.

A titre de comparaison, le spectre du haut de la figure 8 est celui de l'élément D contenant 5 % de carbonate de vinylène comme additif. Ce spectre montre que les pics attribués à DMC et DEC ont quasiment disparu, ce qui indique que l'ajout de 5 % de carbonate de vinylène est suffisant pour stabiliser la couche de passivation et éviter la décomposition de EMC en DMC et DEC. 96,4 % de la quantité initiale de carbonate de vinylène a été consommée par la formation de la couche de passivation.

La comparaison des spectres de la figure 9 démontre l'effet procuré par la présence de sulfate d'éthylène en association avec le carbonate de vinylène dans l'électrolyte. Le spectre du haut de la figure 9 est celui de l'élément F comprenant 2 % de carbonate de vinylène. Il montre trois pics attribués à DMC, EMC et DEC. 100 % de la quantité initiale de carbonate de vinylène a été consommée par la formation de la couche de passivation. C'est pourquoi le pic du carbonate de vinylène n'apparaît pas sur le spectre.

Le spectre du bas de la figure 9 est celui de l'élément G comprenant 2 % de carbonate de vinylène et 2 % de sulfate d'éthylène. Il montre une diminution importante de l'intensité des pics attribués à DMC et DEC. Ceci indique donc une diminution de la quantité des produits de décomposition DMC et DEC et confirme que l'association de carbonate de vinylène et de sulfate d'éthylène permet de stabiliser la couche de passivation. Elle permet également de réduire la capacité irréversible de l'élément et d'augmenter le rendement coulombique. 100 % de la quantité initiale de carbonate de vinylène a été consommée par la formation de la couche de passivation.

10 c) Influence du taux de substitution de LiPF_6 par LiFSI :

Des compositions d'électrolyte présentant différents taux de substitution de LiPF_6 par LiFSI ont été préparées. Il s'agit des compositions H, I, J, K et L dans lesquelles le taux de substitution molaire de LiPF_6 par LiFSI est respectivement de 0 %, 30 %, 50 %, 70 % et 90 %. L'additif utilisé est le carbonate de vinylène en un pourcentage massique de 1 %.

15 Des éléments contenant les compositions d'électrolyte H à L ont été soumis à un test de cyclage à une température de 85°C. Les charges et décharges ont été effectuées au régime de C/3. La profondeur de décharge est de 100 %. La variation de la capacité déchargée est représentée à la figure 10. Celle-ci montre qu'une défaillance de l'élément H dont l'électrolyte ne contient pas LiFSI intervient dès le 30^{ème} cycle. Les courbes des éléments I à L montrent que la durée de vie de ces éléments est prolongée par rapport à celle de l'élément H, grâce à la substitution de LiPF_6 par LiFSI. L'amélioration la plus importante de la durée de vie est obtenue pour l'élément L dans lequel le taux de substitution molaire de LiPF_6 par LiFSI de 90 %. La durée de vie est améliorée d'un facteur d'environ 2,7 par rapport à l'élément H.

25 Des compositions d'électrolyte présentant différents taux de substitution de LiPF_6 par LiFSI ont été préparées. Il s'agit des compositions M, N, O, P et Q dans lesquelles le taux de substitution en mole de LiPF_6 par LiFSI est respectivement de 0 %, 30 %, 50 %, 70 % et 90 %. Les additifs utilisés dans ces compositions sont le carbonate de vinylène et le sulfate d'éthylène, en un pourcentage massique de 1 % chacun.

30 Des éléments contenant les compositions M à Q ont été soumis à un test de cyclage à une température de 85°C. Les charges et décharges ont été effectuées au régime de C/3. La profondeur de décharge est de 100 %. La variation de la capacité déchargée par les éléments est représentée à la figure 11. Celle-ci montre que l'association de sulfate d'éthylène avec le carbonate de vinylène en l'absence de LiFSI conduit à une faible durée de vie. En effet, une

défaillance de l'élément M dont l'électrolyte ne contient pas LiFSI intervient dès le 30^{ème} cycle. Les courbes des éléments N à Q montrent que la durée de vie de ces éléments est prolongée grâce à la substitution de LiPF₆ par LiFSI. L'amélioration la plus importante de la durée de vie est obtenue pour l'élément Q dont la composition présente un taux de substitution molaire de LiPF₆ par LiFSI de 90 %. La durée de vie est améliorée d'un facteur supérieur à 2,7 par rapport à l'élément M.

Ces résultats montrent que pour un taux de substitution donné de LiPF₆ par LiFSI, la durée de vie d'un élément est prolongée lorsque la composition d'électrolyte contient l'association de sulfate d'éthylène avec le carbonate de vinylène en comparaison avec une composition d'électrolyte ne contenant que du carbonate de vinylène comme seul additif.

Les éléments H à Q ont ensuite subi un cyclage dont les différentes phases sont indiquées dans le Tableau 3 ci-après :

Nombre de cycles effectué	Température	Courant de charge ou de décharge
1	20°C	C/10
15	20°C	C/3
1	0°C	C/10
15	0°C	C/3
1	-20°C	C/10
15	-20°C	C/3
1	25°C	C/10
15	25°C	C/3
1	85°C	C/10
15	85°C	C/3

15

Tableau 3

La figure 12 représente la variation de la capacité déchargée des éléments H à L au cours du cyclage. La figure 13 représente la variation de la capacité déchargée des éléments M à Q au cours du cyclage. Les éléments N à Q qui sont selon l'invention et qui contiennent comme additifs du carbonate de vinylène associé à du sulfate d'éthylène présentent une capacité déchargée supérieure à celle des éléments I à L qui ne contiennent que du carbonate de vinylène

20

comme seul additif. On peut constater également que le bénéfice de l'ajout de sulfate d'éthylène en mélange avec le carbonate de vinylène se manifeste surtout au cours d'une phase de cyclage à haute température, lorsque celle-ci succède à une phase de cyclage à basse température.

REVENDEICATIONS

1. Composition d'électrolyte comprenant :
 - 5 - au moins un sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré,
 - le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI,
 - du carbonate de vinylène,
 - du sulfate d'éthylène,
 - au moins un solvant organique choisi dans le groupe consistant en les carbonates cycliques ou
 - 10 linéaires, les esters cycliques ou linéaires, les éthers cycliques ou linéaires et un mélange de ceux-ci, la composition d'électrolyte ne contenant pas d'autres additifs que le carbonate de vinylène et le sulfate d'éthylène et ne contenant pas d'autres sels de lithium que le ou les sels de lithium tétrafluoré ou hexafluoré et le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI.
- 15 2. Composition d'électrolyte selon la revendication 1, dans laquelle le sel de lithium fluoré est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , l'hexafluoroarsénate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluoroantimonate de lithium LiSbF_6 et le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 .
- 20 3. Composition d'électrolyte selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle les ions lithium issus du sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium représentent au moins 30 % de la quantité totale d'ions lithium présents dans la composition d'électrolyte.
- 25 4. Composition d'électrolyte selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle les ions lithium issus du sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré représentent jusqu'à 70 % de la quantité totale d'ions lithium présents dans la composition d'électrolyte.
- 30 5. Composition d'électrolyte selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le pourcentage massique de carbonate de vinylène représente de 0,1 à 5 % en masse de la masse de l'ensemble constitué par ledit au moins un sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré, le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium et ledit au moins un solvant organique.
6. Composition d'électrolyte selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le pourcentage massique de sulfate d'éthylène représente de 0,1 à 5 % en masse de la masse de

l'ensemble constitué par ledit au moins un sel de lithium tétrafluoré ou hexafluoré, le sel de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI et ledit au moins un solvant organique.

- 5 7. Composition d'électrolyte selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle :
- le sulfate d'éthylène représente de 20 à 80 % en masse de la masse de l'ensemble constitué par le sulfate d'éthylène et le carbonate de vinylène et
 - le carbonate de vinylène représente de 80 à 20 % en masse de la masse de l'ensemble constitué par le sulfate d'éthylène et le carbonate de vinylène.
- 10
8. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle ledit au moins un solvant organique est choisi dans le groupe consistant en les carbonates cycliques, les carbonates linéaires et les mélanges de ceux-ci.
- 15 9. Composition selon la revendication 8, dans laquelle les carbonates cycliques représentent de 10 à 40 % en masse de la masse dudit au moins un solvant organique et les carbonates linéaires représentent de 90 à 60 % de la masse dudit au moins un solvant organique.
- 20 10. Composition selon la revendication 8 ou 9, dans laquelle les carbonates cycliques sont choisis parmi le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de propylène (PC).
11. Composition selon l'une des revendications 8 à 10, dans laquelle les carbonates linéaires sont choisis parmi le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate de méthyle éthyle (EMC).
- 25 12. Élément électrochimique lithium-ion comprenant :
- au moins une électrode négative ;
 - au moins une électrode positive ;
 - la composition d'électrolyte selon l'une des revendications précédentes.
- 30 13. Élément électrochimique selon la revendication 14, dans lequel l'électrode négative comprend une matière active à base de carbone, de préférence du graphite.
14. Élément électrochimique selon la revendication 14 ou 15, dans lequel la matière active positive comprend un ou plusieurs des composés i) à v) :

- composé **i)** de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$, où M' et M'' sont différents l'un de l'autre et sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;
- 5 - composé **ii)** de formule $\text{Li}_x\text{M}_{2-x-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''_w\text{O}_2$, où M , M' , M'' et M''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, à la condition que M ou M' ou M'' ou M''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, or Fe ;
 M , M' , M'' et M''' étant différents les uns des autres; avec $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2,2$;
- 10 - composé **iii)** de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$, où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo;
 M' et M'' étant différents l'un de l'autre, et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;
- composé **iv)** de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$, où M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; et $0,8 \leq x \leq 1,2$;
- 15 $0 \leq y \leq 0,6$;
- composé **v)** de formule $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$; $(1-x)\text{LiMO}_2$ où M est choisi parmi Ni, Co et Mn et $x \leq 1$.

15. Élément électrochimique selon la revendication 14, dans lequel la matière active positive comprend le composé **i)** avec $x=1$; M' représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué par Fe, Ni, Co, Mg et Zn; $0 < y < 0,5$ et $z=0$.

16. Élément électrochimique selon la revendication 14, dans lequel la matière active positive comprend le composé **ii)** et

25 M est Ni ;

M' est Mn ;

M'' est Co et

M''' est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ;

30 avec $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 < y \leq 0,5$; $0 < z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2,2$.

17. Élément électrochimique selon la revendication 14, dans lequel la matière active positive comprend le composé **ii)** et M est Ni ; M' est Co ; M'' est Al ; $1 \leq x \leq 1,15$; $y > 0$; $z > 0$; $w=0$.

18. Utilisation de l'élément électrochimique selon l'une des revendications 12 à 17, en stockage, en charge ou en décharge à une température au moins égale à 80°C.
- 5 19. Utilisation de l'élément électrochimique selon l'une des revendications 12 à 17, en stockage, en charge ou en décharge à une température inférieure ou égale à -20°C.

Fig.1

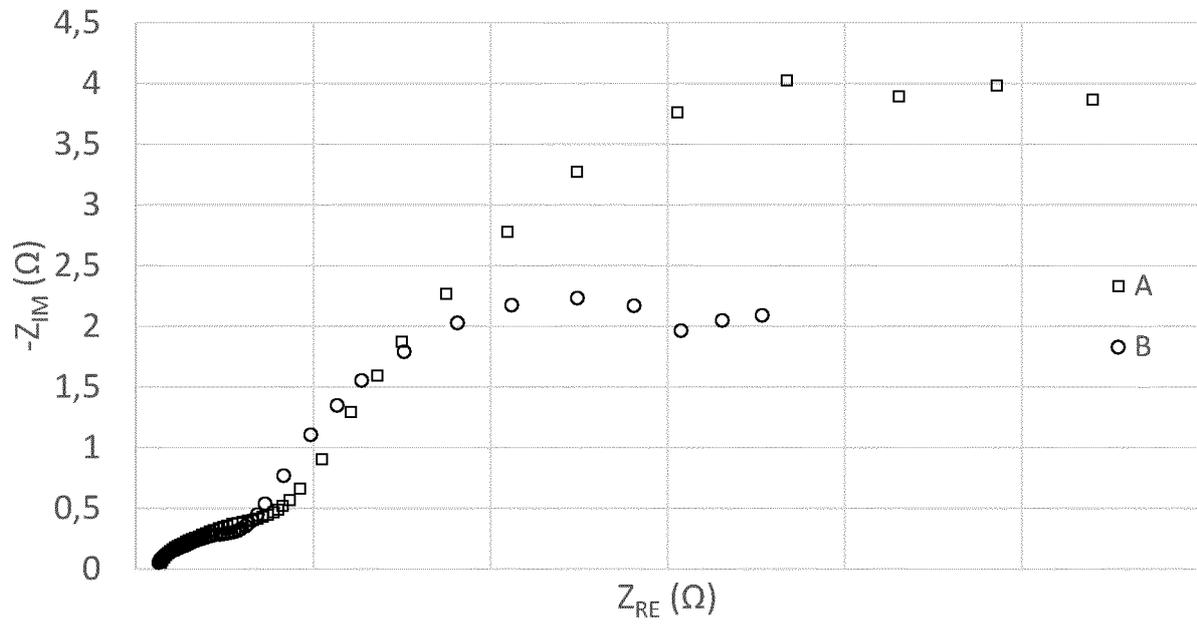


Fig.2

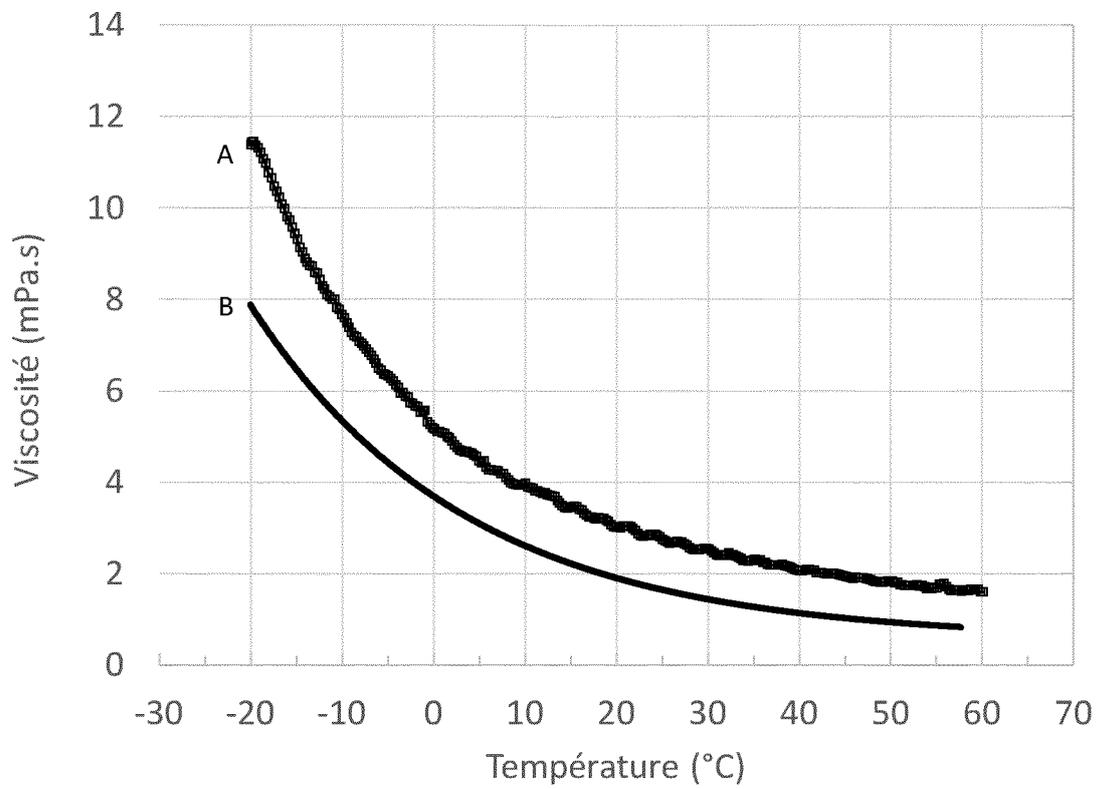
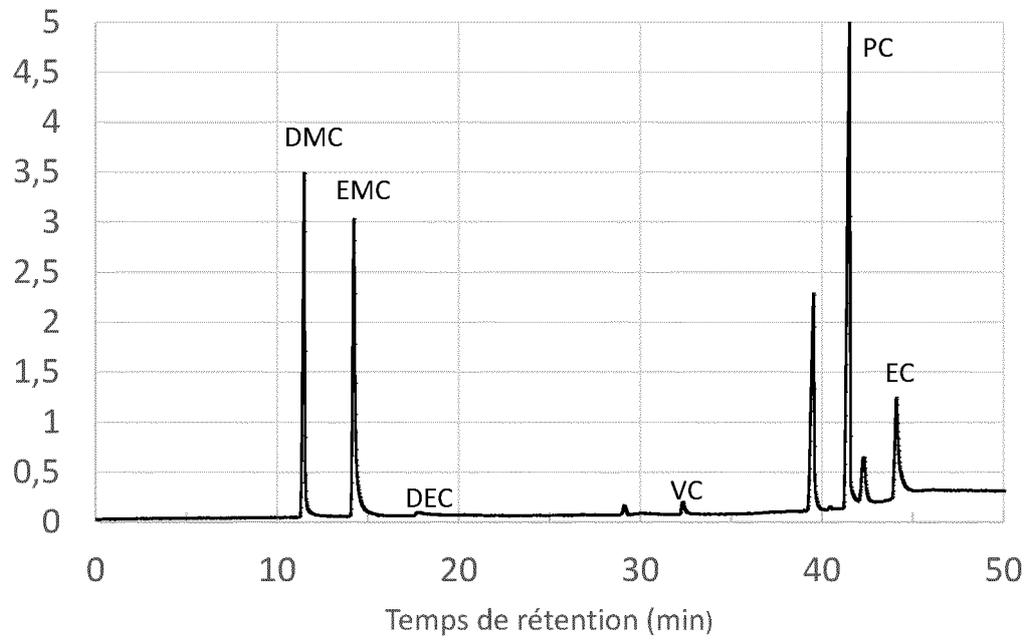
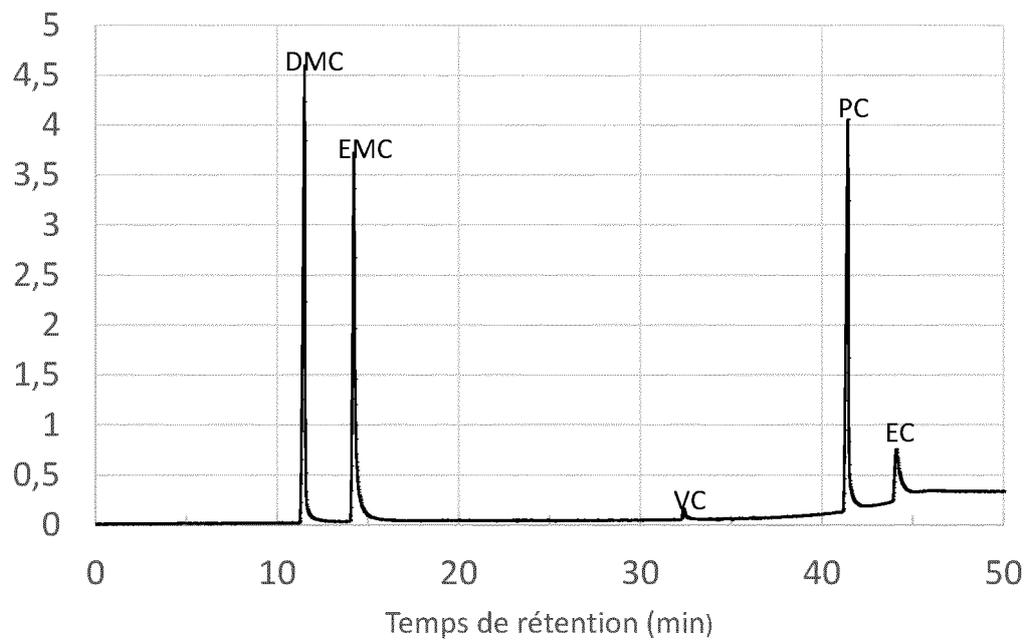


Fig.3



A



B

Fig.4

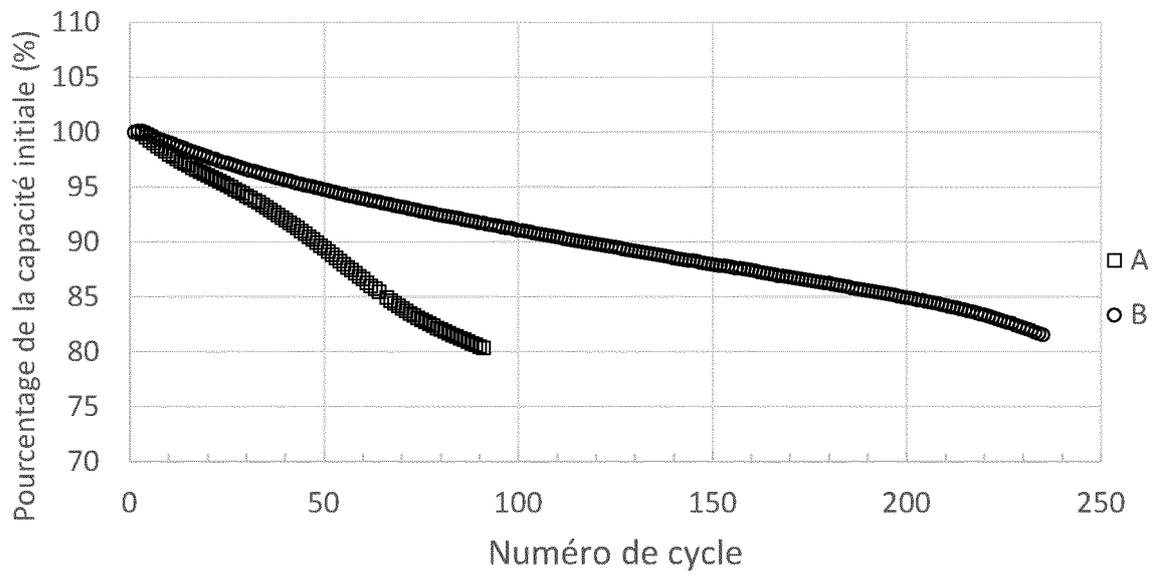


Fig.5

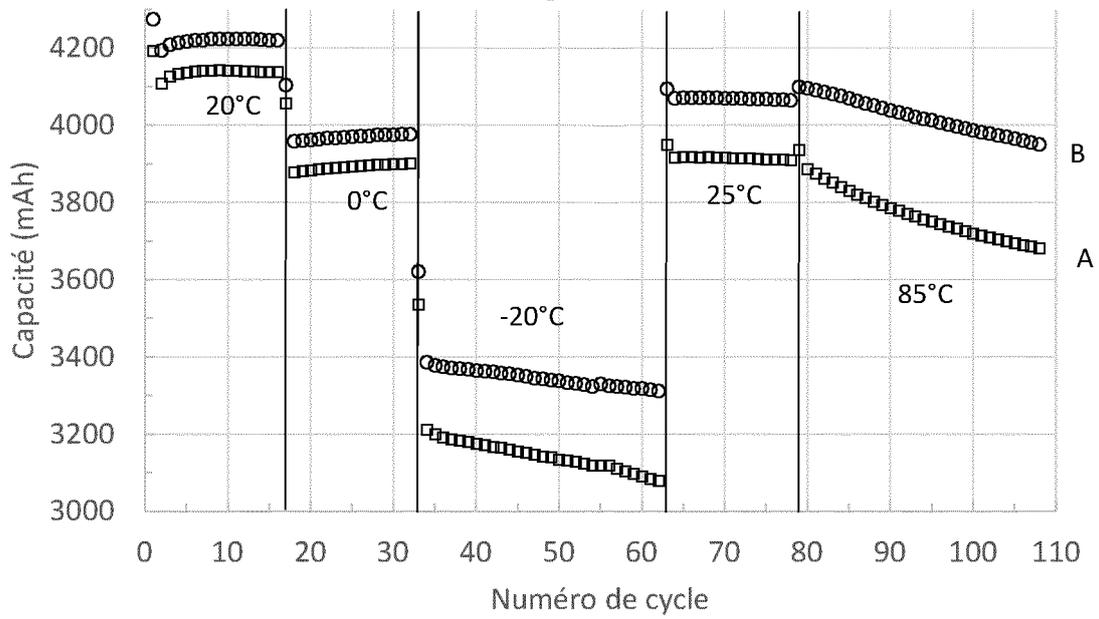


Fig.6

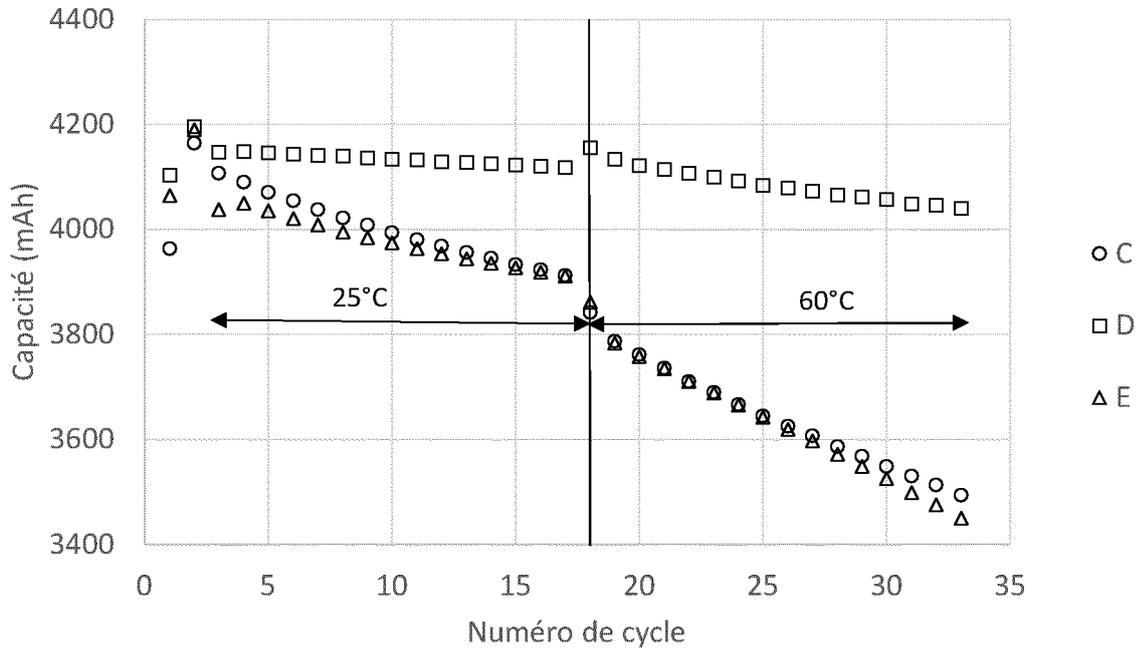


Fig.7

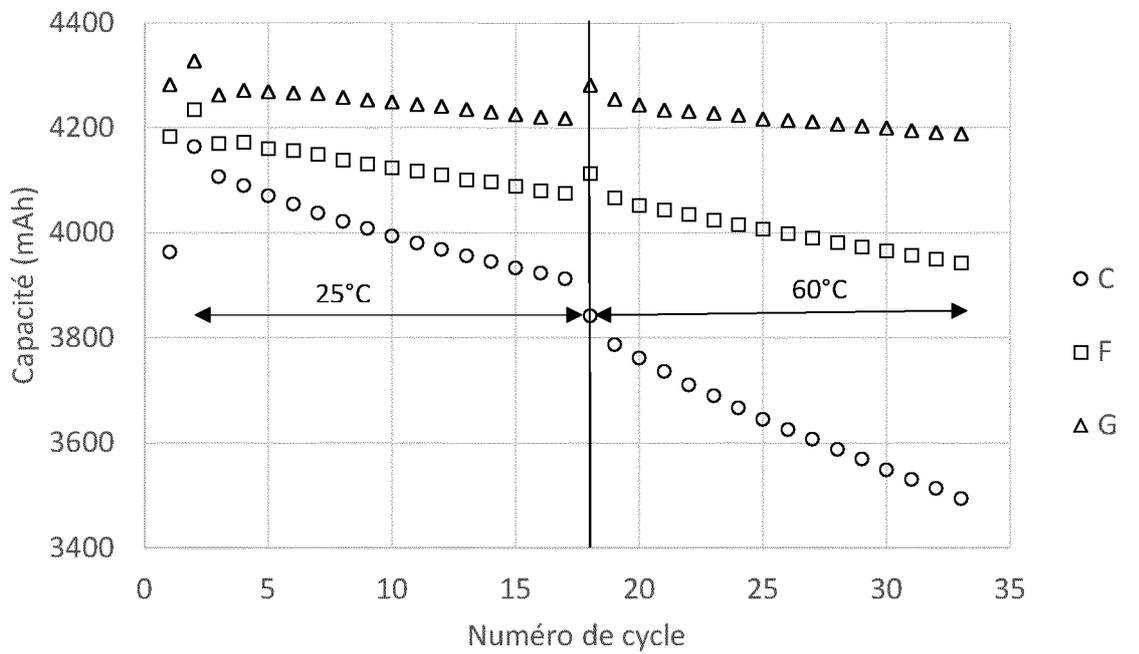


Fig. 8

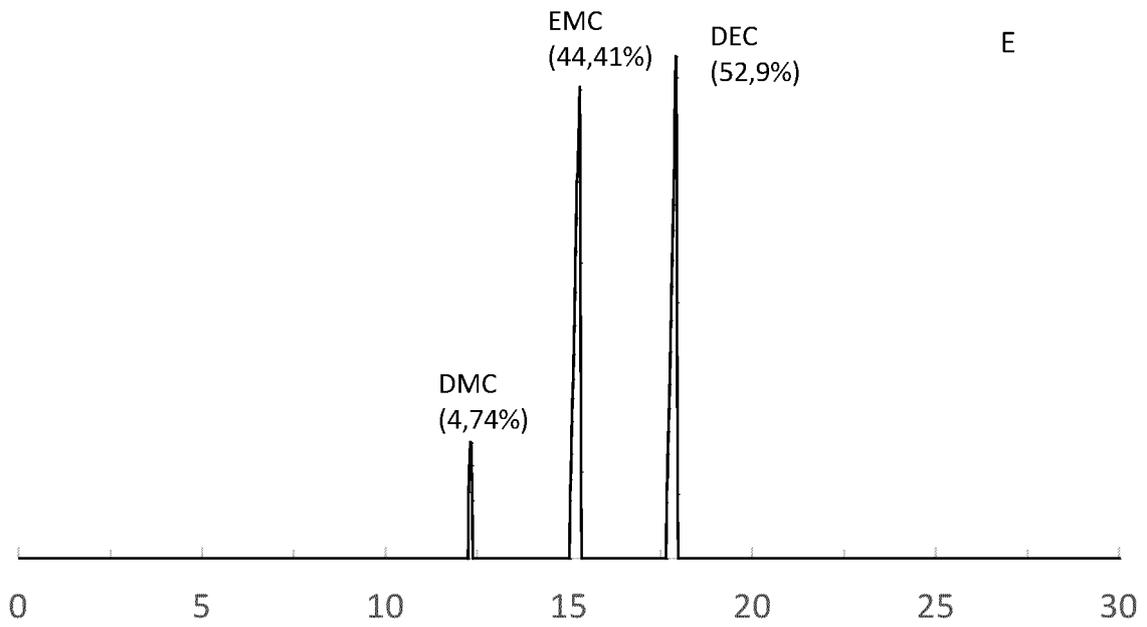
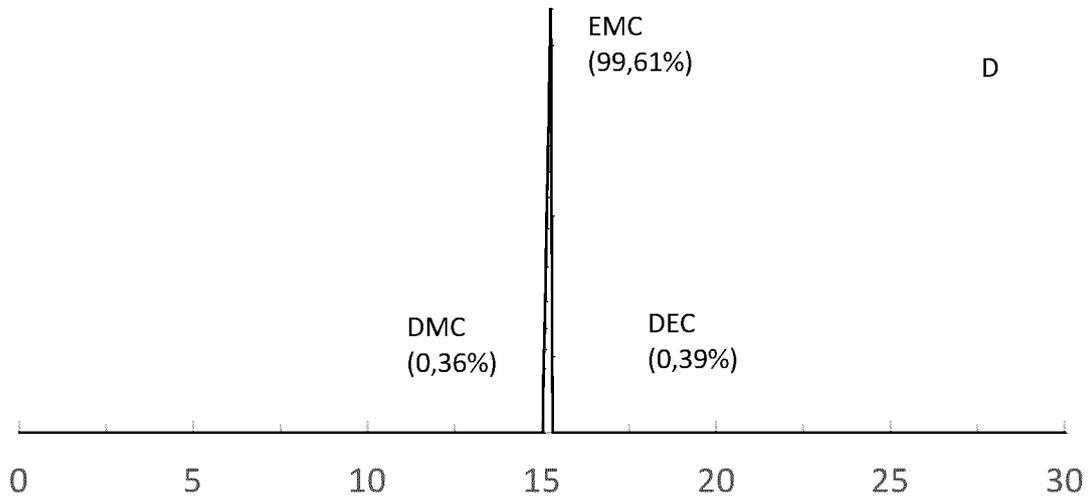


Fig.9

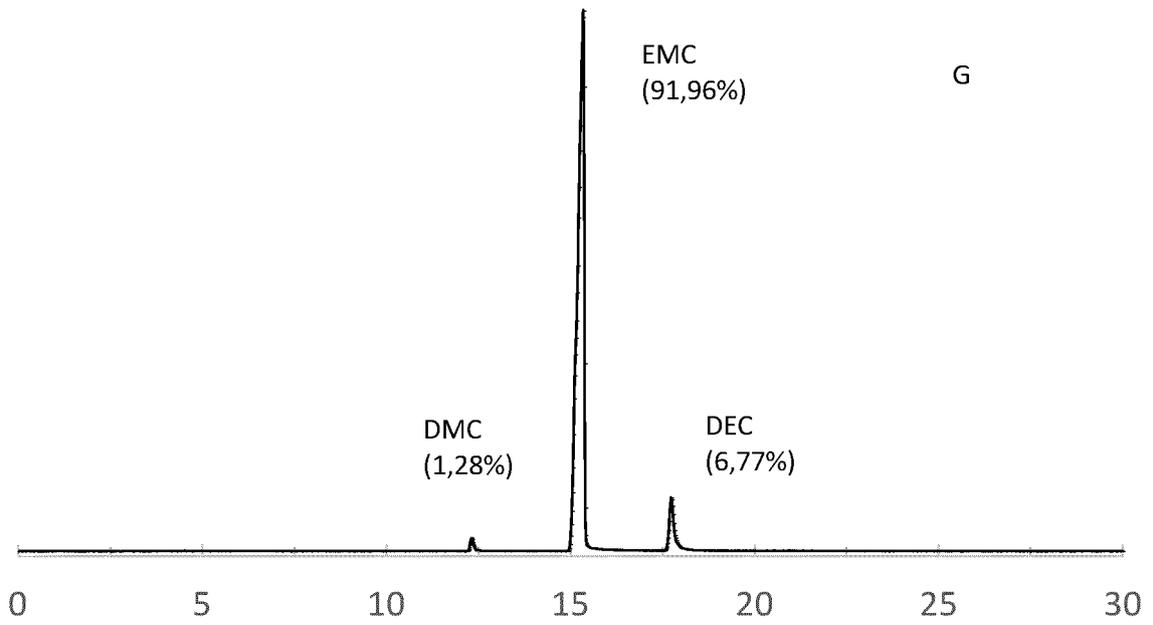
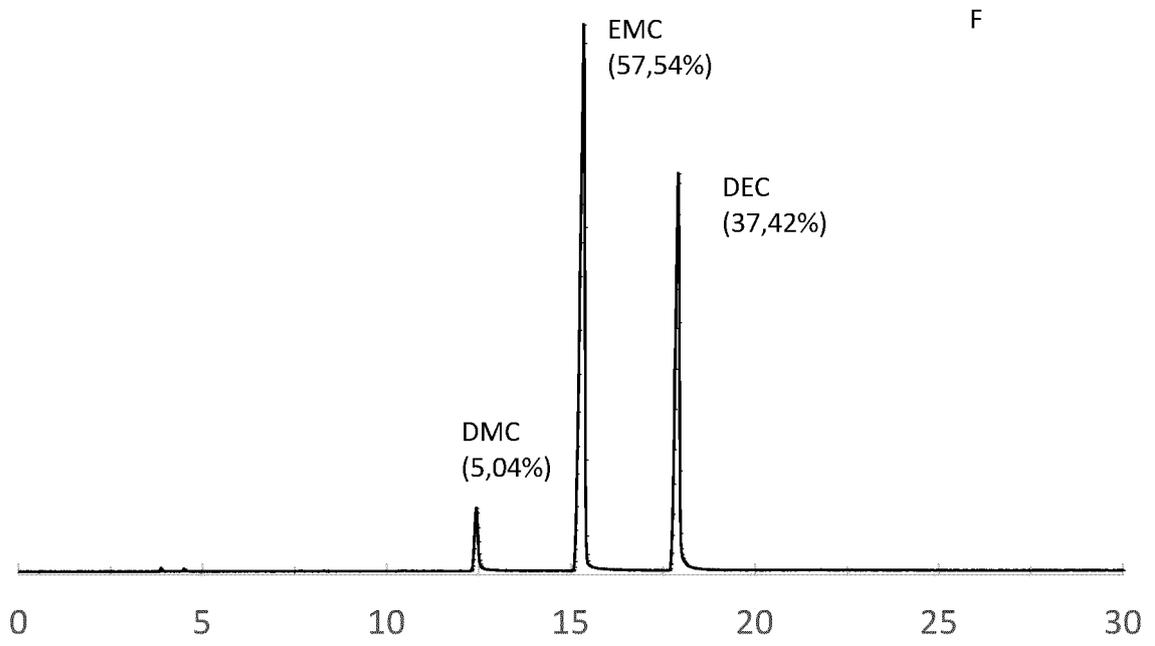


Fig.10

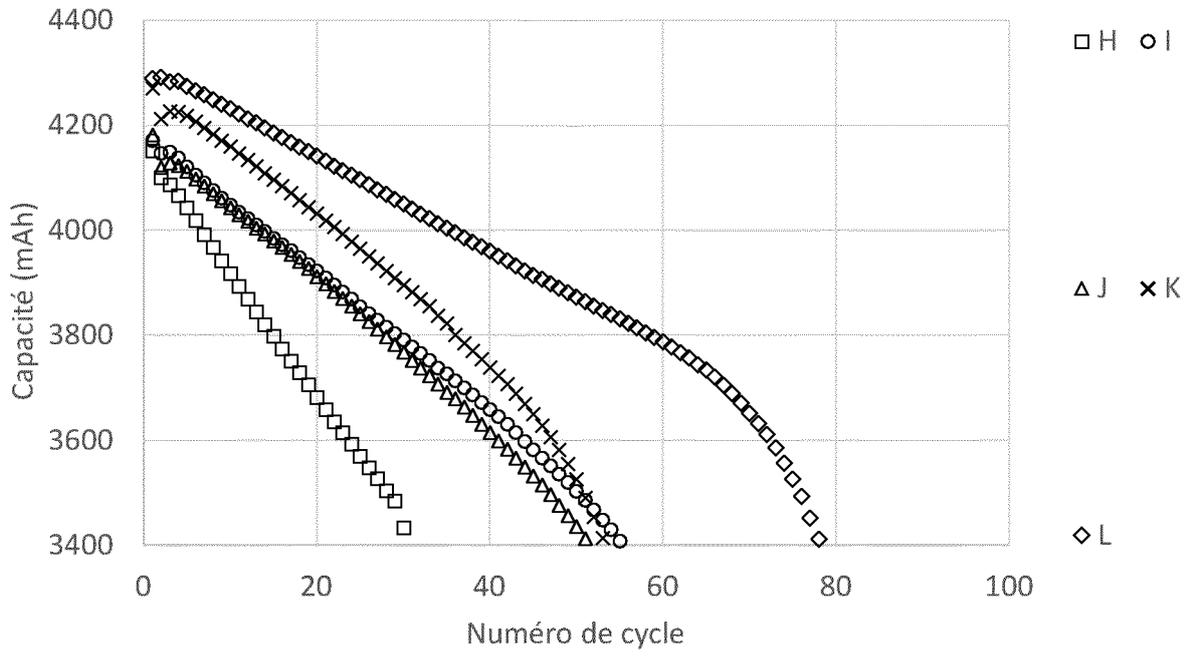


Fig.11

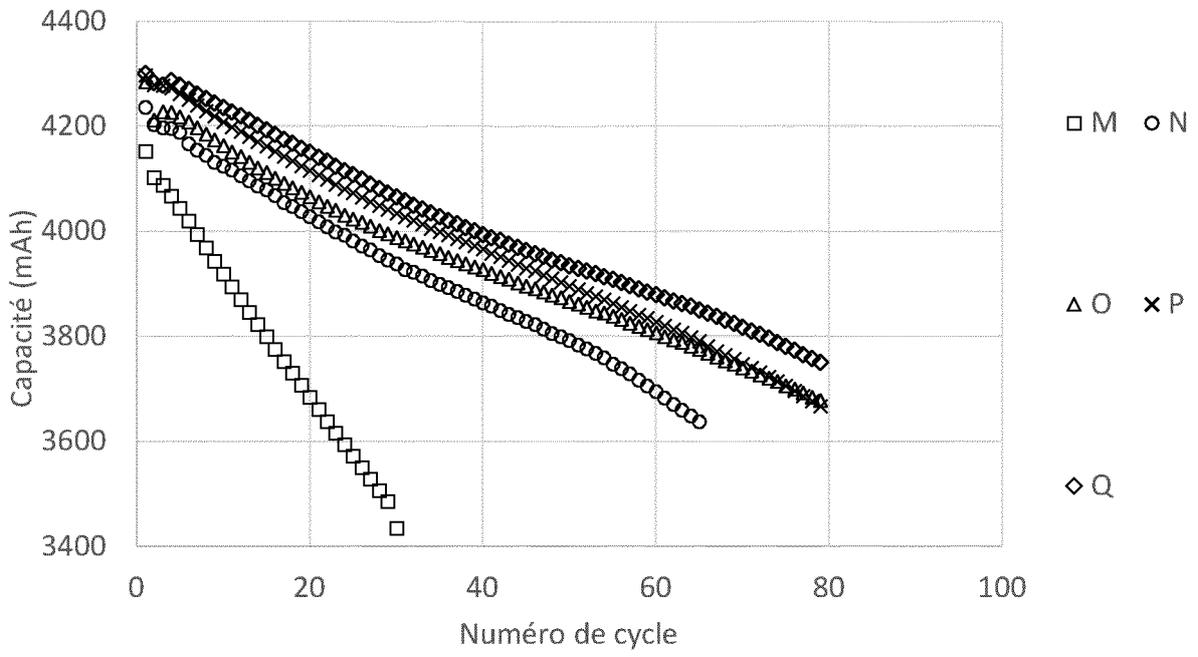


Fig.12

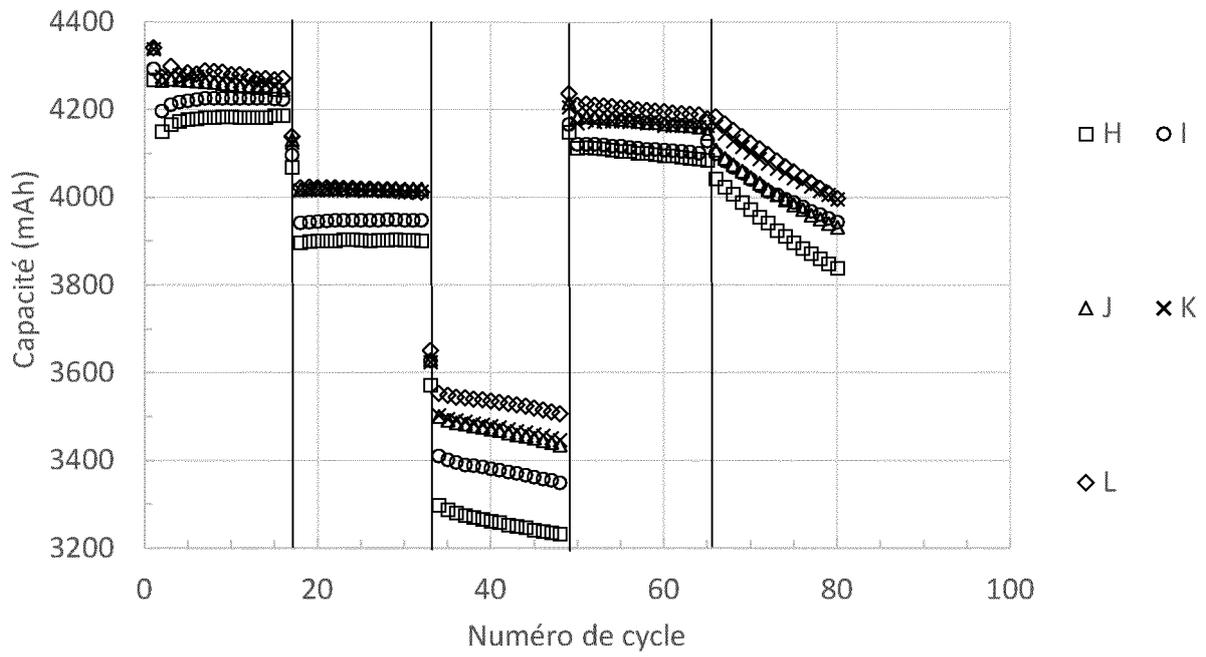
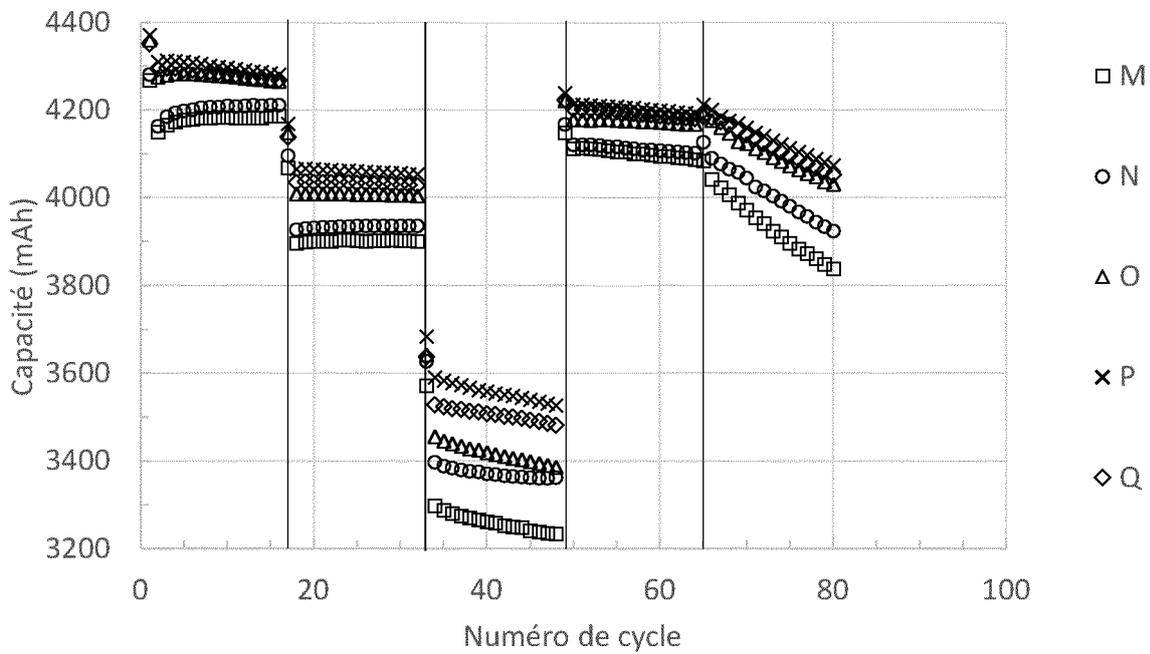


Fig.13



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

US 2014/272605 A1 (LG CHEM, LTD.) 18 septembre 2014 (2014-09-18)

CN 106 099 171 A (DONGGUAN KAIXIN BATTERY MATERIALS CO., LTD.) 9 novembre 2016 (2016-11-09)

CN 106 129 456 A (CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY CO., LTD.) 16 novembre 2016 (2016-11-16)

KR 2014 0138078 A (LG CHEM, LTD.) 3 décembre 2014 (2014-12-03)

CN 103 682 443 A (DONGGUAN SHANSHAN BATTERY MATERIALS CO., LTD.) 26 mars 2014 (2014-03-26)

US 2016/149263 A1 (JOHNSON CONTROLS TECHNOLOGY CO.; CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 26 mai 2016 (2016-05-26)

CN 105 304 936 A (MICROVAST POWER SYSTEMS CO., LTD.) 3 février 2016 (2016-02-03)

CN 105 514 483 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 20 avril 2016 (2016-04-20)

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

NEANT

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

NEANT