



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2017/03/10

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2018/09/10

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 10/056* (2010.01),
H01M 10/0525 (2010.01)

(71) Demandeurs/Applicants:
HYDRO-QUEBEC, CA;
ARKEMA FRANCE, FR

(72) Inventeurs/Inventors:
PAILLET, SABRINA, FR;
SCHMIDT, GREGORY, FR;
CAYREFOURCQ, IAN, FR;
HAMEL-PAQUET, JULIE, CA;
DARWICHE, ALI, CA;
GIRARD, GABRIEL, CA;

...

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : COMPOSITION D'ELECTROLYTE ET SON UTILISATION DANS DES BATTERIES LITHIUM-ION

(54) Title: ELECTROLYTE COMPOSITION AND ITS USE IN LITHIUM-ION BATTERIES

(57) **Abrégé/Abstract:**

Des compositions d'électrolyte comprenant l'hexafluorophosphate de lithium, le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium, un solvant, et au moins un additif électrolytique sont ici décrites. La présente demande décrit aussi l'utilisation de ces compositions d'électrolytes dans des batteries, par exemple, dans une gamme de température supérieure ou égale à 25°C.

(72) **Inventeurs(suite)/Inventors(continued)**: FRECHETTE, JOEL, CA; LADOUCEUR, SEBASTIEN, CA;
GUERFI, ABDELBAST, CA; ZAGHIB, KARIM, CA

ABRÉGÉ

Des compositions d'électrolyte comprenant l'hexafluorophosphate de lithium, le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium, un solvant, et au moins un additif électrolytique sont ici décrites. La présente demande décrit aussi l'utilisation
5 de ces compositions d'électrolytes dans des batteries, par exemple, dans une gamme de température supérieure ou égale à 25°C.

COMPOSITION D'ÉLECTROLYTE ET SON UTILISATION DANS DES BATTERIES LITHIUM-ION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente demande se réfère au domaine des batteries, plus particulièrement
5 au domaine des compositions d'électrolytes comprenant des ions lithium.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Une batterie lithium-ion comprend au moins une électrode négative (anode), une
électrode positive (cathode), un séparateur et un électrolyte. L'électrolyte est
généralement constitué d'un sel de lithium dissous dans un solvant qui est
10 généralement un mélange de carbonates organiques, afin d'avoir un bon
compromis entre la viscosité et la constante diélectrique. Des additifs peuvent être
ensuite ajoutés pour améliorer la stabilité des sels d'électrolyte.

Parmi les sels les plus utilisés on retrouve le LiPF_6 (hexafluorophosphate de
lithium), qui possède plusieurs des qualités requises, mais présente le
15 désavantage de se dégrader pour former de l'acide fluorhydrique (HF) par réaction
avec l'eau. Le HF formé peut entraîner une dissolution du matériau de cathode. La
réaction du LiPF_6 avec l'eau résiduelle affecte donc la longévité de la batterie et
peut engendrer des problèmes de sécurité, notamment dans le contexte de
l'utilisation des batteries lithium-ion dans des véhicules de particuliers.

20 D'autres sels ont donc été développés, tels que le LiTFSI
(bis(trifluoromethanesulfonyl)imidure de lithium) et le LiFSI
(bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium). Ces sels ne présentent que peu ou pas de
décomposition spontanée, et sont plus stables vis-à-vis l'hydrolyse que LiPF_6 .
Néanmoins, le LiTFSI présente le désavantage d'être corrosif pour les collecteurs
25 de courant, particulièrement ceux en aluminium.

Dans le domaine des batteries, il existe un besoin constant pour le développement
de compositions d'électrolytes permettant d'améliorer les performances de la

batterie, telles que sa durée de vie, sa stabilité au cyclage, et/ou la diminution de sa capacité irréversible.

SOMMAIRE

La présente demande concerne une composition d'électrolyte comprenant
5 l'hexafluorophosphate de lithium, le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium, au moins un solvant, et au moins un additif électrolytique, ladite composition comprenant :

- 10 - une concentration totale en hexafluorophosphate de lithium et 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium inférieure ou égale à 1 mol/L par rapport au volume total de la composition, et
- une concentration en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium inférieure ou égale à 0,3 mol/L par rapport au volume total de la composition.

Selon un mode de réalisation, la teneur en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-
15 imidazolate de lithium est inférieure ou égale à 0,2 mol/L, en particulier inférieure ou égale à 0,1 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 0,08 mol/L, préférentiellement inférieure ou égale à 0,05 mol/L, par rapport au volume total de la composition.

Selon un autre mode de réalisation, le solvant de la composition est choisi parmi
20 le groupe constitué des éthers, des esters d'acide carbonique, des esters de carbonate cycliques, des esters d'acide carboxylique aliphatique, des esters d'acide carboxylique aromatique, des esters d'acide phosphorique, des esters de sulfite, des nitriles, des amide, des alcools, des sulfoxydes, du sulfolane, du nitrométhane, de la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, de la 1,3-diméthyl-3,4,5,6-
25 tétrahydro-2(1,H)-pyrimidinone, de la 3-méthyl-2-oxazolidinone, et de leurs mélanges. Par exemple, le solvant est choisi parmi le groupe constitué du carbonate de diméthyle, du carbonate d'éthyle méthyle, du carbonate de diéthyle, du carbonate de diphenyle, du carbonate de méthyle phényle, du carbonate

d'éthylène, du carbonate de propylène, du carbonate de butylène, du carbonate de vinylène, du formate de méthyle, de l'acétate de méthyle, du propionate de méthyle, de l'acétate d'éthyle, de l'acétate de butyle, et de leurs mélanges. Le solvant peut aussi être choisi parmi le carbonate d'éthylène, le carbonate de
5 diéthyle, et de leurs mélanges.

Dans un autre mode de réalisation, l'additif électrolytique est choisi parmi le groupe constitué du carbonate de fluoroéthylène, carbonate de vinylène, 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one, carbonate d'allyle éthyle, acétate de vinyle, adipate de divinyle, acrylonitrile, 2-vinylpyridine, anhydride maléïque, cinnamate de méthyle,
10 phosphonates, composés silane contenant un vinyle, 2-cyanofurane et de leurs mélanges, l'additif électrolytique étant de préférence le carbonate de fluoroéthylène. Par exemple, la teneur en additif électrolytique est comprise entre 0,1% et 9%, de préférence entre 0,5% et 4% en masse par rapport à la masse totale combinée de solvant(s) et d'additif.

15 Dans un mode de réalisation, la concentration en hexafluorophosphate de lithium dans la composition d'électrolyte est supérieure ou égale à 0,80 mol/L et inférieure à 1 mol/L, de préférence comprise entre 0,80 et moins de 1 mol/L, en particulier entre 0,90 et 0,99 mol/L, et par exemple comprise entre 0,95 mol/L et 0,99 mol/L. Par exemple, la concentration en hexafluorophosphate de lithium est d'environ
20 0,95 mol/L, et la concentration en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium est d'environ 0,05 mol/L, par rapport au volume total de la composition.

La présente demande concerne aussi l'utilisation d'une composition telle qu'ici définie, dans une batterie Li-ion, en particulier dans une gamme de température supérieure ou égale à 25°C, de préférence comprise entre 25°C et 65°C,
25 avantageusement entre 40°C et 60°C. Par exemple, l'utilisation se fait dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photos, les tablettes ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques, ou dans le stockage d'énergie renouvelable. Un autre mode de réalisation comprend l'utilisation d'une composition telle que définie dans la présente demande pour

l'amélioration de la durée de vie d'une batterie Li-ion ; et/ou l'amélioration de la stabilité au cyclage d'une batterie Li-ion ; et/ou la diminution de la capacité irréversible d'une batterie Li-ion ; en particulier dans une gamme de température supérieure ou égale à 25°C, de préférence comprise entre 25°C et 65°C, 5
avantageusement entre 40°C et 60°C.

Un autre aspect de la présente demande concerne une cellule électrochimique comportant une électrode négative, une électrode positive, et une composition d'électrolyte telle qu'ici définie, interposée entre l'électrode négative et l'électrode positive.

10 Dans un mode de réalisation, l'électrode négative de la cellule électrochimique comprend du graphite, des fibres de carbone, du noir de carbone, du lithium, ou un de leurs mélanges, l'électrode négative comprenant de préférence du graphite.

Dans un autre mode de réalisation, l'électrode positive de la cellule électrochimique comprend du LiCoO_2 , LiFePO_4 (LFP), $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (NMC, où 15 $x+y+z = 1$), LiFePO_4F , LiFeSO_4F , LiNiCoAlO_2 ou l'un de leurs mélanges, l'électrode positive comprenant de préférence LiFePO_4 ou $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (où $x+y+z = 1$).

Par exemple, la cellule électrochimique telle qu'ici décrite peut avoir une rétention de capacité supérieure ou égale à 80% après au moins 500 cycles de 20 charge/décharge par rapport au premier cycle, pour une charge comprise entre une tension T_{inf} comprise entre 2,0 et 3,0 volts par rapport à Li^+/Li^0 , et une tension T_{sup} comprise entre 3,8 et 4,2 volts par rapport à Li^+/Li^0 , à une température égale à 25°C, et à une vitesse de charge et décharge de C. Par exemple, la tension T_{inf} est égale à 2,8 volts et la tension T_{sup} est égale à 4,2 volts, l'électrode positive 25 comprenant de préférence LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (avec $x+y+z = 1$), LiFePO_4F , LiFeSO_4F , LiNiCoAlO_2 et leurs mélanges.

Selon un autre exemple, la cellule électrochimique a une rétention de capacité supérieure ou égale à 80% après au moins 500 cycles de charge/décharge par rapport au premier cycle, pour une charge comprise entre une tension T_{inf}

comprise entre 2,0 et 3,0 volts par rapport à Li^+/Li^0 , et une tension T_{sup} comprise entre 3,8 et 4,2 volts par rapport à Li^+/Li^0 , à une température égale à 25°C, et à une vitesse de charge et décharge de C, la charge étant optionnellement suivie de l'application d'une tension constante de 4V pendant 30 minutes, l'électrode positive comprenant de préférence LiFePO_4 . Selon un exemple, la tension T_{inf} est égale à 2 volts et la tension T_{sup} est égale à 4 volts. Selon un mode de réalisation, la charge est suivie de l'application d'une tension constante de 4V pendant 30 minutes. Selon un autre mode de réalisation, la charge n'est pas suivie de l'application d'une tension constante et la rétention de capacité supérieure ou égale à 80% après au moins 800 cycles de charge/décharge par rapport au premier cycle.

Selon un autre aspect, la présente demande concerne aussi une batterie comprenant au moins une cellule électrochimique telle que décrite dans la présente demande.

Un autre aspect concerne l'utilisation du 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium dans une composition d'électrolyte comprenant l'hexafluorophosphate de lithium et au moins un additif électrolytique, pour :

- améliorer la durée de vie d'une batterie Li-ion ; et/ou
- améliorer la stabilité au cyclage d'une batterie Li-ion ; et/ou
- diminuer la capacité irréversible d'une batterie Li-ion ;

en particulier dans une gamme de température supérieure ou égale à 25°C, de préférence comprise entre 25°C et 65°C, avantageusement entre 40°C et 60°C;

la composition étant telle que :

- la concentration totale en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium et hexafluorophosphate de lithium est inférieure ou égale à 1 mol/L par rapport au volume total de la composition ; et
- la concentration en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium est inférieure ou égale à 0,3 mol/L, préférentiellement inférieure ou égale à 0,05 mol/L, par rapport au volume total de la composition.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 démontre la variation de capacité en décharge en fonction du nombre de cycles effectués à 45°C tel que décrit à l'Exemple 1.

La Figure 2 démontre la variation de capacité en décharge en fonction du nombre
5 de cycles effectués à 60°C tel que décrit à l'Exemple 2.

La Figure 3 démontre la variation de capacité en décharge en fonction du nombre de cycles effectués à 25°C tel que décrit à l'Exemple 3.

La Figure 4 démontre la variation de capacité en décharge en fonction du nombre de cycles effectués à 40°C tel que décrit à l'Exemple 3.

10 La Figure 5 démontre la variation de capacité en décharge en fonction du nombre de cycles effectués à 60°C tel que décrit à l'Exemple 3.

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

La présente demande décrit des compositions d'électrolyte comprenant une concentration et une proportion spécifiques de deux sels de lithium, un solvant
15 (pouvant être un mélange de solvants) et un additif électrolytique. Plus spécifiquement, la composition d'électrolyte comprend de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), du 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI), au moins un solvant, et au moins un additif électrolytique. La composition d'électrolyte telle qu'ici décrite comprend :

- 20 - une concentration totale en hexafluorophosphate de lithium et 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium inférieure ou égale à 1 mol/L par rapport au volume total de la composition (c'est-à-dire, $[\text{LiPF}_6] + [\text{LiTDI}] \leq 1 \text{ mol/L}$); et
- 25 - une concentration en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium inférieure ou égale à 0,3 mol/L par rapport au volume total de la composition (c'est-à-dire, $0 < [\text{LiTDI}] \leq 0,3 \text{ mol/L}$).

Par exemple, la teneur en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium est inférieure ou égale à 0,25 mol/L, ou inférieure ou égale à 0,2 mol/L, en particulier inférieure ou égale à 0,15 mol/L, ou inférieure ou égale à 0,1 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 0,08 mol/L, préférentiellement inférieure ou égale à 0,05 mol/L, par rapport au volume total de la composition.

La concentration en hexafluorophosphate de lithium dans la composition d'électrolyte peut être supérieure ou égale à 0,80 mol/L et inférieure à 1 mol/L, de préférence comprise entre 0,80 et moins de 1 mol/L, en particulier entre 0,90 et 0,99 mol/L, et par exemple comprise entre 0,95 mol/L et 0,99 mol/L, par rapport au volume total de la composition.

Des exemples de concentrations en hexafluorophosphate de lithium et 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium dans la composition d'électrolyte comprennent:

- 0,99 mol/L de LiPF₆ et 0,01 mol/L de LiTDI;
- 0,98 mol/L de LiPF₆ et 0,02 mol/L de LiTDI;
- 0,97 mol/L de LiPF₆ et 0,03 mol/L de LiTDI;
- 0,96 mol/L de LiPF₆ et 0,04 mol/L de LiTDI;
- 0,95 mol/L de LiPF₆ et 0,05 mol/L de LiTDI;
- 0,90 mol/L de LiPF₆ et 0,1 mol/L de LiTDI;
- 0,80 mol/L de LiPF₆ et 0,2 mol/L de LiTDI; et
- 0,7 mol/L de LiPF₆ et 0,3 mol/L de LiTDI.

Selon un mode préférentiel, la composition d'électrolyte telle que décrite dans la présente demande comprend 0,95 mol/L de LiPF₆ et 0,05 mol/L de LiTDI, par rapport au volume total de la composition.

Selon un mode de réalisation, le solvant est non aqueux (organique). Par exemple, le solvant de la composition peut être choisi parmi le groupe constitué des éthers, des esters d'acide carbonique, des esters de carbonate cycliques, des esters d'acide carboxylique aliphatique, des esters d'acide carboxylique aromatique, des esters d'acide phosphorique, des esters de sulfite, des nitriles, des amide, des

alcools, des sulfoxydes, du sulfolane, du nitrométhane, de la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, de la 1,3-diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2(1,H)-pyrimidinone, de la 3-méthyl-2-oxazolidinone, ou d'un de leurs mélanges.

5 Parmi les éthers, on peut citer les éthers linéaires ou cycliques, tels que par exemple le diméthoxyéthane (DME), les éthers méthyliques des oligoéthylène glycols de 2 à 5 unités oxyéthylènes, le dioxolane, le dioxane, l'éther dibutylique, le tétrahydrofurane, et leurs mélanges.

10 Parmi les nitriles, on peut citer par exemple l'acétonitrile, le pyruvonnitrile, le propionitrile, le méthoxypropionitrile, le diméthylaminopropionitrile, le butyronitrile, l'isobutyronitrile, le valéronitrile, le pivalonitrile, l'isovaléronitrile, le glutaronitrile, le méthoxyglutaronitrile, le 2-méthylglutaronitrile, le 3-méthylglutaronitrile, l'adiponitrile, le malononitrile, et leurs mélanges.

15 Des exemples de solvants comprennent aussi ceux choisis parmi le groupe constitué du carbonate de diméthyle, du carbonate d'éthyle méthyle, du carbonate de diéthyle, du carbonate de diphényle, du carbonate de méthyle phényle, du carbonate d'éthylène, du carbonate de propylène, du carbonate de butylène, du carbonate de vinylène, du formate de méthyle, de l'acétate de méthyle, du propionate de méthyle, de l'acétate d'éthyle, de l'acétate de butyle, et de leurs mélanges. Le solvant peut aussi être choisi parmi le carbonate d'éthylène (EC -
20 N°CAS 96-49-1), le carbonate de diéthyle (DEC – N°CAS 105-58-8), et leurs mélanges. De préférence, le solvant est un mélange carbonate d'éthylène : carbonate de diéthyle dans un rapport compris entre 1 : 99 et 99 : 1, de préférence entre 10 : 90 et 90 : 10, préférentiellement entre 40 : 60 et 60 : 40.

25 Des exemples d'additif électrolytique comprennent le carbonate de fluoroéthylène (FEC), le carbonate de vinylène, le 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one, le carbonate d'allyle éthyle, l'acétate de vinyle, l'adipate de divinyle, l'acrylonitrile, le 2-vinylpyridine, l'anhydride maléïque, le cinnamate de méthyle, les phosphonates, les composés silane contenant un vinyle, la 2-cyanofurane et leurs mélanges, l'additif électrolytique étant de préférence le carbonate de fluoroéthylène (FEC). La teneur

en additif électrolytique peut être comprise entre 0,1% et 9%, de préférence entre 0,5% et 4%, en masse par rapport à la masse totale combinée « solvant(s) + additif ». En particulier, la teneur en additif électrolytique dans la composition d'électrolyte est inférieure ou égale à 2% en masse par rapport à la masse totale combinée « solvant(s) + additif ».

Selon un mode de réalisation, la présente composition d'électrolyte est choisie parmi l'une des compositions suivantes (les concentrations de LiPF_6 et de LiTDI étant exprimées par rapport au volume total de la composition et la teneur en additif par rapport à la masse total combinée « solvant(s) + additif ») :

- 10 i. 0,99 mol/L de LiPF_6 et 0,01 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
- 15 ii. 0,98 mol/L de LiPF_6 et 0,02 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
- iii. 0,97 mol/L de LiPF_6 et 0,03 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
- 20 iv. 0,96 mol/L de LiPF_6 et 0,04 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
- v. 0,95 mol/L de LiPF_6 et 0,05 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
- 25 vi. 0,90 mol/L de LiPF_6 et 0,1 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;

- vii. 0,80 mol/L de LiPF_6 et 0,2 mol/L de LiTDI, FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant; et
- viii. 0,7 mol/L de LiPF_6 et 0,3 mol/L de LiTDI, FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant.

La composition d'électrolyte peut être préparée par dissolution, de préférence sous agitation, des sels dans des proportions appropriées de solvant(s) comprenant l'additif électrolytique. Dans l'alternative, la composition d'électrolyte peut être préparée par dissolution, de préférence sous agitation, des sels et de l'additif électrolytique dans des proportions appropriées de solvant(s).

L'utilisation d'une composition d'électrolyte de la présente demande dans une batterie Li-ion est aussi envisagée, en particulier dans une gamme de température supérieure ou égale à 25°C, de préférence comprise entre 25°C et 65°C, avantageusement entre 40°C et 60°C. Par exemple, l'utilisation se fait dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photos, les tablettes ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

Selon un autre aspect, la présente demande concerne donc aussi une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive, et une composition d'électrolyte telle qu'ici définie, interposée entre l'électrode négative et l'électrode positive. La cellule électrochimique peut aussi comprendre un séparateur, dans lequel est imprégné la composition d'électrolyte de la présente demande.

La présente demande envisage également une batterie comprenant au moins une cellule électrochimique définie dans cette demande. Lorsque la batterie comprend plusieurs de ces cellules électrochimiques, lesdites cellules peuvent être assemblées en série et/ou en parallèle.

Dans le cadre de la présente demande, par électrode négative, on entend l'électrode qui fait office d'anode, quand la batterie débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office de cathode lorsque la batterie est en processus de charge. L'électrode négative comprend typiquement un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un matériau conducteur électronique, et éventuellement un liant. On entend par « matériau électrochimiquement actif », un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions, sans que cela n'endommage irréversiblement leur structure. Par « matériau conducteur électronique », on entend un matériau capable de conduire les électrons.

Par exemple, l'électrode négative de la batterie peut comprendre, comme matériau électrochimiquement actif du graphite, des fibres de carbone, du noir de carbone, ou un de leurs mélanges, l'électrode négative comprenant de préférence du graphite. L'électrode négative peut aussi comprendre du lithium, celui-ci peut alors être constitué d'un film de lithium métallique ou d'un alliage comprenant du lithium. Un exemple d'électrode négative comprend un film de lithium vif préparé par laminage, entre des rouleaux, d'un feuillard de lithium.

Dans le cadre de la présente demande, par électrode positive, on entend l'électrode qui fait office de cathode, quand la batterie débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office d'anode lorsque la batterie est en processus de charge. L'électrode positive comprend typiquement un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un matériau conducteur électronique, et éventuellement un liant.

L'électrode positive de la cellule électrochimique peut comprendre un matériau électrochimiquement actif choisi parmi LiCoO_2 , LiFePO_4 (LFP), $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (NMC, avec $x+y+z = 1$), LiFePO_4F , LiFeSO_4F , LiNiCoAlO_2 et leurs mélanges.

Le matériau d'électrode positive peut aussi comprendre, outre le matériau électrochimiquement actif, un matériau conducteur électronique comme une source de carbone, incluant, par exemple, du noir de carbone, du carbone Ketjen[®],

du carbone Shawinigan, du graphite, du graphène, des nanotubes de carbone, des fibres de carbone (tels les fibres de carbone formées en phase gazeuse (VGCF)), du carbone non-poudreux obtenu par carbonisation d'un précurseur organique, ou une combinaison de deux ou plus de ceux-ci. D'autres additifs
5 peuvent aussi être présents dans le matériau de l'électrode positive, comme des sels de lithium ou des particules inorganiques de type céramique ou verre, ou encore d'autres matériaux actifs compatibles (par exemple, du soufre).

Le matériau de l'électrode positive peut aussi comprendre un liant. Des exemples non-limitatifs de liants comprennent les liants polymères polyéthers linéaires,
10 ramifiés et/ou réticulé (par exemple, des polymères basés sur le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), ou le poly(oxyde de propylène) (PPO) ou d'un mélange des deux (ou un co-polymère EO/PO), et comprenant éventuellement des unités réticulables), des liants solubles dans l'eau (tels que SBR (caoutchouc styrène-butadiène), NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), HNBR (NBR hydrogéné),
15 CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ACM (caoutchouc d'acrylate)), ou des liants de type polymères fluorés (tels que PVDF (fluorure de polyvinylidène), PTFE (polytétrafluoroéthylène), et leurs combinaisons). Certains liants, comme ceux solubles dans l'eau, peuvent aussi comprendre un additif comme le CMC (carboxyméthylcellulose).

20 Selon un mode de réalisation, la cellule électrochimique comprend une électrode négative comprenant du graphite, une électrode positive comprenant $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (NMC, avec $x+y+z = 1$), et une composition d'électrolyte telle qu'ici définie, interposée entre l'électrode négative et l'électrode positive, la composition étant de préférence choisie parmi l'une des compositions suivantes (les
25 concentrations de LiPF_6 et de LiTfI étant exprimées par rapport au volume total de la composition et la teneur en additif par rapport à la masse total combinée « solvant(s) + additif »):

- i. 0,99 mol/L de LiPF_6 et 0,01 mol/L de LiTDI, FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
 - 5 ii. 0,98 mol/L de LiPF_6 et 0,02 mol/L de LiTDI, FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
 - iii. 0,97 mol/L de LiPF_6 et 0,03 mol/L de LiTDI, FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
 - 10 iv. 0,96 mol/L de LiPF_6 et 0,04 mol/L de LiTDI, FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
 - v. 0,95 mol/L de LiPF_6 et 0,05 mol/L de LiTDI, FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
 - 15 vi. 0,90 mol/L de LiPF_6 et 0,1 mol/L de LiTDI, FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
 - vii. 0,80 mol/L de LiPF_6 et 0,2 mol/L de LiTDI, FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant; et
 - 20 viii. 0,7 mol/L de LiPF_6 et 0,3 mol/L de LiTDI, FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant.
- 25 Selon un autre mode de réalisation, la cellule électrochimique comprend une électrode négative comprenant du graphite, une électrode positive comprenant LiFePO_4 (LFP) et un mélange noir de carbone avec des fibres de carbone et/ou des nanotubes de carbone, et une composition d'électrolyte telle qu'ici définie, interposée entre l'électrode négative et l'électrode positive, la composition étant

de préférence choisie parmi l'une des compositions suivantes (les concentrations de LiPF_6 et de LiTDI étant exprimées par rapport au volume total de la composition et la teneur en additif par rapport à la masse total combinée « solvant(s) + additif »):

- 5 i. 0,99 mol/L de LiPF_6 et 0,01 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
- 10 ii. 0,98 mol/L de LiPF_6 et 0,02 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
- 15 iii. 0,97 mol/L de LiPF_6 et 0,03 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
- 20 iv. 0,96 mol/L de LiPF_6 et 0,04 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
- 25 v. 0,95 mol/L de LiPF_6 et 0,05 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
- vi. 0,90 mol/L de LiPF_6 et 0,1 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant;
- vii. 0,80 mol/L de LiPF_6 et 0,2 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant; et
- viii. 0,7 mol/L de LiPF_6 et 0,3 mol/L de LiTDI , FEC comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique), mélange de EC/DEC comme solvant.

Par exemple, la cellule électrochimique telle qu'ici décrite peut avoir une rétention de capacité supérieure ou égale à 80% après au moins 500 cycles de charge/décharge par rapport au premier cycle, pour une charge comprise entre une tension T_{inf} comprise entre 2,0 et 3,0 volts par rapport à Li^+/Li^0 , et une tension

5 T_{sup} comprise entre 3,8 et 4,2 volts par rapport à Li^+/Li^0 , à une température égale à 45°C, et à une vitesse de charge et décharge de C. En particulier, la tension T_{inf} peut être égale à 2,8 volts et la tension T_{sup} est égale à 4,2 volts, l'électrode positive comprenant de préférence $LiCoO_2$, $LiMn_xCo_yNi_zO_2$ (avec $x+y+z = 1$), $LiFePO_4F$, $LiFeSO_4F$, $LiNiCoAlO_2$ et leurs mélanges.

10 Selon un mode de réalisation, la cellule électrochimique telle qu'ici décrite peut avoir une rétention de capacité supérieure ou égale à 80% après au moins 60 cycles de charge/décharge par rapport au premier cycle, pour une charge comprise entre une tension T_{inf} comprise entre 2,0 et 3,0 volts par rapport à Li^+/Li^0 , et une tension T_{sup} comprise entre 3,8 et 4,2 volts par rapport à Li^+/Li^0 , à une

15 température égale à 60°C, et à une vitesse de charge et décharge de C/4, la charge étant optionnellement suivie de l'application d'une tension constante de 4.2V pendant 1h. En particulier, la tension T_{inf} est égale à 2,8 volts et la tension T_{sup} est égale à 4,2 volts, l'électrode positive étant de préférence choisie dans le groupe constitué de $LiCoO_2$, $LiMn_xCo_yNi_zO_2$ (avec $x+y+z = 1$), $LiFePO_4F$, $LiFeSO_4F$, $LiNiCoAlO_2$ et de leurs mélanges. Selon un exemple, la charge est

20 suivie de l'application d'une tension constante telle décrite.

Dans un autre exemple, la cellule électrochimique selon la présente technologie a une rétention de capacité supérieure ou égale à 80% après au moins 500 cycles de charge/décharge par rapport au premier cycle, pour une charge comprise entre

25 une tension T_{inf} comprise entre 2,0 et 3,0 volts par rapport à Li^+/Li^0 , et une tension T_{sup} comprise entre 3,8 et 4,2 volts par rapport à Li^+/Li^0 , à une température égale à 25°C, et à une vitesse de charge et décharge de C, la charge étant optionnellement suivie de l'application d'une tension constante de 4V pendant 30 minutes, l'électrode positive comprenant de préférence du $LiFePO_4$. En particulier, la

tension T_{inf} peut être égale à 2 volts et la tension T_{sup} est égale à 4 volts. Selon un exemple, la charge est suivie de l'application d'une tension constante telle décrite.

La cellule électrochimique selon la présente technologie peut aussi avoir une rétention de capacité supérieure ou égale à 80% après au moins 200 cycles de charge/décharge par rapport au premier cycle, pour une charge comprise entre
5 une tension T_{inf} comprise entre 2,0 et 3,0 volts par rapport à Li^+/Li^0 , et une tension T_{sup} comprise entre 3,8 et 4,2 volts par rapport à Li^+/Li^0 , à une température égale à 40°C, et à une vitesse de charge et décharge de C, la charge étant optionnellement suivie de l'application d'une tension constante de 4V pendant 30
10 minutes, l'électrode positive comprenant de préférence $LiFePO_4$. En particulier, la tension T_{inf} est égale à 2 volts et la tension T_{sup} est égale à 4 volts. Selon un exemple, la charge est suivie de l'application d'une tension constante telle décrite.

La cellule électrochimique de la présente technologie peut avoir une rétention de capacité supérieure ou égale à 80% après au moins 100 cycles de charge/décharge par rapport au premier cycle, pour une charge comprise entre
15 une tension T_{inf} comprise entre 2,0 et 3,0 volts par rapport à Li^+/Li^0 , et une tension T_{sup} comprise entre 3,8 et 4,2 volts par rapport à Li^+/Li^0 , à une température égale à 60°C, et à une vitesse de charge et décharge de C, la charge étant optionnellement suivie de l'application d'une tension constante de 4V pendant 30
20 minutes, l'électrode positive comprenant de préférence $LiFePO_4$. En particulier, la tension T_{inf} est égale à 2 volts et la tension T_{sup} est égale à 4 volts. Selon un exemple, la charge est suivie de l'application d'une tension constante telle décrite.

La présente demande concerne également l'utilisation de la composition d'électrolyte telle qu'ici décrite pour :

- 25
- améliorer la durée de vie d'une batterie Li-ion ; et/ou
 - améliorer la stabilité au cyclage d'une batterie Li-ion ; et/ou
 - diminuer la capacité irréversible d'une batterie Li-ion ;

en particulier dans une gamme de température supérieure ou égale à 25°C, de préférence comprise entre 25°C et 65°C, avantageusement entre 40°C et 60°C.

Un autre aspect concerne l'utilisation du 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium dans une composition d'électrolyte comprenant l'hexafluorophosphate
5 de lithium, et au moins un additif électrolytique, pour :

- améliorer la durée de vie d'une batterie Li-ion ; et/ou
- améliorer la stabilité au cyclage d'une batterie Li-ion ; et/ou
- diminuer la capacité irréversible d'une batterie Li-ion ;

10 en particulier dans une gamme de température supérieure ou égale à 25°C, de préférence comprise entre 25°C et 65°C, avantageusement entre 40°C et 60°C;

la composition étant telle que :

- la concentration totale en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium et hexafluorophosphate de lithium est inférieure ou égale à 1 mol/L ;
et
- 15 - la concentration en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium est inférieure ou égale à 0,3 mol/L, préférentiellement inférieure ou égale à 0,05 mol/L.

Selon un exemple, l'utilisation du 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium dans une composition d'électrolyte telle qu'ici décrite et comprenant
20 l'hexafluorophosphate de lithium et au moins un additif électrolytique, permet d'améliorer la durée de vie d'une batterie Li-ion ; et/ou d'améliorer la stabilité au cyclage d'une batterie Li-ion ; et/ou de diminuer la capacité irréversible d'une batterie Li-ion. Cette amélioration peut se produire, en particulier dans une
25 gamme de température supérieure ou égale à 25°C, de préférence comprise entre 25°C et 65°C, avantageusement entre 40°C et 60°C. Par exemple, la présence le LiTDI dans la composition d'électrolyte permet d'augmenter la durée de vie de la batterie (perte de 80% de la capacité initiale) par un facteur d'au moins 1.5, ou au moins 2, en comparaison d'une batterie sans LiTDI utilisée dans les mêmes

conditions. Selon un autre exemple, la durée de vie de la batterie est multipliée par au moins 1.5, ou au moins 2, ou multipliée par un facteur situé dans l'intervalle de 1.5 à 8, ou de 2 à 7.

5 Il est entendu que les valeurs mesurable ou quantifiables, telles que concentrations, volumes, etc. mentionnées dans la présente demande doivent être interprétées en tenant compte des limites de la méthode d'analyse et de l'incertitude inhérente à l'instrument utilisé.

10 Tous les modes de réalisation et alternatives décrits ci-dessus peuvent être combinés les uns avec les autres. En particulier, les différents modes de réalisation et alternatives des différents éléments de la composition peuvent être combinés les uns avec les autres, ainsi que pour l'utilisation de ladite composition.

Dans le cadre du présent document, par « comprise entre x et y », ou « de x à y », on entend un intervalle dans lequel les bornes x et y sont incluses. Par exemple, la gamme « comprise entre 1 et 4% » inclus notamment les valeurs 1 et 4%.

15 Les exemples qui suivent illustrent l'invention et ne doivent pas être interprétés comme limitant la portée de l'invention telle que décrite.

EXEMPLES

Exemple 1

20 Le premier exemple réalisé consiste à dissoudre, à température ambiante, un mélange de sel contenant LiPF_6 et LiTDI à une concentration totale d'1 mol/L, dans un mélange de trois carbonates : carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diéthyle (DEC) et le carbonate de fluoroéthylène (FEC) en proportions massiques respectives EC/DEC/FEC : 36.84%, 61.16% et 2%.

25 Quatre mélanges ont donc été préparés dans cet exemple dans les proportions suivantes :

- 1 mol/L de LiPF_6
- 0.95 mol/L de LiPF_6 et 0.05 mol/L de LiTDI
- 0.9 mol/L de LiPF_6 et 0.1 mol/L de LiTDI

- 0.8 mol/L de LiPF_6 et 0.2 mol/L de LiTDI

Ces mélanges ont été évalués électrochimiquement en pile-sachet lithium-ion de capacité 11.5mAh, avec NMC et graphite, respectivement matériaux de cathode et d'anode. Les bornes de cyclage de ce système sont de 2.8-4.2V. Après une formation à régime lent (C/24), à température ambiante, les mélanges ont été évalués à 45°C avec une charge et une décharge de C. Les résultats obtenus sont présentés à la Figure 1. Si on considère la fin de vie d'une batterie, lorsque celle-ci a perdu 80% de sa capacité initiale, l'ajout de LiTDI permet de multiplier de 2.5 à 3.3 fois la durée de vie de la batterie. L'utilisation de LiTDI à une teneur de seulement 0,05 mol/L permet de réaliser plus de 600 cycles en fin de vie de batterie.

Exemple 2

Le second exemple réalisé consiste à dissoudre à température ambiante un mélange de sel contenant LiPF_6 et LiTDI à une concentration totale d'1 mol/L, dans un mélange de trois carbonates : carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diéthyle (DEC) et le carbonate de fluoroéthylène (FEC) en proportion massiques respectives 36.84%, 61.16% et 2%.

Les quatre mélanges suivants ont été préparés :

- 1 mol/L de LiPF_6
- 0.95 mol/L de LiPF_6 et 0.05% mol/L de LiTDI
- 0.9 mol/L de LiPF_6 et 0.1 mol/L de LiTDI
- 0.7 mol/L de de LiPF_6 et 0.3 mol/L de LiTDI

Ces mélanges ont été évalués électrochimiquement en pile-sachet lithium-ion de capacité 11.5mAh, avec NMC et graphite, respectivement matériaux de cathode et d'anode. Les bornes de cyclage de ce système sont de 2.8-4.2V. Après une formation à régime lent (C/24), à température ambiante, les mélanges ont été évalués à 60°C avec une charge de C/4 suivi de l'application d'une tension constante d'une heure à 4.2 V, puis une décharge de C/4. La Figure 2 représente les résultats obtenus. Si on considère la fin de vie d'une batterie lorsque celle-ci a

perdu 80% de sa capacité initiale, l'ajout de LiTDI permet de multiplier de 3 fois la durée de vie de la batterie.

Exemple 3

Un mélange de sel contenant du LiPF_6 et du LiTDI est dissout, à une concentration
5 totale d'1 mol/L, dans un mélange de trois carbonates : carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diéthyle (DEC) et le carbonate de fluoroéthylène (FEC) en proportion massiques respectives 36.84%, 61.16% et 2%.

Trois mélanges ont été préparés dans cet exemple dans les proportions suivantes :

- 10 - 1 mol/L de LiPF_6
- 0.95 mol/L de LiPF_6 et 0.05 mol/L de LiTDI
- 0.8 mol/L de LiPF_6 et 0.2 mol/L de LiTDI

Ces mélanges ont été évalués électrochimiquement en pile-sachet lithium-ion de capacité 10 mAh, avec LFP et graphite, respectivement matériaux de cathode et
15 d'anode. Pour la cathode, le conducteur électronique utilisé est un mélange de noir de carbone avec soit des fibres ou des nanotubes de carbone. Les bornes de cyclage de ce système sont de 2-4V. Après une formation à régime lent (C/24), à température ambiante, les mélanges ont été évalués à 25, 40 et 60°C avec une charge de C suivi de l'application d'une tension constante à 4V durant 30 min, puis
20 une décharge de C. Les résultats obtenus sont présentés aux Figures 3, 4 et 5 respectivement (résultats montrés pour les piles comprenant 0.05 mol/L de LiTDI).

Si on considère la fin de vie d'une batterie, lorsque celle-ci a perdu 80% de sa capacité initiale, à 25°C l'ajout de LiTDI à 0.05 mol/L seulement permet de multiplier de 3.2 fois la durée de vie de la batterie avec les nanotubes de carbone
25 comme conducteur électronique et de 2.5 fois avec les fibres de carbone. L'amélioration de la tenue en cyclage est plus prononcée en présence des nanotubes de carbone où on multiplie la durée de vie de la batterie de 4.2 fois en ajoutant 0.2 mol/L de LiTDI. A 40 et 60°C, l'ajout de 0.05 mol/L de LiTDI est

suffisant pour améliorer la tenue en cyclage de quelques dizaines de cycle, que ce soit avec des conducteurs électronique VGCF ou NTC.

En résumé, l'effet du sel de lithium LiTDI sur la durée de vie de la batterie a été mis en évidence dans les différentes séries de tests électrochimiques réalisées sur des piles-sachets de capacité 10 mAh ou 11.5 mAh. Les systèmes étudiés sont LFP (avec noir de carbone et NTC ou VGCF)/graphite et NMC/graphite. Les tests ont été réalisés entre 25°C et 60°C, avec ou sans application de tension constante à la fin de la charge.

Il a été montré que l'ajout de LiTDI (dès 0.05 mol/L) permet d'améliorer la durée de vie des batteries de manière significative. Sans vouloir être lié par une théorie, il semble que la présence de LiTDI pourrait permettre de capter les molécules d'eau et empêcher la formation de HF qui se produit lorsque le LiPF_6 réagit avec les traces d'humidité qui peuvent être contenues dans les cathodes, anodes, séparateur, solvant, emballage, etc. Contrairement à LiPF_6 , LiTDI ne semble donc pas affecté par la présence d'humidité et permet d'accroître la durée de vie de la batterie et cela même à faible concentration.

La série de tests réalisés met aussi en évidence la bonne résistance en cyclage abusif (application de tension constante en fin de charge) des électrolytes testés lorsqu'ils contiennent du LiTDI (dès 0.05 mol/L). Les tests réalisés à température ambiante sur le système LFP/graphite démontrent d'autant plus la résistance au cyclage abusif (pas d'effet de la température) des électrolytes contenant du LiTDI, que ce soit avec des conducteurs électronique de type VGCF ou NTC; la durée de vie de la batterie est multipliée par 2.5 ou 3.2 fois.

Plusieurs modifications pourraient être effectuées à l'un ou l'autre des modes de réalisations décrits ci-dessus sans sortir du cadre de la présente invention telle qu'envisagée. Les références, brevets ou documents de littérature scientifique référés dans la présente demande sont incorporés ici par référence dans leur intégralité et à toutes fins.

REVENDICATIONS

1. Composition d'électrolyte comprenant l'hexafluorophosphate de lithium, le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium, au moins un solvant, et au moins un additif électrolytique, ladite composition comprenant :
 - 5 - une concentration totale en hexafluorophosphate de lithium et 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium inférieure ou égale à 1 mol/L par rapport au volume total de la composition, et
 - 10 - une concentration en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium inférieure ou égale à 0,3 mol/L par rapport au volume total de la composition.
2. Composition selon la revendication 1, dans laquelle la teneur en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium est inférieure ou égale à 0,2 mol/L, en particulier inférieure ou égale à 0,1 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 0,08 mol/L, préférentiellement inférieure ou égale à 0,05 mol/L, par rapport au volume total de la composition.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle le solvant est choisi dans le groupe constitué des éthers, des esters d'acide carbonique, des esters de carbonate cycliques, des esters d'acide carboxylique aliphatique, des esters d'acide carboxylique aromatique, des esters d'acide phosphorique, des esters de sulfite, des nitriles, des amide, des alcools, des sulfoxydes, du sulfolane, du nitrométhane, de la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, de la 1,3-diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2(1,H)-pyrimidinone, de la 3-méthyl-2-oxazolidinone, et de leurs mélanges.
4. Composition selon la revendication 3, dans laquelle le solvant est choisi dans le groupe constitué du carbonate de diméthyle, du carbonate d'éthyle méthyle, du carbonate de diéthyle, du carbonate de diphényle, du carbonate de méthyle phényle, du carbonate d'éthylène, du carbonate de propylène, du carbonate de butylène, du carbonate de vinylène, du formate de méthyle, de

l'acétate de méthyle, du propionate de méthyle, de l'acétate d'éthyle, de l'acétate de butyle, et de leurs mélanges.

5. Composition selon la revendication 4, dans laquelle le solvant est choisi dans le groupe constitué du carbonate d'éthylène, du carbonate de diéthyle, et de leurs mélanges.
5
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle l'additif électrolytique est choisi dans le groupe constitué du carbonate de fluoroéthylène, carbonate de vinylène, 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one, carbonate d'allyle éthyle, acétate de vinyle, adipate de divinyle, acrylonitrile, 2-vinylpyridine, anhydride maléïque, cinnamate de méthyle, phosphonates, composés silane contenant un vinyle, 2-cyanofurane et de leurs mélanges, l'additif électrolytique étant de préférence le carbonate de fluoroéthylène.
10
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la teneur en additif électrolytique est comprise entre 0,1% et 9%, de préférence entre 0,5% et 4% en masse par rapport à la masse total combinée « solvant(s) + additif ».
15
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle la concentration en hexafluorophosphate de lithium est supérieure ou égale à 0,80 mol/L et inférieure à 1 mol/L, de préférence comprise entre 0,80 et moins de 1 mol/L, en particulier entre 0,90 et 0,99 mol/L, et par exemple comprise entre 0,95 mol/L et 0,99 mol/L, par rapport au volume total de la composition.
20
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle la concentration en hexafluorophosphate de lithium est de 0,95 mol/L, et la concentration en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium est de 0,05 mol/L, par rapport au volume total de la composition.
25
10. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans une batterie Li-ion, en particulier dans une gamme de température

supérieure ou égale à 25°C, de préférence comprise entre 25°C et 65°C, avantageusement entre 40°C et 60°C.

11. Utilisation selon la revendication 10, dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photos, les tablettes ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.
12. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, pour :
- améliorer la durée de vie d'une batterie Li-ion ; et/ou
 - améliorer la stabilité au cyclage d'une batterie Li-ion ; et/ou
 - diminuer la capacité irréversible d'une batterie Li-ion ;
- en particulier dans une gamme de température supérieure ou égale à 25°C, de préférence comprise entre 25°C et 65°C, avantageusement entre 40°C et 60°C.
13. Cellule électrochimique comportant une électrode négative, une électrode positive, et une composition d'électrolyte telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, interposée entre l'électrode négative et l'électrode positive.
14. Cellule électrochimique selon la revendication 13, dans laquelle l'électrode négative comprend du graphite, des fibres de carbone, du noir de carbone, du lithium, ou leurs mélanges, l'électrode négative comprenant de préférence du graphite.
15. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 13 ou 14, dans laquelle l'électrode positive comprend LiCoO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (où $x+y+z = 1$), LiFePO_4F , LiFeSO_4F , LiNiCoAlO_2 ou leurs mélanges, l'électrode positive comprenant de préférence LiFePO_4 ou $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (où $x+y+z = 1$).

16. Cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 13 à 15, ayant une rétention de capacité supérieure ou égale à 80% après au moins 500 cycles de charge/décharge par rapport au premier cycle, pour une charge comprise entre une tension T_{inf} comprise entre 2,0 et 3,0 volts par rapport à Li^+/Li^0 , et une tension T_{sup} comprise entre 3,8 et 4,2 volts par rapport à Li^+/Li^0 , à une température égale à 25°C, et à une vitesse de charge et décharge de C.
17. Cellule électrochimique selon la revendication 16, dans laquelle la tension T_{inf} est égale à 2,8 volts et la tension T_{sup} est égale à 4,2 volts, l'électrode positive comprenant de préférence $LiCoO_2$, $LiMn_xCo_yNi_zO_2$ (avec $x+y+z = 1$), $LiFePO_4F$, $LiFeSO_4F$, $LiNiCoAlO_2$ ou leurs mélanges.
18. Cellule électrochimique selon la revendication 16, ayant une rétention de capacité supérieure ou égale à 80% après au moins 500 cycles de charge/décharge par rapport au premier cycle, pour une charge comprise entre une tension T_{inf} comprise entre 2,0 et 3,0 volts par rapport à Li^+/Li^0 , et une tension T_{sup} comprise entre 3,8 et 4,2 volts par rapport à Li^+/Li^0 , à une température égale à 25°C, et à une vitesse de charge et décharge de C, la charge étant optionnellement suivie de l'application d'une tension constante de 4V pendant 30 minutes, l'électrode positive comprenant de préférence $LiFePO_4$.
19. Cellule électrochimique selon la revendication 18, dans laquelle la tension T_{inf} est égale à 2 volts et la tension T_{sup} est égale à 4 volts.
20. Cellule électrochimique selon la revendication 18 ou 19, la charge étant suivie de l'application d'une tension constante de 4V pendant 30 minutes.
21. Cellule électrochimique selon la revendication 18 ou 19, la charge n'étant pas suivie de l'application d'une tension constante de 4V pendant 30 minutes et la rétention de capacité étant supérieure ou égale à 80% après au moins 800 cycles.

22. Batterie comprenant au moins une cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 13 à 21.

23. Utilisation du 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium dans une composition d'électrolyte comprenant l'hexafluorophosphate de lithium et au moins un additif électrolytique, pour :

- améliorer la durée de vie d'une batterie Li-ion ; et/ou
- améliorer la stabilité au cyclage d'une batterie Li-ion ; et/ou
- diminuer la capacité irréversible d'une batterie Li-ion ;

en particulier dans une gamme de température supérieure ou égale à 25°C, de préférence comprise entre 25°C et 65°C, avantageusement entre 40°C et 60°C;

la composition étant telle que :

- la concentration totale en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium et hexafluorophosphate de lithium est inférieure ou égale à 1 mol/L par rapport au volume total de la composition ; et
- la concentration en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium est inférieure ou égale à 0,3 mol/L, préférentiellement inférieure ou égale à 0,05 mol/L, par rapport au volume total de la composition.

Figure 1

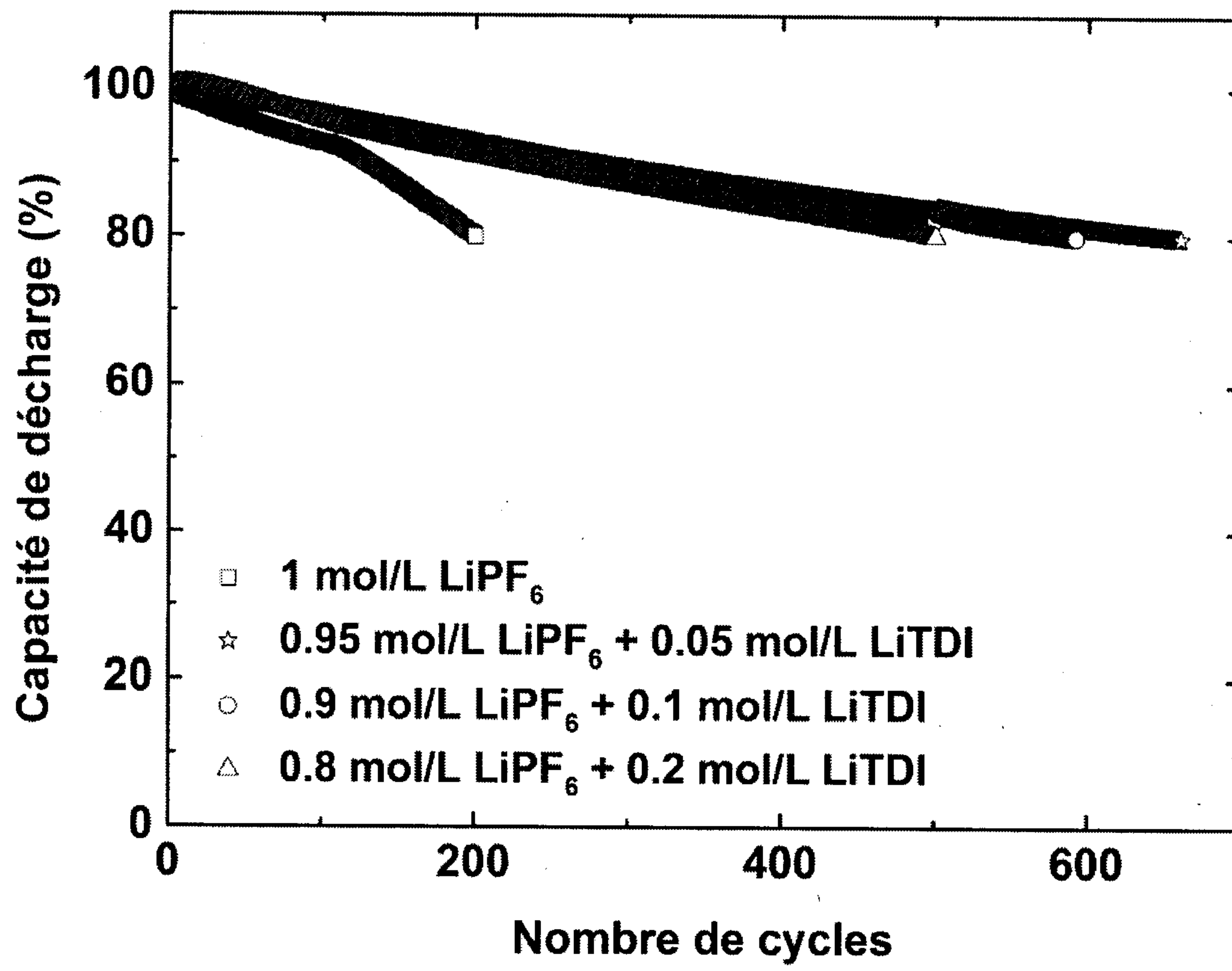


Figure 2

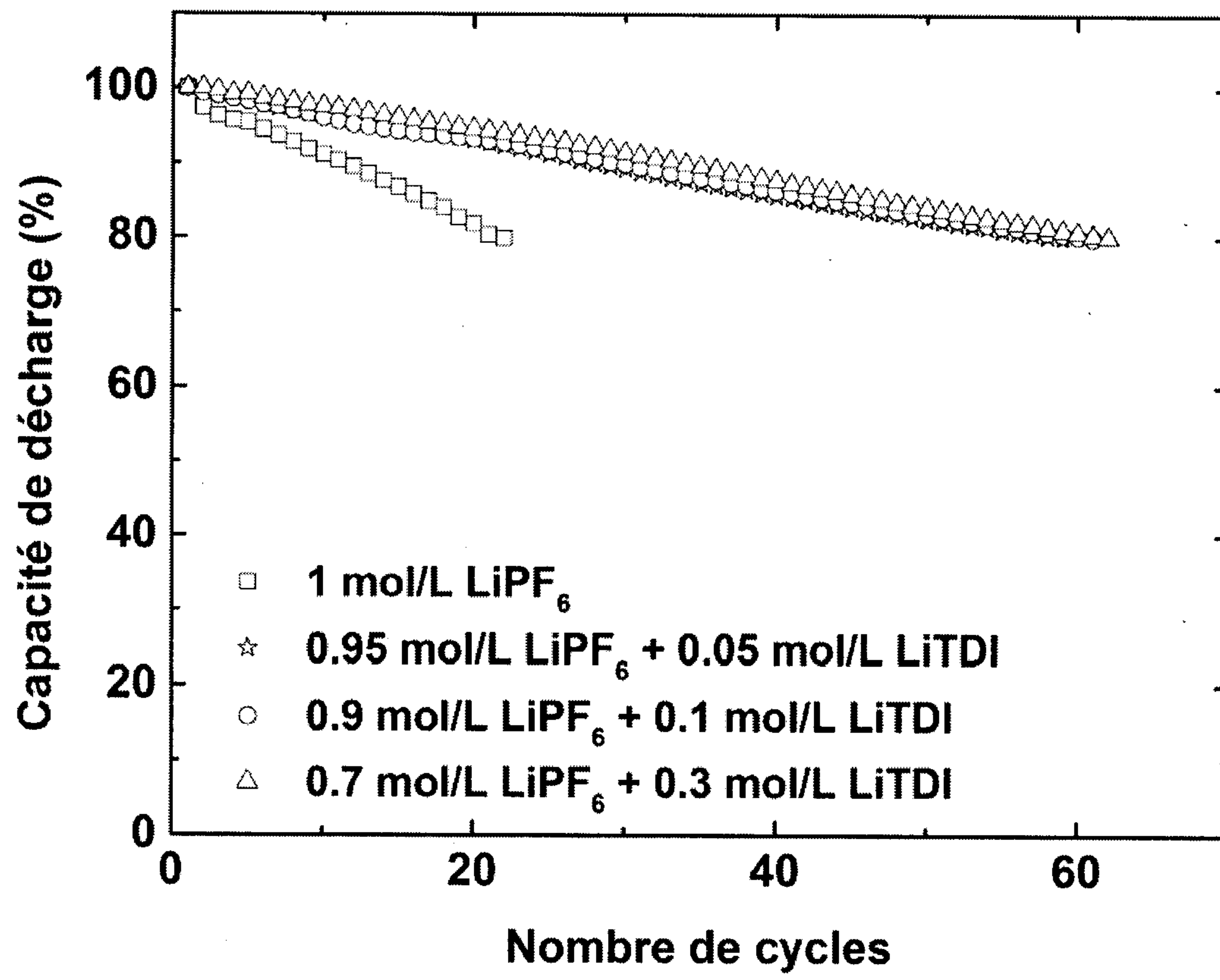


Figure 3

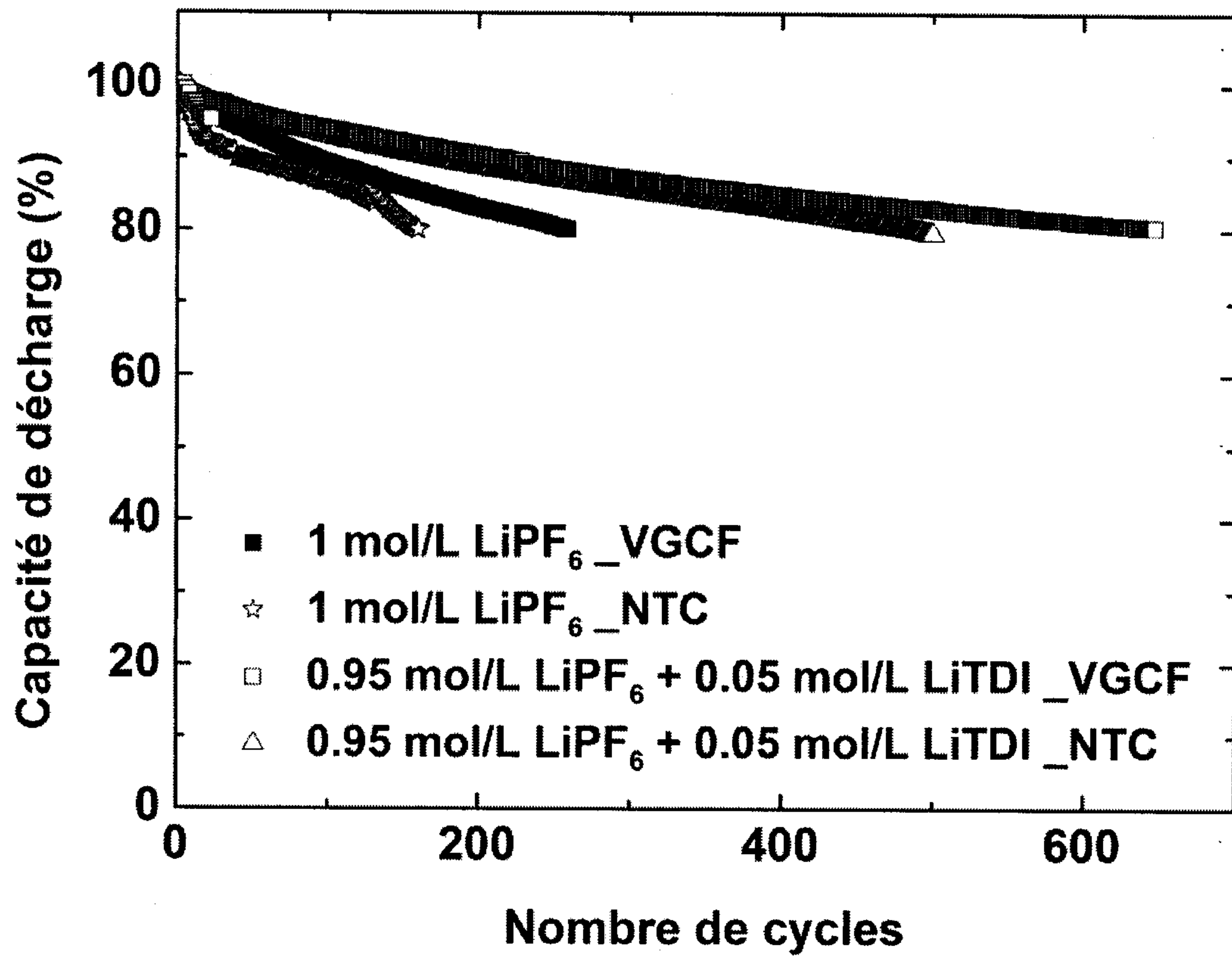


Figure 4

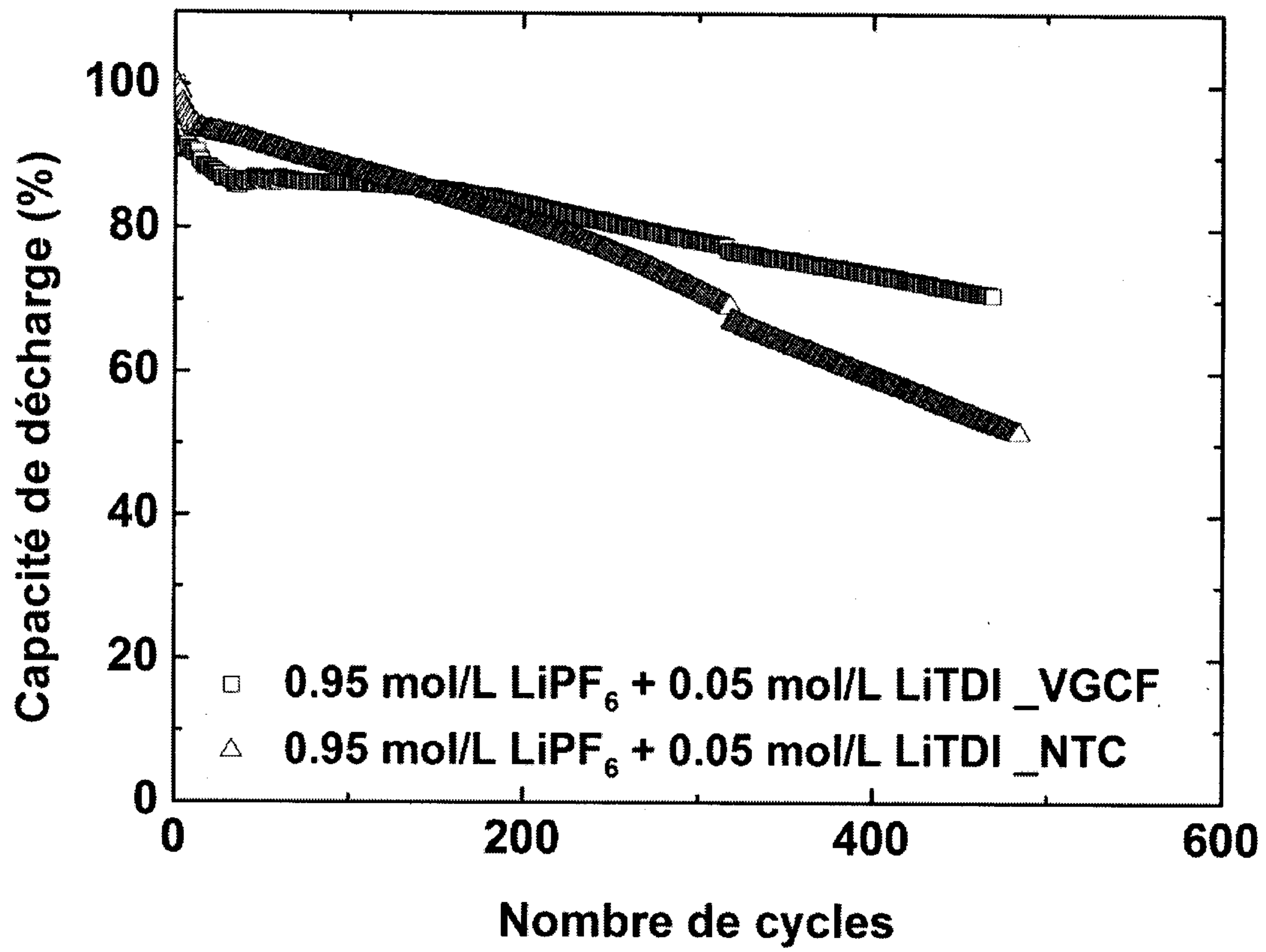


Figure 5

