

⑫

DEMANDE DE CERTIFICAT D'UTILITE

A3

②② Date de dépôt : 26.11.21.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 02.06.23 Bulletin 23/22.

⑤⑥ Les certificats d'utilité ne sont pas soumis à la
procédure de rapport de recherche.

⑥③ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAFT SAS — FR.

⑦② Inventeur(s) : DEMAUX Julien et OLIVIE Audrey.

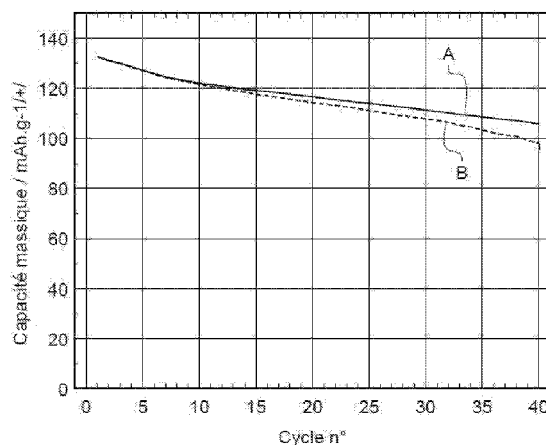
⑦③ Titulaire(s) : SAFT SAS.

⑦④ Mandataire(s) : HIRCH & ASSOCIES.

⑤④ Élément électrochimique lithium-ion.

⑤⑦ Un élément électrochimique comprenant :a) une cathode contenant une matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li⁺/Li ;b) une anode comprenant :au moins un oxyde lithié de titane (LTO); et/ou au moins un oxyde de titane et de niobium (TNO) c) un électrolyte gélifié comprenant une matrice polymérique dans laquelle est incorporé un mélange liquide comprenant au moins un sel de lithium, au moins une sulfone et un solvant comprenant au moins un carbonate linéaire.

Figure 1



Description

Titre de l'invention : Élément électrochimique lithium-ion

Domaine technique de l'invention

[0001] Le domaine technique de l'invention est celui des éléments électrochimiques de type lithium-ion, en particulier celui des éléments électrochimiques de type lithium-ion comportant un électrolyte gélifié.

Contexte de l'invention

[0002] Des éléments électrochimiques rechargeables de type lithium-ion sont connus de l'état de la technique. En raison de leurs densités d'énergie massique et volumique élevées, ils constituent une source d'énergie électrique prometteuse. Ils comportent au moins une cathode (électrode positive), dont la matière active est généralement un oxyde lithié d'au moins un métal de transition ou un phosphate lithié d'au moins un métal de transition, et au moins une anode (électrode négative) dont la matière active peut être à base de graphite.

[0003] L'électrolyte de tels éléments peut prendre les formes liquide, gélifiée ou solide.

[0004] La forme gélifiée procure certains avantages par rapport à la forme liquide. Elle permet en cas d'ouverture accidentelle du conteneur de l'élément d'éviter que de l'électrolyte ne se répande dans l'environnement dans lequel l'élément est placé.

[0005] L'électrolyte gélifié joue aussi le rôle d'une barrière empêchant la migration d'espèces chimiques d'une électrode vers une électrode de polarité opposée. Par exemple, il peut empêcher la migration d'ions de métaux de transition, tels que Mn et Ni, de la cathode vers l'anode. Cette migration est néfaste à la durée de vie de l'élément car ces espèces contribuent à une croissance excessive de la couche de passivation anodique, ce qui n'est pas souhaitable si une durée de vie élevée en cyclage est recherchée.

[0006] Certains électrolytes gélifiés présentent de plus une bonne résistance à l'oxydation induite par la présence de matières actives cathodiques fonctionnant à un potentiel élevé, typiquement supérieur ou égal à 4,5 V vs. Li⁺/Li.

[0007] Le document WO 2021/083681 décrit un élément électrochimique lithium-ion comportant un électrolyte gélifié à base de poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) p(VdF-HFP). Cette forme gélifiée est obtenue en mélangeant p(VdF-HFP) avec un solvant. L'électrolyte est stable vis-à-vis de l'oxydation à des potentiels supérieurs à 4,5 V par rapport à Li⁺/Li et également stable vis-à-vis de la réduction à des potentiels allant dans la plage de 1 à 1,5 V par rapport à Li⁺/Li. Cette stabilité permet de prolonger la durée de vie de l'élément en cyclage. Ce document enseigne qu'un cyclage sur une longue durée est possible si on associe p(VdF-HFP) à un carbonate linéaire en tant que solvant, par exemple le carbonate de diméthyle

(DMC) ou le carbonate de méthyle éthyle (EMC). De plus, les performances en décharge sous fort courant peuvent être améliorées en associant au carbonate linéaire un carbonate cyclique, tel que le carbonate d'éthyle (EC). Celui-ci agit en augmentant la conductivité ionique de l'électrolyte. De bonnes performances en puissance de l'élément peuvent être obtenues. Cependant, les carbonates cycliques sont des composés très réactifs vis-à-vis de l'anode et de la cathode. Au-delà d'une proportion d'environ 10% par rapport au volume total de solvant, ils contribuent de manière significative à l'augmentation des couches de passivation, à l'augmentation de l'impédance de l'élément et donc à une réduction de la durée de vie en cyclage de l'élément. Le carbonate linéaire seul, c'est-à-dire non associé à un carbonate cyclique, ne confère pas à l'électrolyte une conductivité ionique suffisante pour permettre des décharges sous fort courant. Il ressort qu'il n'est pas possible d'obtenir à la fois une amélioration de la durée de vie en cyclage et une amélioration des performances en décharge sous fort courant. L'amélioration des performances en décharge sous fort courant se fait au détriment de la durée de vie de l'élément.

[0008] On recherche donc un élément électrochimique comportant un électrolyte gélifié qui présente à la fois une bonne durée de vie en cyclage et la capacité à effectuer des décharges sous fort courant au cours de ce cyclage, sans toutefois que l'électrolyte ne contienne de carbonate cyclique.

[0009] On recherche également un moyen de modérer l'effet néfaste induit par la présence de carbonates cycliques dans l'électrolyte gélifié.

Résumé de l'invention

[0010] A cet effet, l'invention propose un élément électrochimique comprenant :

a) une cathode contenant une matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li ;

b) une anode comprenant :

au moins un oxyde lithié de titane (LTO) de formule

$\text{Li}_{x-a}\text{M}_a\text{Ti}_{y-b}\text{M}'_b\text{O}_{4-c-d}\text{X}_c$ dans laquelle $0 < x \leq 3$; $1 \leq y \leq 2,5$; $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq c \leq 2$ et $-2,5 \leq d \leq 2,5$; M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de

Na, K, Mg, Ca, B, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Al, Cu, Ag, Pr, Y et La ; M' représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mo, Mn, Ce, Sn, Zr, Si, W, V, Ta, Sb, Nb, Ru, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Cr, La, Pr, Bi, Sc, Eu, Sm, Gd, , Ce, Y et Eu ; X est au moins un élément choisi dans le groupe consistant en S, F, Cl et Br ; et/ou

au moins un oxyde de titane et de niobium (TNO) de formule :

$\text{Li}_x\text{Ti}_{a-y}\text{M}_y\text{Nb}_{b-z}\text{M}'_z\text{O}_{((x+4a+5b)/2)-c-d}\text{X}_c$ où $0 \leq x \leq 5$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 2$; $1 \leq a \leq 5$; $1 \leq b \leq 25$; $0,25 \leq a/b \leq 2$; $0 \leq c \leq 2$ et $0 \leq d \leq 2$; $0 < a-y$; $0 < b-z$;

M et M' représentent chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de

Li, Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm ;

X représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de S, F, Cl et Br ;

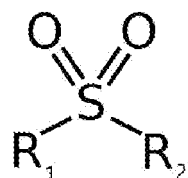
c) un électrolyte gélifié comprenant une matrice polymérique dans laquelle est incorporé un mélange liquide comprenant au moins un sel de lithium, au moins une sulfone et un solvant comprenant au moins un carbonate linéaire.

[0011] Il a été découvert que les carbonates cycliques pouvaient être remplacés par des sulfones. Les sulfones utilisées en petites quantités dans le mélange liquide agissent en tant qu'additif en contribuant à la formation d'interfaces stables à l'anode et à la cathode. Cette stabilité permet de conserver une bonne durée de vie de l'élément en cyclage, notamment à une température supérieure à la température ambiante, par exemple supérieure ou égale à 45°C. Les sulfones utilisées en plus grandes quantités, agissent en tant que co-solvant et contribuent à l'augmentation de la conductivité ionique de l'électrolyte en permettant à l'élément d'effectuer des décharges sous courant élevé, typiquement D/5, où D représente la capacité nominale de l'élément, sans que cette amélioration ne se fasse au détriment de la durée de vie de l'élément.

[0012] Selon un mode de réalisation, la matrice polymérique comprend un polymère fluoré.

[0013] Selon un mode de réalisation, la sulfone est une sulfone alkylée répondant à l'une des formules (I) et (II) :

[Chem.1]

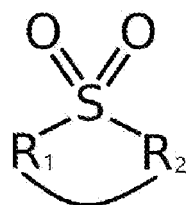


(I)

où R₁ et R₂ représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

[Chem 2]

[Chem.2]



(II)

où R₁ et R₂ représentant chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkylène comprenant de 1 à 4 atomes de carbone à la condition que le nombre d'atomes de carbone dans le cycle R₁SR₂ ne dépasse pas 6.

- [0014] Selon un mode de réalisation, le carbonate linéaire est choisi parmi le carbonate de méthyle éthyle (EMC) et le carbonate de diméthyle (DMC).
- [0015] Selon un mode de réalisation, l'électrolyte est exempt de carbonate cyclique.
- [0016] Selon un mode de réalisation, le solvant est exempt de composé fluoré.
- [0017] Selon un mode de réalisation, la sulfone est choisie parmi la méthyl isopropyl sulfone (MIS), l'éthyl isopropylsulfone (EIS), la di-méthyl sulfone (DMS), la tétraméthyl sulfone (TMS) et l'éthylméthyl sulfone (EMS).
- [0018] Selon un mode de réalisation, la proportion massique de ladite au moins une sulfone va de 0,5 à 35 % de la somme des masses du solvant, de ladite au moins une sulfone, et dudit au moins un sel de lithium, la masse de ladite au moins une sulfone n'étant pas comptée dans la masse de solvant.
- [0019] Selon un mode de réalisation, la proportion massique de ladite au moins une sulfone va de 0,75 à 15 % de la somme des masses du solvant, de ladite au moins une sulfone, et dudit au moins un sel de lithium, la masse de ladite au moins une sulfone n'étant pas comptée dans la masse de solvant.
- [0020] Selon un mode de réalisation, le sel de lithium est l'hexafluorure de lithium LiPF_6 et l'électrolyte ne contient pas d'autre sel de lithium.
- [0021] Selon un mode de réalisation, la matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li est choisie parmi :
- i) un composé 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 $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$ avec $0 < y+z$;
 - ii) un composé de formule $\text{Li}_x\text{M}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), où M est Ni ou Co ;
M, M' et M'' étant différents les uns des autres ; M' et M'' étant choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0,5 \leq 1-y-z \leq 1$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$;
 - iii) un composé de formule $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ de structure cristalline cubique où M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm et où $0 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 1$.
et un mélange de plusieurs des composés i), ii) et iii).
- [0022] Selon un mode de réalisation, la matrice polymérique est constituée d'un polymère de poly(fluorure de vinylidène) p(VdF) ou d'un polymère de poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) p(VdF-HFP) ou d'un mélange de poly(fluorure de vinylidène) p(VdF) et d'un polymère de poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) p(VdF-HFP).
- [0023] Selon un mode de réalisation,

a) la matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li est un composé de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO) où M' est Ni et M'' est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$ avec $0 < y+z$;

b) l'anode comprend au moins un oxyde lithié de titane de formule

$\text{Li}_{x-a}\text{M}_a\text{Ti}_{y-b}\text{M}'_b\text{O}_{4-c-d}\text{X}_c$ dans laquelle $0 < x \leq 3$; $1 \leq y \leq 2,5$; $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq c \leq 2$ et $2,5 \leq d \leq 2,5$; M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Al, Cu, Ag, Pr, Y et La ; M' représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mo, Mn, Ce, Sn, Zr, Si, W, V, Ta, Sb, Nb, Ru, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Cr, La, Pr, Bi, Sc, Eu, Sm, Gd, Ce, Y et Eu ; X est au moins un élément choisi dans le groupe consistant en S, F, Cl et Br ;

c) l'électrolyte gélifié comprend une matrice fluorée qui est un polymère de poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) dans laquelle est incorporé un mélange liquide comprenant du carbonate de méthyle éthyle (EMC), de l'éthylméthyl sulfone (EMS) ou de la tétraméthyl sulfone (TMS) et de l'hexafluorure de lithium LiPF_6 .

[0024] Selon un mode de réalisation,

a) la matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li a pour formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$;

b) l'oxyde lithié de titane a pour formule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Selon un mode de réalisation, la proportion massique d'éthyl méthyl sulfone ou de tétraméthyl sulfone va de 0,75 à 15% de la somme des masses du solvant, de ladite au moins une sulfone et dudit au moins un sel de lithium, la masse de ladite au moins une sulfone n'étant pas comptée dans la masse de solvant.

Brève description des figures

[0025] Des modes de réalisation de l'invention sont décrits ci-dessous plus en détail avec référence aux figures jointes.

[0026] [Fig.1] représente la variation de la capacité massique des éléments A et B au cours du cyclage à 25 °C au régime de charge et de décharge de C/10 et D/10.

[0027] [Fig.2] représente la variation de la capacité massique des éléments A et B au cours du cyclage à 60 °C au régime de charge et de décharge de C/10 et D/10.

[0028] [Fig.3] représente la variation de la capacité massique des éléments A et C au cours du cyclage à 60 °C au régime de charge et de décharge de C/10 et D/10.

[0029] [Fig.4] représente la variation de la capacité massique des éléments A, D et E au cours d'un cyclage à 45°C au régime de C/10 et D/10.

Description des modes de réalisation de l'invention

[0030] Les différents constituants d'un élément électrochimique selon l'invention vont être

décrits dans ce qui suit.

Electrolyte :

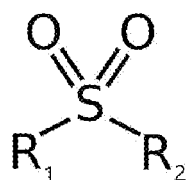
- [0031] L'électrolyte gelifié est obtenu en mélangeant un ou plusieurs polymères avec un mélange liquide comprenant au moins un sel de lithium, au moins une sulfone et un solvant comprenant au moins un carbonate linéaire. On entend par le terme « solvant », l'ensemble des composés de l'électrolyte ayant la propriété de mettre en solution ledit au moins un sel de lithium. Le solvant peut être constitué d'un seul composé tel qu'un carbonate linéaire qui est nécessairement présent. Il peut aussi être constitué de plusieurs composés, l'un au moins de ces composés étant un carbonate linéaire, les autres composés présentant également la propriété de mettre en solution ledit au moins un sel de lithium.
- [0032] La matrice polymérique comprend un polymère de préférence fluoré. Le polymère fluoré confère à l'électrolyte la propriété d'être difficilement inflammable. De préférence, la matrice polymérique est constituée uniquement de polymère fluoré. Le polymère peut être choisi parmi le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) p(VdF-HFP) ou le poly(fluorure de vinylidène) p(VdF). Un mélange de ces deux polymères est possible. Par comparaison avec p(VdF), p(VdF-HFP) présente une plus grande solubilité vis-à-vis du mélange liquide comprenant ledit au moins un sel de lithium et le solvant. P(VdF-HFP) présente de plus une plus grande stabilité sur la plage de fonctionnement de l'élément, par comparaison avec d'autres polymères contenant des atomes d'oxygène qui peuvent aisément être réduits à un faible potentiel ou être oxydés à un potentiel élevé, par exemple un poly(oxyde d'éthylène) ou un polyacrylate.
- [0033] La matrice polymérique peut représenter de 5 à 95 % ou de 5 à 50%, ou de 5 à 20% ou de 5 à 10% en masse par rapport à la masse du mélange liquide. Une plage de pourcentage préférée est la plage allant de 5 à 25%, de préférence encore allant de 10 à 20%. Cette plage préférée permet à la fois d'obtenir une bonne résistance de l'électrolyte à l'oxydation aux potentiels élevés de cathode ainsi qu'une bonne capacité réversible de l'élément. La résistance de l'électrolyte à l'oxydation peut diminuer si l'électrolyte contient 5 % ou moins de polymère. La capacité réversible de l'élément peut diminuer si le pourcentage de polymère ajouté au mélange liquide est supérieur à 25 %. De plus, pour un pourcentage de polymère supérieur à 25%, on peut observer une moins bonne imprégnation des électrodes par le polymère. Le polymère peut être insuffisamment en contact avec la porosité des électrodes.
- [0034] Ledit au moins un carbonate linéaire peut représenter de 99,5 à 70 % ou de 95 à 75 %, ou de 90 à 80% ou de 85 à 80% du volume du solvant. Ledit au moins un carbonate linéaire peut être choisi dans le groupe consistant en 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), le carbonate de méthyle éthyle (EMC) sont particulièrement préférés. Le solvant peut comprendre EMC avec éventuellement un ou plusieurs autres carbonates linéaires. Le solvant peut comprendre EMC éventuellement en mélange avec DMC. Le solvant peut être exempt de carbonates linéaires autres que EMC et DMC. Le solvant peut consister uniquement en EMC ou consister uniquement en DMC.

[0035] De préférence, le solvant ne contient pas de carbonate linéaire fluoré.

[0036] La présence d'une ou de plusieurs sulfones permet de remplacer totalement les carbonates cycliques ou de contrebalancer l'effet néfaste de la présence de carbonates cycliques dans l'électrolyte sur la durée de vie de l'élément. De préférence, la sulfone est alkylée. On entend par sulfone alkylée, un composé répondant à l'une des formules (I) et (II) :

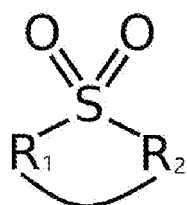
[Chem.3]



(I)

où R_1 et R_2 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone. De préférence, R_1 et R_2 sont choisis parmi un groupement méthyle, un groupement éthyle et un groupement isopropyle.

[Chem.4]



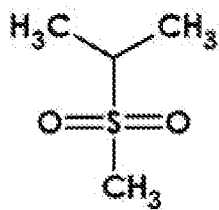
(II)

où R_1 et R_2 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkylène comprenant de 1 à 4 atomes de carbone à condition que le nombre d'atomes de carbone dans le cycle R_1SR_2 ne dépasse pas 6.

Parmi les composés répondant à la formule (I), on peut citer :

- la Méthyl Isopropyl Sulfone (MIS) :

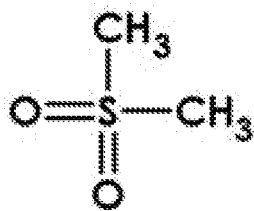
[Chem.5]



- la Di-Méthyl Sulfone (DMS) :

[Chem 6]

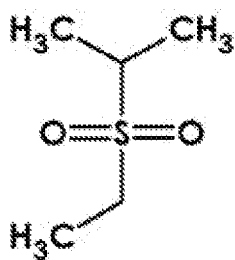
[Chem.6]



- l'Ethyl Isopropyl Sulfone (EIS) :

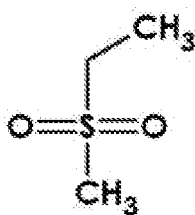
[Chem 7]

[Chem.7]



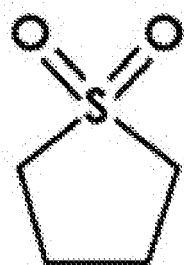
- l'Ethyl Méthyl sulfone (EMS) :

[Chem.8]



Parmi les composés répondant à la formule (II), on peut citer la Tétra Méthyl Sulfone (TMS) :

[Chem.9]



TMS et EMS sont les sulfones préférées. TMS est avantageusement choisie dans le cas où une conductivité ionique élevée de l'électrolyte est recherchée. EMS est avantageusement choisie dans le cas où une bonne stabilité du solvant vis-à-vis des potentiels élevés est recherchée.

[0037] De préférence, la sulfone n'est pas fluorée.

[0038] La sulfone peut être utilisée seule dans l'électrolyte ou en mélange avec d'autres sulfones. La ou les sulfones peuvent être ajoutées en faible proportion à l'électrolyte, en particulier pour neutraliser l'effet néfaste des carbonates cycliques sur la durée de vie de l'élément. Par exemple, la quantité totale de sulfone(s) peut aller de 0,5 à 10 % en masse ou de 0,75 à 5 % ou de 1 à 10 % ou de 1 à 5 % en masse par rapport à la masse totale de solvant, de sulfone(s) et de sel(s) de lithium, la masse de la ou des sulfones n'étant pas comptée dans la masse de solvant. A de telles proportions, la ou les sulfones agissent comme un additif modifiant les couches de passivation des électrodes pour les rendre plus stables.

[0039] La ou les sulfones peuvent être ajoutées en une proportion importante du mélange liquide utilisé pour gélifier le polymère. Par exemple, la quantité totale de sulfone(s) peut aller de 5 à 35 % en masse ou de 8 à 12 % ou de 10 à 30 % ou de 20 à 25 % par rapport à la masse totale de solvant, de sulfone(s) et de sel(s) de lithium, la masse de la ou des sulfones n'étant pas comptée dans la masse de solvant. La ou les sulfones agissent alors comme co-solvant. Elles améliorent la conductivité ionique de l'électrolyte.

[0040] Le solvant contient de préférence moins de 10% en volume de carbonate(s) cyclique(s). De préférence, il n'en contient pas.

[0041] De préférence, le solvant ne contient pas d'ester linéaire ou d'ester cyclique encore appelé lactone.

[0042] De préférence, le solvant ne contient pas d'éther.

[0043] De préférence, le solvant ne contient pas de composés fluorés, ceci afin d'éviter une passivation trop importante de l'oxyde lithié de titane de l'anode.

[0044] Ledit au moins un sel de lithium est de préférence l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 car il confère de la stabilité à l'électrolyte pour des valeurs élevées de potentiel. LiPF_6 peut être associé à un autre sel de lithium. Cependant, dans ce cas, les ions lithium issus de cet autre sel représentent au plus environ 10 % de la quantité totale d'ions lithium présents dans l'électrolyte gélifié.

[0045] De préférence, l'électrolyte gélifié ne contient ni bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), ni bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), ni tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , ni bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB), ni difluoro(oxalato)borate de lithium (LiDFOB). De préférence, l'électrolyte ne contient pas d'autre sel de lithium que l'hexafluorophosphate de lithium

LiPF₆.

[0046] La concentration dudit au moins un sel de lithium peut aller de 0,75 à 1,5 mol.L⁻¹. De préférence, elle va de 1 à 1,5 mol.L⁻¹. De préférence encore, elle est environ égale à 1 mol.L⁻¹.

[0047] Pour fabriquer l'électrolyte gélifié, on dissout ledit au moins un sel de lithium dans le solvant. Après dissolution du sel, on incorpore le polymère. Le mélange est agité pendant plusieurs minutes. Il peut être chauffé à une température ne dépassant pas 50°C afin d'accélérer le gonflement du polymère.

Matière active anodique :

[0048] La matière active anodique est caractérisée par une tension de fonctionnement d'environ 1,5 V par rapport au couple Li⁺/Li.

[0049] Elle peut être un oxyde lithié de titane (LTO) de formule

$\text{Li}_{x-a}\text{M}_a\text{Ti}_{y-b}\text{M}'_b\text{O}_{4-c-d}\text{X}_c$ dans laquelle $0 < x \leq 3$; $1 \leq y \leq 2,5$; $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq c \leq 2$ et $-2,5 \leq d \leq 2,5$; où M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Al, Cu, Ag, Pr, Y et La ; M' représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mo, Mn, Ce, Sn, Zr, Si, W, V, Ta, Sb, Nb, Ru, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Cr, La, Pr, Bi, Sc, Eu, Sm, Gd, Ce, Y et Eu ; X est au moins un élément choisi dans le groupe consistant en S, F, Cl et Br.

[0050] De préférence $0,5 \leq x \leq 3$;

[0051] De préférence, $a \leq 0,5$;

[0052] De préférence, $b \leq 0,25$;

[0053] De préférence, $c \leq 0,5$;

[0054] De préférence, $a=0$ et $b=0$ et $c=0$ et $d=0$.

[0055] Des exemples d'oxyde lithié de titane (LTO) sont $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$), Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, LiTi_2O_4 , $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ avec $0 < x \leq 2$ et $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$.

[0056] La matière active anodique peut aussi être un oxyde de titane et de niobium (TNO) de formule :

$\text{Li}_x\text{Ti}_{a-y}\text{M}_y\text{Nb}_{b-z}\text{M}'_z\text{O}_{((x+4a+5b)/2)-c-d}\text{X}_c$ où $0 \leq x \leq 5$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 2$; $1 \leq a \leq 5$; $1 \leq b \leq 25$; $0,25 \leq a/b \leq 2$; $0 \leq c \leq 2$ et $0 \leq d \leq 2$; $0 < a-y$; $0 < b-z$;

M et M' représentent chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Li, Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm ;

X représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de S, F, Cl et Br.

[0057] De préférence, $d \leq 0,5$.

[0058] Un composé préféré a pour formule $\text{Ti}_{1-y}\text{M}_y\text{Nb}_{2-z}\text{M}'_z\text{O}_{7-c}\text{X}_c$.

M peut être Zr ou V ou Zr associé à V.

M' peut être V.

M' peut être V associé à Sb ou V associé à Ta ou V associé à Sb et à Ta.

y peut aller de 0,01 à 0,10.

z peut aller de 0,01 à 1 ou de 0,1 à 0,5.

[0059] Des exemples d'oxydes de titane et de niobium sont :

TiNb_2O_7 , c'est-à-dire $x=y=z=c=d=0$; $a=1$ et $b=2$;

$\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$, c'est-à-dire $x=y=z=c=d=0$; $a=2$ et $b=2$;

$\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$, c'est-à-dire $x=y=z=c=d=0$; $a=2$ et $b=10$.

L'oxyde lithié de titane LTO et l'oxyde de titane et de niobium TNO peuvent être utilisés en mélange dans l'anode.

Mode de préparation d'une anode :

[0060] L'anode est préparée de manière conventionnelle. Elle consiste en un support conducteur utilisé comme collecteur de courant revêtu sur au moins l'une de ses faces d'une couche d'une composition de matière active anodique. Cette composition de matière active anodique contient LTO et/ou TNO et généralement un liant et un matériau conducteur électronique.

[0061] Le collecteur de courant est de préférence un support conducteur bidimensionnel tel qu'un feuillard plein ou perforé, de préférence en aluminium ou en alliage à base d'aluminium. Éventuellement, le collecteur de courant peut aussi être un feuillard en cuivre ou en alliage à base de cuivre. Le collecteur de courant peut être revêtu sur l'une ou ses deux faces d'une couche de carbone. Le feuillard de l'anode a une épaisseur généralement comprise entre 6 et 30 μm .

[0062] Le liant a pour fonction de renforcer la cohésion entre les particules de matière active ainsi que d'améliorer l'adhérence du mélange au collecteur de courant. Le liant peut contenir un ou plusieurs des composés suivants : polyfluorure de vinylidène (PVdF) et ses copolymères, polytétrafluoroéthylène (PTFE) et ses copolymères, polyacrylonitrile (PAN), poly(méthyl)- ou (butyl)méthacrylate, polychlorure de vinyle (PVC), poly(vinyl formale), polyester, polyétheramides séquencés, polymères d'acide acrylique, acide méthacrylique, acrylamide, acide itaconique, acide sulfonique, élastomère et les composés cellulosiques. Le ou les élastomères pouvant être utilisés comme liant peuvent être choisis parmi le styrène-butadiène (SBR), le butadiène-acrylonitrile (NBR), le butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR), et un mélange de plusieurs de ceux-ci.

[0063] Le matériau conducteur électronique est généralement choisi parmi le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes de carbones ou un mélange de ceux-ci. Il est utilisé en faible quantité, généralement 5 % ou moins par rapport à la somme des masses du mélange de matières actives, du ou des liant(s) et du matériau conducteur électronique. Le matériau conducteur électronique peut également se présenter sous la forme d'un revêtement de carbone autour des particules de matière active.

[0064] La matière active anodique est mélangée sous forme de poudre, généralement à un liant, et à un matériau conducteur électronique. On obtient ensuite une encre en incorporant à ce mélange un solvant organique ou aqueux. Cette encre est déposée sur au moins une face du collecteur de courant. En faisant varier la quantité de solvant incorporée au mélange, on peut faire varier la viscosité de l'encre avant de la déposer sur le collecteur de courant. Le collecteur de courant enduit d'encre est séché puis laminé afin d'ajuster son épaisseur. Une anode est ainsi obtenue.

[0065] Une composition typique d'anode, après évaporation du solvant contenu dans l'encre, est :

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

Matière active cathodique :

[0066] La cathode contient une ou plusieurs matière(s) active(s) cathodique(s) caractérisée(s) par un potentiel de fonctionnement en charge ou en décharge supérieur à 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li . Cette caractéristique est une caractéristique intrinsèque de la matière active et peut être aisément mesurée par des essais de routine pour un homme du métier. Pour ce faire, l'homme du métier réalise un élément électrochimique comprenant une première électrode constituée de lithium métallique et une seconde électrode comprenant la matière active dont on veut déterminer le potentiel par rapport au couple électrochimique Li^+/Li . Ces deux électrodes sont séparées par une membrane microporeuse en polyoléfine, typiquement en polyéthylène, et/ou en polypropylène imprégné d'électrolyte, pouvant être :

i) soit un mélange de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP), de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et de carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC),

ii) soit un mélange de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP), de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et d'acétate de 2,2,2-trifluoroéthyle (F3EA), dans lequel est dissous du LiPF_6 à une concentration de 1 mol.L^{-1} . La mesure de potentiel est réalisée à 25°C . Des matières actives présentant un potentiel de fonctionnement supérieur à 4,7 V par rapport au potentiel du couple électrochimique Li^+/Li sont également décrites dans la littérature.

[0067] On peut citer comme composés présentant un potentiel de fonctionnement en charge ou en décharge supérieur à 4,7 V par rapport à Li^+/Li les exemples suivants :

i) les composés de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO) de la famille des spinelles, 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 $1 \leq x \leq 1,4$;

$0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$ avec $0 < y + z$. De préférence, au moins un des éléments M' ou M'' est Ni ou Co.

ii) les composés de formule $\text{Li}_x\text{M}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), où M est Ni ou Co ; M, M' et M'' étant différents les uns des autres ; M' et M'' étant choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0,5 \leq 1-y-z \leq 1$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$;

iii) les composés de formule $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ de structure cristalline cubique où M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm et où $0 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 1$.

[0068] Un exemple préféré de composé de type i) a pour formule $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ où $0 \leq y \leq 0,6$, tel que $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$.

[0069] Des exemples préférés de composé de type ii) sont LiNiPO_4 et LiCoPO_4 .

[0070] La matière active cathodique fonctionnant à un potentiel supérieur à 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li peut être mélangée à un phosphate lithié de formule :

$\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ où $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,2$ et M est choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo. Le plateau de tension à 4,7 V attribuable à la matière active cathodique fonctionnant à un potentiel supérieur à 4,7 V reste visible sur les courbes de charge/décharge de l'élément, même en présence de ce phosphate lithié.

[0071] Ne présentent pas un potentiel de fonctionnement supérieur à 4,7 V par rapport au potentiel du couple électrochimique Li^+/Li les composés de type $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ typiquement

LiCoO_2 , $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ typiquement LiNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ typiquement LiMnO_2 , avec $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$, $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (matériaux dits NMC), avec $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 < y \leq 0,5$ et $0 < z \leq 0,5$; $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (matériaux dits NCA), avec $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 < y \leq 0,5$ et $0 < z \leq 0,5$; LiMn_2O_4 et ceux du type $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ où $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,5$ (typiquement LiFePO_4). M représente un élément substituant de l'élément de transition.

Mode de préparation d'une cathode :

[0072] On prépare un mélange comprenant une ou plusieurs matières actives telles que décrites ci-avant, un ou plusieurs liants, un ou plusieurs additifs, éventuellement un composé bon conducteur électronique, tel que le noir de carbone et un solvant aqueux ou organique.

[0073] 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), le poly(fluorure de vinylidène-

co-hexafluoropropylène) (PVdF-HFP), le caoutchouc butadiène-acrylonitrile (NBR) et le caoutchouc butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR) et un mélange de ceux-ci.

[0074] Un ou plusieurs additif(s) peu(ven)t être incorporé(s) au mélange. L'additif peut être choisi parmi le difluorophosphate de lithium (LiPO_2F_2), le sulfate d'éthylène (ESA), et l'oxalate de lithium ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

[0075] Le ou les additif(s) peuvent être incorporé(s) au mélange à raison chacun de 0,05 à 1 % en masse d'additif par rapport à la masse de la ou des matières actives cathodiques, de préférence de 0,10 à 0,80 %, de préférence encore de 0,20 à 0,50 %. Une quantité totale d'additif(s) supérieure à 1 % peut entraîner une augmentation de la résistance de la composition de matière active cathodique. L'additif préféré est LiPO_2F_2 car d'une part, il est peu soluble dans l'électrolyte et d'autre part, même en cas de décomposition, il ne génère pas de gaz de façon excessive. La décomposition éventuelle de LiPO_2F_2 n'entraîne pas d'augmentation notable de la pression interne du conteneur de l'élément. Ces additifs permettent la création d'une couche passivante au voisinage de la cathode, qui limite la décomposition de l'électrolyte à haut potentiel. L'incorporation d'un ou de plusieurs de ces additifs dans la formulation de l'encre de la cathode permet de bénéficier de la présence de ces additifs directement à la cathode et ainsi de s'affranchir du problème de la limitation de l'apport en ces additifs à la cathode en raison de la lenteur de leur diffusion à travers le volume de l'électrolyte.

[0076] Une composition typique de cathode, après évaporation du solvant contenu dans l'encre, est la suivante :

- de 75 à 95 % en masse de matière active cathodique, de préférence de 80 à 90 % ;
- de 2 à 15 % en masse de liant(s), de préférence 10 % ;
- de 2 à 10 % en masse de composé conducteur électronique, de préférence 10 % ;
- de 0,04 à moins de 1 % en masse d'additif(s).

[0077] L'encre de la cathode obtenue est déposée sur l'une ou les deux faces d'un collecteur de courant. Le collecteur de courant de la cathode 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, et l'acier inoxydable. Le collecteur de courant de la cathode est généralement un feuillard en aluminium ou un alliage comprenant majoritairement de l'aluminium. Le feuillard de la cathode a une épaisseur généralement comprise entre 6 et 30 μm . Selon un mode de réalisation préféré, le collecteur en aluminium de la cathode est recouvert d'un revêtement conducteur, comme par exemple le noir de carbone, le graphite.

[0078] Le collecteur de courant enduit d'encre est séché puis laminé afin d'ajuster son épaisseur. Une cathode est ainsi obtenue.

Séparateur :

[0079] Un séparateur est généralement intercalé entre une anode et une cathode pour éviter d'éventuels courts-circuits. Le matériau du séparateur peut être choisi parmi les matériaux suivants : une polyoléfine, par exemple le polypropylène PP, le polyéthylène PE, 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 polyéthylène (PET) et le téréphtalate de polybutylène (PBT). Avantageusement, 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 . Le séparateur peut être revêtu d'un revêtement organique, par exemple comprenant un acrylate ou PVdF ou P(VdF-HFP).

[0080] Un séparateur préféré est constitué de polyéthylène ou est constitué de l'association de trois couches qui sont polypropylène PP / polyéthylène PE / polypropylène PP.

Préparation du faisceau électrochimique :

[0081] Dans une première variante, on dépose l'électrolyte gélifié au contact de la composition de matière active cathodique. On dépose ensuite un séparateur sur la composition de matière active cathodique imprégnée d'électrolyte gélifié. On enduit d'électrolyte gélifié la face du séparateur destinée à être en contact avec la composition de matière active anodique. On applique ensuite une anode au contact de l'électrolyte gélifié.

[0082] Dans une seconde variante, on dépose de l'électrolyte gélifié d'une part sur la composition de matière active cathodique et d'autre part sur la composition de matière active anodique. On intercale un séparateur entre la composition de matière active cathodique et la composition de matière active anodique imprégnées d'électrolyte gélifié.

[0083] Dans une troisième variante, on imbibe d'électrolyte gélifié les deux faces du séparateur et on insère le séparateur entre une cathode et une anode.

[0084] On obtient à l'issue de ces différentes variantes, un montage dans lequel l'électrolyte gélifié et le séparateur sont pris en sandwich entre une anode et une cathode. On peut noter que la présence d'un séparateur n'est pas nécessaire si la masse de polymère représente au moins 50 % de la masse de l'électrolyte gélifié. L'électrolyte gélifié joue dans ce cas à la fois le rôle de séparateur et d'électrolyte.

[0085] Avant de débiter la « formation » des électrodes, c'est-à-dire d'effectuer un premier cycle de charge/décharge de l'élément, il peut être utile de laisser reposer l'élément à une température supérieure à la température ambiante, par exemple 50 ou 60°C, pendant plusieurs heures, par exemple de 5 à 15 heures, de manière à favoriser l'imprégnation de la matière active des électrodes par l'électrolyte gélifié.

Formation de l'élément :

[0086] La formation de l'élément peut être effectuée à une température inférieure ou égale à 50°C, par exemple allant de 20 à 50°C. Une augmentation de la température de formation permet une meilleure imbibition des pores des électrodes par l'électrolyte gélifié.

EXEMPLES

[0087] Des éléments A à F différant par la composition de leur électrolyte ont été fabriqués. La composition des électrolytes est indiquée dans le Tableau 1. Dans tous les éléments, la matière active cathodique est $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ et la matière active anodique est $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Le sel de lithium est LiPF_6 à la concentration de 1 mol.L⁻¹.

[0088] [Tableaux1]

Elément	Electrolyte
A ^(*)	Gélifié par 10 % p(VdF-HFP) Solvant : EC : EMC (30 : 70 vol.)
B	Gélifié par 10 % p(VdF-HFP) Solvant : EMS : EMC (10 ⁽¹⁾ : 90 vol.)
C	Gélifié par 10 % p(VdF-HFP) Solvant : TMS : EMC (10 ⁽²⁾ : 90 vol.)
D	Gélifié par 10 % p(VdF-HFP) Solvant : EC : EMC (30 : 70 vol.) et ajout de 1 % ⁽³⁾ en masse de EMS par rapport à la masse totale EC+EMC+LiPF ₆
E	Gélifié par 10 % p(VdF-HFP) Solvant : EC : EMC (30 : 70 vol.) et ajout de 5 % ⁽⁴⁾ en masse de EMS par rapport à la masse totale EC+EMC+LiPF ₆
F ^(*)	Liquide Solvant : EC : EMC (30 : 70 vol.)

(*) Elément ne faisant pas partie de l'invention

⁽¹⁾ correspondant à 9,32 % en masse de EMS par rapport à la masse totale
EMS+EMC+LiPF₆

⁽²⁾ correspondant à 10,6 % en masse de TMS par rapport à la masse totale
TMS+EMC+LiPF₆

⁽³⁾ correspondant à 0,99 % en masse de EMS par rapport à la masse totale
EMS+EC+EMC+LiPF₆

⁽⁴⁾ correspondant à 4,78 % en masse de EMS par rapport à la masse totale EMS+EC+EMC+LiPF₆

a) Effet du remplacement du carbonate cyclique par une sulfone :

- [0089] L'élément B diffère de l'élément A par la présence dans l'électrolyte d'éthyl méthyl sulfone en remplacement du carbonate d'éthylène. Les éléments A et B ont subi un cyclage au régime de C/10 et D/10 à 25°C entre les tensions limites de 1,3 et 3,4 V. On a représenté sur la [Fig.1] la variation de la capacité massique de ces éléments au cours du cyclage. On note que l'élément B présente des performances quasiment aussi bonnes que celles de l'élément A, même en l'absence de carbonate d'éthylène. Une proportion massique d'environ 10 % d'éthyl méthyl sulfone suffit à remplacer le carbonate d'éthylène.
- [0090] Les éléments A, B et C ont subi un cyclage dans les mêmes conditions de charge/décharge que celles décrites précédemment, mais à une température de 60°C, dans le but d'accélérer le vieillissement des éléments. On a représenté sur la [Fig.2] la variation de la capacité massique des éléments A et B au cours du cyclage. On constate qu'à partir du 10^{ème} cycle et jusqu'à la fin du cyclage, l'élément B présente une capacité massique supérieure à celle de l'élément A.
- [0091] On a représenté sur la [Fig.3] la variation de la capacité massique des éléments A et C au cours du cyclage. On constate également qu'à partir du 10^{ème} cycle et jusqu'à la fin du cyclage, l'élément C comprenant une sulfone présente une capacité massique supérieure à celle de l'élément A. Les éléments B et C dont l'électrolyte gélifié contient une sulfone présentent de meilleures performances que l'élément A dont l'électrolyte gélifié contient un carbonate cyclique.

b) Sulfone en tant qu'additif à un électrolyte gélifié contenant un carbonate cyclique :

- [0092] Dans les éléments D et E, la sulfone a été incorporée en petites quantités, respectivement 1 et 5 % en masse, au mélange liquide composé de EC, EMC et du sel LiPF₆. Les éléments A, D et E ont subi un cyclage au régime de C/10 et D/10 à 45°C entre les tensions limites de 1,5 et 3,4 V. On a représenté sur la [Fig.4] la variation de la capacité massique de ces éléments au cours du cyclage. On note que l'élément A dont l'électrolyte contient un carbonate cyclique est celui qui présente les moins bonnes performances. L'ajout de seulement 1% ou de 5% en masse de sulfone dans l'électrolyte des éléments D et E permet de ralentir la baisse de la capacité massique. Une sulfone, même utilisée en petite quantité, améliore donc sensiblement la durée de vie de l'élément à une température supérieure à l'ambiante.

c) Tests d'inflammabilité

- [0093] Des tests d'inflammabilité ont été menés selon la norme UL94V. Des bandes de papier imprégnées de l'électrolyte des éléments F, A, B et C ont été enflammées deux fois et la durée totale d'inflammation des bandelettes a été mesurée. Le Tableau 2

indique les durées totales d'inflammation des bandelettes.

[Tableaux2]

Elément	Durée d'inflammation (s)
F	17
A	8
B	4
C	4

[0094] On note que le remplacement de l'électrolyte liquide par un électrolyte gélifié (élément A vs. élément F) a permis de diviser par 2 la durée d'inflammation. La durée d'inflammation a encore été divisée par 2 en remplaçant le carbonate d'éthylène de l'élément A par une sulfone dans les éléments B et C. Un tel résultat est surprenant compte-tenu de la faible proportion de sulfone (10%) dans le solvant de l'électrolyte des éléments B et C. En conclusion, l'association d'un polymère gélifié avec une sulfone permet de diviser par 4 la durée d'inflammation en comparaison avec un élément dont l'électrolyte est liquide et contient un carbonate cyclique. L'élément selon l'invention permet donc d'accroître la sécurité de l'utilisateur d'un tel élément.

Revendications

[Revendication 1]

Elément électrochimique comprenant :

a) une cathode contenant une matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li ;

b) une anode comprenant :

au moins un oxyde lithié de titane (LTO) de formule

$\text{Li}_{x-a}\text{M}_a\text{Ti}_{y-b}\text{M}'_b\text{O}_{4-c-d}\text{X}_c$ dans laquelle $0 < x \leq 3$; $1 \leq y \leq 2,5$; $0 \leq a \leq 1$;

$0 \leq b \leq 1$; $0 \leq c \leq 2$ et

$-2,5 \leq d \leq 2,5$; M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Al, Cu, Ag, Pr, Y et La ; M' représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mo, Mn, Ce, Sn, Zr, Si, W, V, Ta, Sb, Nb, Ru, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Cr, La, Pr, Bi, Sc, Eu, Sm, Gd, , Ce, Y et Eu ; X est au moins un élément choisi dans le groupe consistant en S, F, Cl et Br ; et/ou

au moins un oxyde de titane et de niobium (TNO) de formule :

$\text{Li}_x\text{Ti}_{a-y}\text{M}_y\text{Nb}_{b-z}\text{M}'_z\text{O}_{((x+4a+5b)/2)-c-d}\text{X}_c$ où $0 \leq x \leq 5$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 2$; $1 \leq a \leq 5$; $1 \leq b \leq 25$; $0,25 \leq a/b \leq 2$; $0 \leq c \leq 2$ et $0 \leq d \leq 2$; $0 < a-y$; $0 < b-z$;

M et M' représentent chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Li, Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm ;

X représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de S, F, Cl et Br ;

c) un électrolyte gélifié comprenant une matrice polymérique dans laquelle est incorporé un mélange liquide comprenant au moins un sel de lithium, au moins une sulfone et un solvant comprenant au moins un carbonate linéaire.

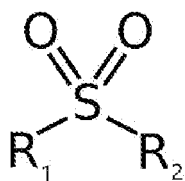
[Revendication 2]

Elément électrochimique selon la revendication 1, dans lequel la matrice polymérique comprend un polymère fluoré.

[Revendication 3]

Elément électrochimique selon la revendication 1 ou 2, dans lequel la sulfone est une sulfone alkylée répondant à l'une des formules (I) et (II) :

[Chem.10]

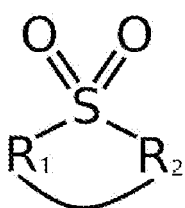


(I)

où R_1 et R_2 représentent chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone ;

[Chem 11]

[Chem.11]



(II)

où R_1 et R_2 représentant chacun, indépendamment l'un de l'autre, un groupement alkylène comprenant de 1 à 4 atomes de carbone à la condition que le nombre d'atomes de carbone dans le cycle R_1SR_2 ne dépasse pas 6.

- [Revendication 4] Élément électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le carbonate linéaire est choisi parmi le carbonate de méthyle éthyle (EMC) et le carbonate de diméthyle (DMC).
- [Revendication 5] Élément électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte est exempt de carbonate cyclique.
- [Revendication 6] Élément électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le solvant est exempt de composé fluoré.
- [Revendication 7] Élément électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la sulfone est choisie parmi la méthyl isopropyl sulfone (MIS), l'éthyl isopropylsulfone (EIS), la di-méthyl sulfone (DMS), la tétraméthyl sulfone (TMS) et l'éthylméthyl sulfone (EMS).
- [Revendication 8] Élément électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la proportion massique de ladite au moins une sulfone va de 0,5 à 35 % de la somme des masses du solvant, de ladite au moins une sulfone, et dudit au moins un sel de lithium, la masse de ladite au moins une sulfone n'étant pas comptée dans la masse de solvant.
- [Revendication 9] Élément électrochimique selon la revendication 8, dans lequel la proportion massique de ladite au moins une sulfone va de 0,75 à 15 %

de la somme des masses du solvant, de ladite au moins une sulfone, et dudit au moins un sel de lithium, la masse de ladite au moins une sulfone n'étant pas comptée dans la masse de solvant.

[Revendication 10] Élément électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le sel de lithium est l'hexafluorure de lithium LiPF_6 et l'électrolyte ne contient pas d'autre sel de lithium.

[Revendication 11] Élément électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li est choisie parmi :

i) un composé 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 $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$ avec $0 < y+z$;

ii) un composé de formule $\text{Li}_x\text{M}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), où M est Ni ou Co ;

M, M' et M'' étant différents les uns des autres ; M' et M'' étant choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0,5 \leq 1-y-z \leq 1$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$;

iii) un composé de formule $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ de structure cristalline cubique où M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm et où $0 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 1$.

et un mélange de plusieurs des composés i), ii) et iii).

[Revendication 12] Élément électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel la matrice polymérique est constituée d'un polymère de poly(fluorure de vinylidène) p(VdF) ou d'un polymère de poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) p(VdF-HFP) ou d'un mélange de poly(fluorure de vinylidène) p(VdF) et d'un polymère de poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) p(VdF-HFP).

[Revendication 13] Élément électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel :

a) la matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li est un composé de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO) où M' est Ni et M'' est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$ avec $0 < y+z$;

b) l'anode comprend au moins un oxyde lithié de titane de formule $\text{Li}_{x-a}\text{M}_a\text{Ti}_{y-b}\text{M}'_b\text{O}_{4-c-d}\text{X}_c$ dans laquelle $0 < x \leq 3$; $1 \leq y \leq 2,5$; $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq c \leq 2$ et $-2,5 \leq d \leq 2,5$; M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Al, Cu, Ag, Pr, Y et La ; M' représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mo, Mn, Ce, Sn, Zr, Si, W, V, Ta, Sb, Nb, Ru, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Cr, La, Pr, Bi, Sc, Eu, Sm, Gd, Ce, Y et Eu ; X est au moins un élément choisi dans le groupe consistant en S, F, Cl et Br ;

c) l'électrolyte gélifié comprend une matrice fluorée qui est un polymère de poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) dans laquelle est incorporé un mélange liquide comprenant du carbonate de méthyle éthyle (EMC), de l'éthylméthyl sulfone (EMS) ou de la tétraméthyl sulfone (TMS) et de l'hexafluorure de lithium LiPF_6 .

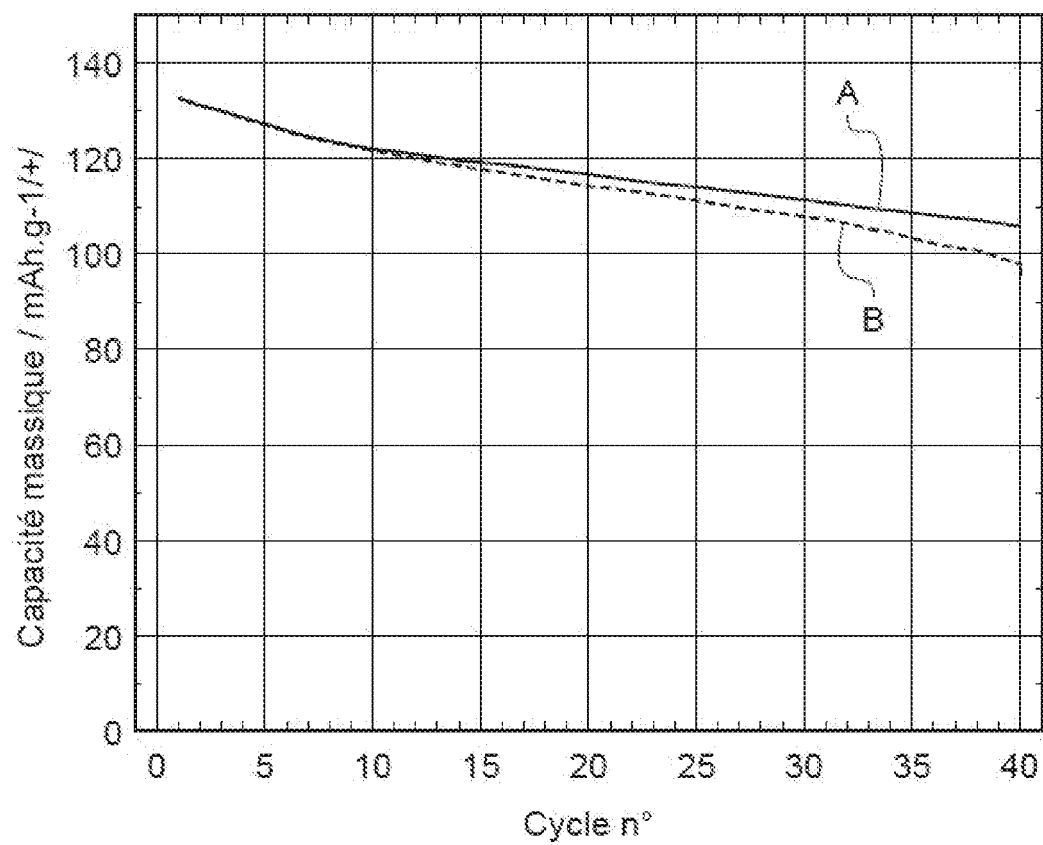
[Revendication 14] Élément électrochimique selon la revendication 13, dans lequel :

a) la matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li a pour formule $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$;

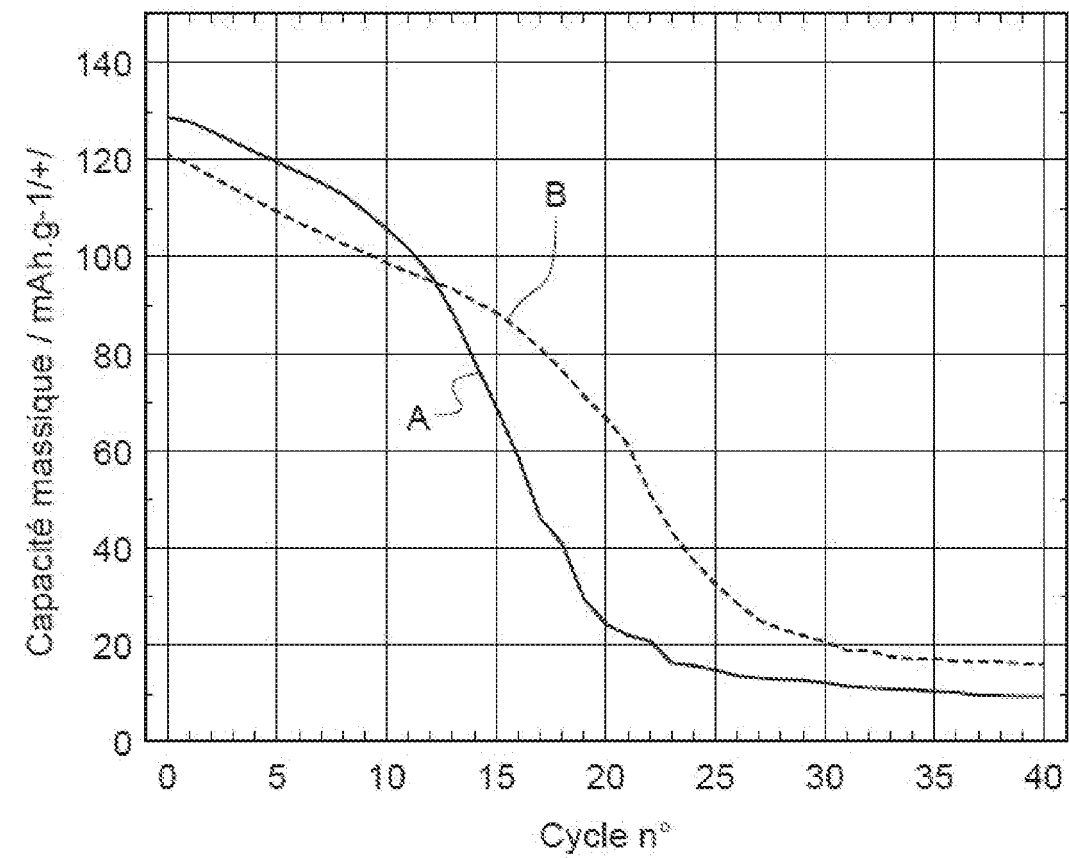
b) l'oxyde lithié de titane a pour formule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

[Revendication 15] Élément électrochimique selon la revendication 14, dans lequel la proportion massique d'éthyl méthyl sulfone ou de tétraméthyl sulfone va de 0,75 à 15% de la somme des masses du solvant, de ladite au moins une sulfone et dudit au moins un sel de lithium, la masse de ladite au moins une sulfone n'étant pas comptée dans la masse de solvant.

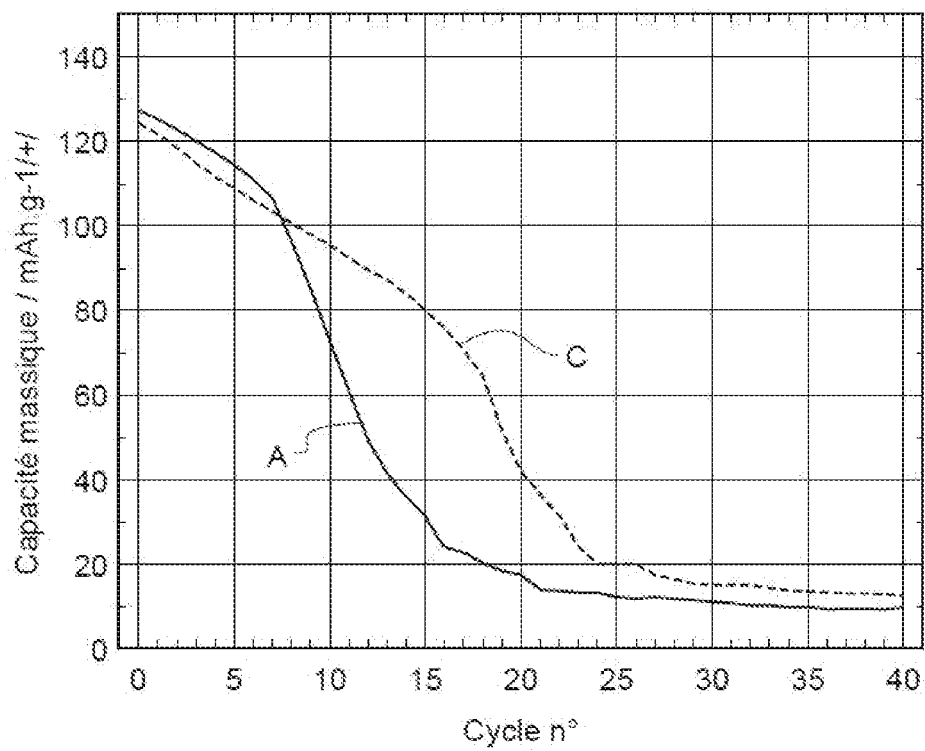
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

