

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

3 142 293

②1 N° d'enregistrement national : **22 12219**

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 M 10/056** (2023.01), **H 01 M 10/052**, **C 07 C 317/28**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.11.22.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 24.05.24 Bulletin 24/21.

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

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : **ARKEMA FRANCE Société Anonyme**
— FR.

⑦2 Inventeur(s) : **COUTURIER Jean-Luc et BICHON Marie.**

⑦3 Titulaire(s) : **ARKEMA FRANCE Société Anonyme.**

⑦4 Mandataire(s) : **ARKEMA FRANCE.**

⑤4 **Electrolyte à haute concentration locale en LiFSI.**

⑤7 L'invention concerne une composition d'électrolyte comprenant :

un sel de bis(fluorosulfonyl)imide de lithium ; au moins un solvant organique non fluoré ; au moins un diluant qui est un composé halogéné de formule (I) :

dans laquelle chacun des groupements R1, R2 et R3 est indépendamment de formule brute $C_xR'(2x+1)-yHy$, chaque R' étant choisi indépendamment parmi F et Cl, chaque x étant un nombre de 1 à 6 et chaque y étant un nombre de 0 à $2x+1$;

la concentration en sel de bis(fluorosulfonyl)imide de lithium étant supérieure ou égale à 2 M par rapport au(x) solvant(s) organique(s) non fluoré(s).

Pas de figure

FR 3 142 293 - A1



Description

Titre de l'invention : Electrolyte à haute concentration locale en LiFSI

Domaine de l'invention

- [0001] La présente invention concerne une composition d'électrolyte comprenant un sel de bis(fluorosulfonyl)imide de lithium. La présente invention concerne également une cellule électrochimique comprenant ladite composition et une batterie comprenant ladite cellule électrochimique.

Arrière-plan technique

- [0002] Les batteries lithium (Li), telles que les batterie lithium-ion (Li-ion), sont communément utilisées dans les véhicules électriques et les appareils mobiles et portables.
- [0003] Une batterie Li-ion comprend au moins une électrode négative (anode), une électrode positive (cathode), un électrolyte et de préférence un séparateur. L'électrolyte est généralement constitué d'un sel de lithium dissous dans un solvant qui est généralement un mélange de solvants organiques, afin d'avoir un bon compromis entre la viscosité et la constante diélectrique de l'électrolyte.
- [0004] Le marché des batteries Li-ion nécessite de développer des batteries de plus forte puissance. Cela passe par l'augmentation du voltage nominal des batteries Li-ion. Pour atteindre les voltages visés, des électrolytes de grande pureté sont nécessaires.
- [0005] Dans le domaine des batteries Li-ion, le sel actuellement le plus utilisé est le LiPF_6 . Ce sel présente de nombreux désavantages tels qu'une stabilité thermique limitée, une sensibilité à l'hydrolyse et donc une plus faible sécurité de la batterie.
- [0006] De nouveaux sels de lithium de type sulfonylimide ont été développés pour tenter d'améliorer les performances des batteries, notamment le LiTFSI (bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium) et le LiFSI (bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium). Ces sels présentent peu ou pas de décomposition spontanée, et sont plus stables vis-à-vis de l'hydrolyse que le LiPF_6 . Néanmoins, le LiTFSI présente le désavantage d'être corrosif vis-à-vis des collecteurs de courant en aluminium.
- [0007] Les couches de passivation formées lors des premiers cycles de charge / décharge d'une batterie sont primordiales pour sa durée de vie. Comme couches de passivation, on peut notamment citer la passivation de l'aluminium qui est généralement le collecteur de courant utilisé à la cathode, et l'interface solide-électrolyte (ou « *Solid Electrolyte Interface* » en anglais, ou SEI) qui est la couche à la fois inorganique et polymérique qui se forme aux interfaces anode / électrolyte et cathode / électrolyte. La stabilité de ces interfaces est un enjeu important pour l'amélioration de la durée de vie

des batteries.

- [0008] Le sel LiFSI donne en général lieu à des SEI ayant une qualité insatisfaisante. De plus, son utilisation à haute concentration conduit à des difficultés de viscosité excessive, et donc de mauvaise mouillabilité du séparateur et des électrodes.
- [0009] Il est connu de préparer un électrolyte à haute concentration locale en sel de lithium. Un tel électrolyte repose sur l'utilisation d'un solvant en combinaison avec un diluant (ou mauvais solvant), qui permet d'obtenir des amas de sel à haute concentration dans le solvant, qui sont distribués dans le diluant.
- [0010] Le document US 10,367,232 décrit des électrolytes comprenant un sel de lithium, un solvant et un diluant dans lequel le sel de lithium est relativement peu soluble. Le sel peut être présent par exemple dans une concentration d'au moins 3 M par rapport au solvant. Le diluant est choisi parmi le 1,1,2,2-tétrafluoroéthyl-2,2,2,3-tétrafluoropropyl éther (TTE), le bis (2,2,2-trifluoroéthyl) éther (BTFE), le 1,1,2,2-tétrafluoroéthyl-2,2,2-trifluoroéthyl éther (TFTFE), le méthoxynonafluorobutane (MOFB) et l'éthoxynonafluorobutane (EOFB).
- [0011] Le document US 2020/0328475 concerne un électrolyte à haute concentration locale en sel, comprenant un solvant et un diluant choisi parmi un glyme fluoré et un éther fluoré. S'agissant de l'éther fluoré, deux exemples sont fournis : le TTE et le BTFE.
- [0012] L'article *Review - Localized High-Concentration Electrolytes for Lithium Batteries*, de Cao et al. (*J. Electrochem. Soc.* 168:010522, 2021) contient une présentation générale des électrolytes à haute concentration locale en sel. Le TTE et le BTFE sont cités en tant que diluants.
- [0013] Le document WO 2022/150414 décrit certains éthers fluorés et leur utilisation pour le refroidissement des dispositifs électroniques par immersion. Le document mentionne également de manière très générale la possibilité d'utiliser cette famille de composés en tant que solvants ou additifs dans des électrolytes.
- [0014] Il existe un besoin de fournir de nouveaux électrolytes pour batteries Li-ion, offrant de préférence des performances améliorées, notamment en termes de qualité de la SEI, d'efficacité coulombique et/ou de durée de vie.

Résumé de l'invention

- [0015] L'invention concerne en premier lieu une composition d'électrolyte comprenant :
- un sel de bis(fluorosulfonyl)imide de lithium ;
 - au moins un solvant organique non fluoré ;
 - au moins un diluant qui est un composé halogéné de formule (I) :
- [0016] dans laquelle chacun des groupements R_1 , R_2 et R_3 est indépendamment de formule brute $C_xR'_{(2x+1)-y}H_y$, chaque R' étant choisi indépendamment parmi F et Cl, chaque x étant un nombre de 1 à 6 et chaque y étant un nombre de 0 à $2x+1$;

- [0017] la concentration en sel de bis(fluorosulfonyl)imide de lithium étant supérieure ou égale à 2 M par rapport au(x) solvant(s) organique(s) non fluoré(s).
- [0018] Dans des variations, le solvant organique non fluoré est choisi parmi les esters d'acide carboxylique aliphatique, les esters d'acide carboxylique, les éthers et leurs mélanges, et de préférence est choisi parmi les esters d'acide carbonique et leurs mélanges.
- [0019] Dans des variations, la totalité des substituants R' dans le composé halogéné sont des atomes de fluor.
- [0020] Dans des variations, la concentration en sel de bis(fluorosulfonyl)imide de lithium est supérieure ou égale à 3 M par rapport au(x) solvant(s) organique(s) non fluoré(s).
- [0021] Dans des variations, le ou les diluants d'une part et le ou les solvants organique non fluorés d'autre part sont dans un rapport volumique de 10:90 à 50:50.
- [0022] L'invention concerne également une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive et la composition d'électrolyte telle que décrite ci-dessus.
- [0023] L'invention concerne également une batterie comprenant au moins une cellule électrochimique telle que décrite ci-dessus.
- [0024] Dans des variations, cette batterie a une tension de coupure de charge supérieure ou égale à 4,3 V.
- [0025] L'invention concerne également l'utilisation de la composition d'électrolyte telle que décrite ci-dessus, dans une batterie Li-ion, de préférence dans une batterie Li-ion d'appareil électronique portable, par exemple un téléphone portable ou un ordinateur portable, une batterie Li-ion de véhicule électrique, ou une batterie Li-ion de stockage d'énergie renouvelable par exemple, photovoltaïque ou éolienne.
- [0026] Dans des variations, l'utilisation est effectuée dans une batterie Li-ion ayant une tension de coupure de charge supérieure ou égale à 4,3 V.
- [0027] L'invention concerne également l'utilisation de la composition d'électrolyte telle que décrite ci-dessus, pour augmenter la durée de vie d'une batterie Li-ion et/ou pour améliorer les performances électroniques d'une batterie Li-ion, de préférence ayant une tension de coupure de charge supérieure ou égale à 4,3 V.
- [0028] La présente invention permet de répondre au besoin exprimé ci-dessus. Elle fournit plus particulièrement de nouveaux électrolytes pour batteries Li-ion, qui offrent de préférence des performances améliorées, notamment en termes de qualité de la SEI, d'efficacité coulombique et/ou de durée de vie.
- [0029] La concentration élevée du sel de lithium dans le solvant de l'électrolyte est avantageuse en particulier pour les applications à haut voltage (typiquement supérieur à 4,3 V). Cette concentration élevée empêche la dissolution des métaux de transition dans l'électrolyte et prolonge ainsi la durée de vie de la batterie. En outre, le sel LiFSI

est plus compatible que les autres sels avec l'anode Li métal.

[0030] L'utilisation du diluant permet de réduire la viscosité de la composition et d'améliorer la mouillabilité de la composition vis-à-vis du séparateur et des électrodes. Les diluants tels que revendiqués sont stables sur une large fenêtre électrochimique et permettent de conserver les avantages des solutions concentrées de LiFSI, en particulier à haut voltage. En outre, l'invention permet d'obtenir des SEI améliorées, que ce soit sur anode graphite, silicium ou lithium métal, ce qui améliore les performances de la batterie au niveau de l'efficacité coulombique et de la durée de vie de la batterie.

[0031] L'utilisation d'un composé de formule (I) en tant que diluant offre des avantages de stabilité électrochimique. La structure ramifiée du composé de formule (I) permet d'obtenir une viscosité particulièrement favorable par rapport aux compositions de l'état de la technique.

Description détaillée

[0032] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

Composition d'électrolyte

[0033] La présente invention concerne une composition d'électrolyte comprenant un sel de bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI). Dans le cadre de l'invention, on utilise de manière équivalente les termes « *sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide* », « *lithium bis(sulfonyl)imidure* », « *LiFSI* », « *LiN(FSO₂)₂* », « *lithium de bis(sulfonyl)imide* », ou « *bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium* ».

[0034] La composition d'électrolyte comprend par ailleurs un solvant organique non fluoré (c'est-à-dire un solvant qui ne contient pas l'élément fluor). Dans le cadre de la présente demande, le solvant organique n'est pas, et ne comprend pas, de composé de formule (I) tel que défini dans la présente demande.

[0035] Des exemples de solvants organiques non fluorés comprennent :

- les éthers, tels que l'éthylène glycol diméthyl éther (1,2-diméthoxyéthane), l'éthylène glycol diéthyl éther, le tétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le 2,6-diméthyltétrahydrofurane, le tétrahydropyrane, un éther couronne, le triéthylène glycol diméthyl éther, le tétraéthylène glycol diméthyl éther, le 1,4-dioxane et le 1,3-dioxolane, ainsi que leurs mélanges ;
- les esters d'acide carbonique (ou carbonates) non-cycliques tels que le carbonate de diméthyle, le carbonate d'éthyle méthyle, le carbonate de diéthyle, le carbonate de diphenyle et le carbonate de méthyle phényle ainsi que leurs mélanges ;
- les esters d'acide carbonique (ou carbonates) cycliques tels que le carbonate

d'éthylène, le carbonate de propylène, l'éthylène 2,3-diméthylcarbonate, le carbonate de butylène, le vinylène carbonate et l'éthylène 2-vinylcarbonate ainsi que leurs mélanges ;

- les esters d'acide carboxylique aliphatique non cyclique tels que le formate de méthyle, l'acétate de méthyle, le propionate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate de butyle et l'acétate d'amyle ainsi que leurs mélanges ;
- les esters d'acide carboxylique aromatique tels que le benzoate de méthyle et le benzoate d'éthyle ainsi que leurs mélanges ;
- les esters d'acide carboxylique cyclique tels que la γ -butyrolactone, la γ -valérolactone et la 5-valérolactone ainsi que leurs mélanges ;
- les esters d'acide phosphorique tels que le triméthyl phosphate, l'éthyl diméthyl phosphate, le diéthyl méthyl phosphate et le triéthyl phosphate ainsi que leurs mélanges ;
- les nitriles non-aromatiques tels que l'acétonitrile, le propionitrile, le méthoxypropionitrile, le glutaronitrile, l'adiponitrile, le 2-méthylglutaronitrile, le valéronitrile, le butyronitrile et l'isobutyronitrile ainsi que leurs mélanges ;
- les nitriles aromatiques tels que le benzonitrile et le tolunitrile ainsi que leurs mélanges ;
- les amides tels que le N-méthylformamide, le N-éthylformamide, le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide, la N-méthylpyrrolidinone, la N-méthylpyrrolidone et la N-vinylpyrrolidone ainsi que leurs mélanges ;
- les composés soufrés tels que le diméthylsulfone, l'éthylméthylsulfone, le diéthylsulfone, le sulfolane, le 3-méthylsulfolane et le 2,4-diméthylsulfolane ainsi que leurs mélanges ;
- les alcools tels que l'éthylène glycol, le propylène glycol, l'éthylène glycol monométhyléther et l'éthylène glycol monoéthyl éther ainsi que leurs mélanges ;
- les sulfoxydes tels que le diméthyl sulfoxyde, le méthyl éthyl sulfoxyde et le diéthyl sulfoxyde ainsi que leurs mélanges ;
- le nitrométhane ;
- la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone ;
- la 1,3-diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2(1H)-pyrimidinone ;
- la 3-méthyl-2-oxazolidinone.

[0036] Des solvants appartenant à plusieurs des catégories ci-dessus peuvent être utilisés en combinaison.

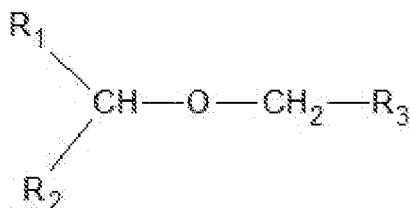
[0037] Alternativement, un seul solvant organique non fluoré est utilisé.

[0038] Les esters d'acide carbonique, les esters d'acide carboxylique aliphatique, les esters d'acide carboxylique et les éthers sont préférés.

[0039] Les esters d'acide carbonique sont encore davantage préférés.

[0040] Par exemple, on peut utiliser un mélange de carbonate d'éthylène/carbonate d'éthyle et méthyle, en particulier dans un ratio volumique d'environ 3/7, pour le solvant organique non fluoré.

[0041] La composition d'électrolyte comprend par ailleurs au moins un diluant. Le diluant comprend un ou plusieurs composés halogénés de formule (I) :



[0042] dans laquelle chacun des groupements R_1 , R_2 et R_3 est indépendamment de formule brute $C_xR'_{(2x+1)-y}H_y$, chaque R' étant choisi indépendamment parmi F et Cl, chaque x étant un nombre de 1 à 6 et chaque y étant un nombre de 0 à $2x+1$.

[0043] Par « composé halogéné » on entend que le composé comprend au moins un substituant R' (Cl ou F), de préférence plusieurs.

[0044] De préférence, le composé halogéné est un composé fluoré, c'est-à-dire qu'il comprend au moins un substituant $R'=F$.

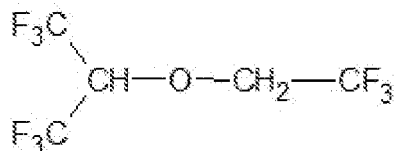
[0045] De préférence, le nombre total de groupements R' dans le composé de formule (I) est supérieur ou égal à 2, ou à 3, ou à 4, ou à 5, ou de manière plus particulièrement préférée à 6.

[0046] De préférence, le composé de formule (I) contient de 0 à 2 substituants Cl. De préférence encore, le composé de formule (I) contient de 0 à 1 substituant Cl. De manière encore plus préférée, le composé de formule (I) est dépourvu de tout atome de chlore (c'est-à-dire que chaque R' est un atome de fluor).

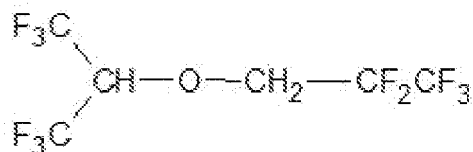
[0047] Dans certains modes de réalisation, le composé de formule (I) satisfait une ou plusieurs des conditions suivantes :

- i. Si R_1 et R_2 sont CF_3 , alors R_3 est différent de CF_3 et de CH_2F .
- ii. Le nombre total d'atomes F dans le composé de formule (I) vaut de 7 à 15.
- iii. Si le nombre total de groupements R' dans le composé de formule (I) est supérieur ou égal à 8, alors le rapport molaire de R' sur H dans le groupement $O-CH_2-R_3$ est supérieur ou égal à 1,5 ; et si le nombre total de groupements R' dans le composé de formule (I) est supérieur ou égal à 13, alors le rapport molaire de R' sur H dans le groupement $O-CH_2-R_3$ est supérieur ou égal à 2.
- iv. Le composé comprend 0 ou 1 atome de chlore.

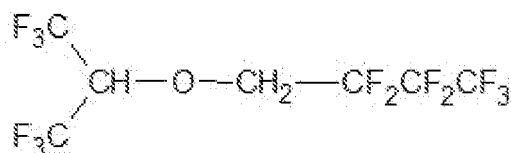
- v. R_3 inclut au moins un CF_3 avec x supérieur ou égal à 2.
 - vi. Si le nombre total de F dans le composé de formule (I) est supérieur ou égal à 8, alors le rapport molaire de F sur H dans le groupement $O-CH_2-R_3$ est supérieur ou égal à 1,5 ; et si le nombre total de groupements F dans le composé de formule (I) est supérieur ou égal à 13, alors le rapport molaire de F sur H dans le groupement $O-CH_2-R_3$ est supérieur ou égal à 2.
- [0048] Dans certains modes de réalisation, les trois conditions (ii) à (iv) sont satisfaites.
- [0049] Dans certains modes de réalisation, les quatre conditions (i) à (iv) sont satisfaites.
- [0050] Dans certains modes de réalisation, les cinq conditions (i) à (v) sont satisfaites.
- [0051] Dans certains modes de réalisation, les trois conditions (i), (ii) et (vi) sont satisfaites.
- [0052] Dans certains modes de réalisation, les quatre conditions (i), (ii), (v) et (vi) sont satisfaites.
- [0053] Dans certains modes de réalisation, les cinq conditions (i), (ii), (iv), (v) et (vi) sont satisfaites.
- [0054] Dans certains modes de réalisation, si le nombre total de groupements R' dans le composé de formule (I) est supérieur ou égal à 13, alors le rapport molaire de R' sur H dans le groupement $O-CH_2-R_3$ est supérieur ou égal à 2,5 ; de préférence est supérieur ou égal à 3 ; de préférence encore est supérieur ou égal à 3,5.
- [0055] Dans certains modes de réalisation, si le nombre total de groupements F dans le composé de formule (I) est supérieur ou égal à 13, alors le rapport molaire de F sur H dans le groupement $O-CH_2-R_3$ est supérieur ou égal à 2,5 ; de préférence est supérieur ou égal à 3 ; de préférence encore est supérieur ou égal à 3,5.
- [0056] Dans certains modes de réalisation, $x=1$ pour R_1 et pour R_2 .
- [0057] Dans certains modes de réalisation, R_1 est CF_3 et/ou R_2 est CF_3 , de préférence R_1 et R_2 sont chacun CF_3 .
- [0058] Dans certains modes de réalisation, R_3 est un groupement perhalogéné ($y=0$), de préférence un groupement perfluoré ($y=0$, chaque R' représente F).
- [0059] Dans certains modes de réalisation, le composé de formule (I) est le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(2,2,2-trifluoréthoxy)propane de formule (II) :



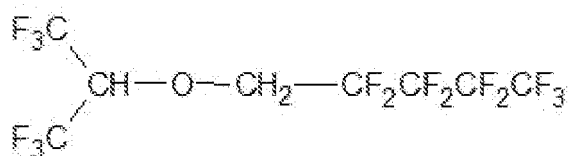
- [0060] Dans certains modes de réalisation, le composé de formule (I) est le composé de formule (III) :



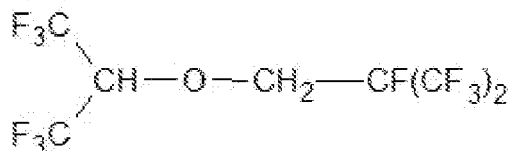
[0061] Dans certains modes de réalisation, le composé de formule (I) est le composé de formule (IV) :



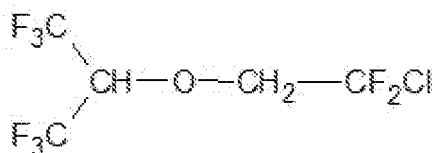
[0062] Dans certains modes de réalisation, le composé de formule (I) est le composé de formule (V) :



[0063] Dans certains modes de réalisation, le composé de formule (I) est le composé de formule (VI) :



[0064] Dans certains modes de réalisation, le composé de formule (I) est le composé de formule (VII) :



[0065] Dans certains modes de réalisation, le composé de formule (I) est le 2-(2,2-difluoroéthoxy)-1,1,1,3,3,3-hexafluoropropane ; le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(2,2,2-trifluoroéthoxy)propane ; le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(2,2,3,3-tétrafluoropropoxy)propane ; le 1,1,1,2,2,4,4,5,5,5-décafluoro-3-(2,2,2-trifluoroéthoxy)pentane ; le 1,1,2,2,3,3,4,4-octafluoro-5-[2,2,2-trifluoro-1-(trifluorométhyl)éthoxy]pentane ; ou le 1,1,1,2,2,3,3,5,5,6,6,6-dodécafluoro-4-(2,2,2-trifluoroéthoxy)hexane. Alternativement, dans certains modes de réalisation, la composition ne comprend pas l'un de ces composés, ou ne comprend aucun de ces composés.

- [0066] Dans certains modes de réalisation, un seul composé de formule (I) est utilisé en tant que diluant. Alternativement, plusieurs composés de formule (I) peuvent être présents en combinaison.
- [0067] La concentration en LiFSI est supérieure ou égale à 2 M (2 mol/L) par rapport au volume total de solvant(s) organique(s) non fluoré(s). De préférence, cette concentration est supérieure ou égale à 2,5 M, ou à 3 M, ou à 3,5 M, ou à 4 M.
- [0068] La composition d'électrolyte peut avoir une teneur en LiFSI supérieure ou égale à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition d'électrolyte. La teneur en LiFSI dans l'électrolyte peut être déterminée par RMN. Cette teneur peut être de 30 à 35 % ; ou de 35 à 40 % ; ou de 40 à 45 % ; ou de 45 à 50 % ; ou de 50 à 55 % ; ou de 55 à 60 % ; ou de 60 à 65 % ; ou de 65 à 70 % ; ou de 70 à 75 % ; ou de 75 à 80 % ; ou de 80 à 85 % ; ou de 85 à 90 % ; ou de 90 à 95 % ; ou supérieure à 95 % en poids par rapport au poids total de la composition d'électrolyte.
- [0069] Les diluants et solvants organiques non fluorés peuvent être présents dans un rapport volumique (volume total du ou des diluants sur le volume total du ou des solvants organiques non fluorés) de 10:90 à 50:50. Ce rapport volumique peut être de 10:90 à 20:80, ou de 20:80 à 30:70, ou de 30:70 à 40:60, ou de 40:60 à 50:50.
- [0070] La composition d'électrolyte selon l'invention peut optionnellement comprendre un ou plusieurs sels de lithium additionnels, différents du LiFSI. A titre d'exemples non limitatifs, le sel de lithium (ou les sels de lithium) additionnel peut être choisis parmi le LiPF_6 (hexafluorophosphate de lithium), le LiTDI (2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI), le LiPOF_2 , le difluorophosphate de lithium (LiPO_2F_2), le bis(oxalato)borate de lithium ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), le difluoro(oxalato)borate de lithium ($\text{LiF}_2\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$), le LiBF_4 , le LiNO_3 , le LiClO_4 .
- [0071] La teneur en sels de lithium additionnels dans la composition d'électrolyte selon l'invention peut être de 0 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition d'électrolyte.
- [0072] Selon certains modes de réalisation, la composition d'électrolyte selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs polymères polaires. Le polymère polaire comprend de préférence des unités monomères dérivées de l'oxyde d'éthylène, l'oxyde de propylène, l'épichlorohydrine, l'épifluorohydrine, le trifluoroépoxypropane, l'acrylonitrile, le méthacrylonitrile, les esters et amides de l'acide acrylique et méthacrylique, le fluorure de vinylidène, la N-méthylpyrrolidone et/ou les polyélectrolytes de type polycation ou polyanion. Lorsque la présente composition d'électrolyte comprend plus d'un polymère, au moins un de ceux-ci peut être réticulé.
- [0073] La teneur en polymères polaires dans la composition d'électrolyte selon l'invention peut être par exemple de 0,1 à 60 % en poids par rapport au poids total de la com-

position d'électrolyte.

- [0074] Selon certains modes de réalisation, la composition d'électrolyte peut comprendre un ou plusieurs additifs.
- [0075] La teneur en additifs dans la composition d'électrolyte selon l'invention peut être de 0 à 5 % en poids par rapport au poids total de la composition d'électrolyte.
- [0076] Le ou les additifs peuvent être choisis parmi le groupe constitué du carbonate de fluoroéthylène (FEC), du carbonate de vinylène, du 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one, de la pyridazine, de la vinyl pyridazine, de la quinoline, de la vinyl quinoline, du butadiène, du sébaconitrile, des alkyldisulfure, du fluorotoluène, du 1,4-diméthoxytétrafluorotoluène, du t-butylphenol, du di-t-butylphenol, du tris(pentafluorophenyl)borane, des oximes, des époxydes aliphatiques, des biphenyls halogénés, des acides métacryliques, du carbonate d'allyle éthyle, de l'acétate de vinyle, de l'adipate de divinyle, du propanesultone, de l'acrylonitrile, du 2-vinylpyridine, de l'anhydride maléïque, du cinnamate de méthyle, des liquides ioniques, des anhydrides tels que par exemple l'anhydride succinique, des phosphonates, des composés silane contenant un vinyle, et/ou du 2-cyanofurane.
- [0077] De préférence, la composition d'électrolyte présente une viscosité de 0,1 à 100 cP, de préférence encore de 1 à 30 cP, à une température de 25°C. La viscosité peut être par exemple mesurée avec un viscosimètre Brookfield Metek DV2T en appliquant un cisaillement de 20 s⁻¹.
- [0078] La composition d'électrolyte peut être préparée par mélange du sel LiFSI, du ou des solvants organiques non fluorés, du ou des diluants, ainsi qu'éventuellement des autres composés présents, notamment sel(s) de lithium additionnel(s), additif(s) et polymère(s) polaire(s). De préférence, on dissout la quantité désirée de sels de lithium dans le ou les solvants organiques non fluorés, puis on ajoute les autres composés, notamment additif(s) et diluant(s).

Cellule électrochimique et batterie

- [0079] La présente invention concerne également l'utilisation de la composition d'électrolyte ci-dessus dans des batteries Li-ion, en particulier dans des batteries Li-ion d'appareils électroniques portables, par exemple les téléphones portables ou les ordinateurs portables, de véhicules électriques, de stockage d'énergie renouvelable par exemple photovoltaïque ou éolienne.
- [0080] La présente invention concerne l'utilisation de la composition d'électrolyte selon l'invention pour augmenter la durée de vie d'une batterie Li-ion et/ou améliorer les performances électroniques (efficacité coulombique) d'une batterie Li-ion.
- [0081] Par « *augmentation de durée de vie de la batterie Li-ion* » on entend l'augmentation du nombre de cycles permettant de conserver au moins 80% de la capacité initiale de la batterie.

- [0082] Par « *amélioration des performances électroniques (efficacité coulombique) d'une batterie Li-ion* » on entend l'amélioration de la capacité à fort courant de charge ou de décharge, en particulier à basse température et/ou après stockage à haute température.
- [0083] L'invention concerne aussi une cellule électrochimique comprenant une composition d'électrolyte telle que décrite ci-dessus. La cellule électrochimique comprend également une électrode négative (ou anode) et une électrode positive (ou cathode).
- [0084] La cellule électrochimique peut aussi comprendre un séparateur, dans lequel est imprégné l'électrolyte.
- [0085] Par « *électrode négative* », on entend l'électrode qui fait office d'anode, quand la cellule débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office de cathode lorsque la cellule est en processus de charge.
- [0086] L'électrode négative comprend typiquement un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un matériau conducteur électronique, et éventuellement un liant.
- [0087] Par « *électrode positive* », on entend l'électrode qui fait office de cathode, quand la cellule débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office d'anode lorsque la cellule est en processus de charge.
- [0088] L'électrode positive comprend typiquement un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un matériau conducteur électronique, et éventuellement un liant.
- [0089] On entend par « *matériau électrochimiquement actif* », un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions.
- [0090] On entend par « *matériau conducteur électronique* » un matériau capable de conduire les électrons.
- [0091] L'électrode négative de la cellule électrochimique peut notamment comprendre, comme matériau électrochimiquement actif, du graphite, du lithium, un alliage de lithium, un titanate de lithium de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou de l'oxyde de titane TiO_2 , du silicium ou un alliage de lithium et silicium, un oxyde d'étain, un composé intermétallique de lithium, ou un de leurs mélanges.
- [0092] Lorsque l'électrode négative comprend du lithium, celui-ci peut être sous forme d'un film de lithium métallique ou d'un alliage comprenant du lithium. Parmi les alliages à base de lithium susceptibles d'être utilisés, on peut par exemple citer les alliages lithium-aluminium, les alliages lithium-silice, les alliages lithium-étain, Li-Zn, Li_3Bi , Li_3Cd et Li_3SB . Un exemple d'électrode négative peut comprendre un film de lithium vif préparé par laminage, entre des rouleaux, d'un feuillard de lithium.
- [0093] L'électrode positive comprend un matériau électrochimiquement actif de type oxyde. Il s'agit de préférence d'un lithium-fer-phosphate (Li_xFePO_4 avec $0 < x < 1$), ou d'un oxyde composite lithium-nickel-manganèse-cobalt à haut taux de nickel ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$, en abrégé NMC, avec $x > y$ et $x > z$), ou d'un oxyde composite lithium-nickel-cobalt-aluminium à haut taux de nickel ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z$ avec $x'+y'+z'=1$,

en abrégé NCA, avec $x' > y'$ et $x' > z'$).

- [0094] Des exemples particuliers de ces oxydes sont le NMC532 ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$), le NMC622 ($\text{LiNi}_{0,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$) et le NMC811 ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Mn}_{0,1}\text{Co}_{0,1}\text{O}_2$).
- [0095] Des mélanges de ces oxydes peuvent être utilisés. Le matériau oxyde décrit ci-dessus peut le cas échéant être combiné avec un autre oxyde tel que par exemple : le dioxyde de manganèse (MnO_2), l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de nickel, les oxydes composites lithium-manganèse (par exemple $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ou Li_xMnO_2), les oxydes compositions lithium-nickel (par exemple Li_xNiO_2), les oxydes composites lithium-cobalt (par exemple Li_xCoO_2), les oxydes composites lithium-nickel-cobalt (par exemple $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$), les oxydes composites de lithium et de métal de transition, les oxydes composites de lithium-manganèse-nickel de structure spinelle (par exemple $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$), les oxydes de vanadium, les oxydes NMC et NCA qui ne sont pas à haut taux de nickel, et leurs mélanges.
- [0096] De préférence, l'oxyde NMC ou NCA à haut taux de nickel représente au moins 50 % en poids, de préférence au moins 75 % en poids, de préférence encore au moins 90 % en poids, et de préférence encore essentiellement la totalité, du matériau oxyde présent dans l'électrode positive en tant que matériau électrochimiquement actif.
- [0097] Alternativement, ou additionnellement, l'électrode positive peut comprendre du soufre, Li_2S , O_2 , et/ou LiO_2 en tant que matériau électrochimiquement actif.
- [0098] Le matériau de chaque électrode 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 (par exemple les fibres de carbone formées en phase gazeuse ou 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 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).
- [0099] Le matériau de chaque électrode peut aussi comprendre un liant. Des exemples non-limitatifs de liants comprennent les liants polymères polyéthers linéaires, 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 copolymère 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), CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ACM (caoutchouc d'acrylate)), ou des liants de type polymères fluorés (tels que PVDF (polyfluorure de vinylidène), PTFE (polytétrafluoroéthylène), et leurs combinaisons.

Certains liants, comme ceux solubles dans l'eau, peuvent aussi comprendre un additif comme la CMC (carboxyméthylcellulose).

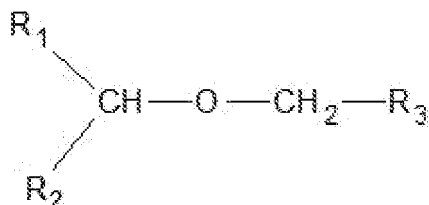
- [0100] Le séparateur peut être un film polymère poreux. A titre d'exemple non limitatif, le séparateur peut être constitué d'un film poreux de polyoléfine tel que des homopolymères d'éthylène, des homopolymères de propylène, des copolymères d'éthylène/butène, des copolymères d'éthylène/héxène, des copolymères éthylène/méthacrylate, ou des structures multicouches des polymères ci-dessus. Alternativement, le séparateur peut être en fibres de verre.
- [0101] L'invention concerne également une batterie comprenant au moins une, et de préférence plusieurs, cellules électrochimiques telles que décrites ci-dessus. Les cellules électrochimiques peuvent être assemblées en série et/ou en parallèle dans la batterie.
- [0102] On entend par « *tension de coupure de charge* » (cut-off voltage), la limite de tension haute d'une batterie considérée comme totalement chargée. La tension de coupure est habituellement choisie afin d'obtenir la capacité maximum de la batterie.
- [0103] De préférence, la batterie selon l'invention présente une teneur de coupure de charge supérieure ou égale à 4,3 V, de préférence encore supérieure ou égale à 4,5 V.

Revendications

[Revendication 1]

Composition d'électrolyte comprenant :

- un sel de bis(fluorosulfonyl)imide de lithium ;
- au moins un solvant organique non fluoré ;
- au moins un diluant qui est un composé halogéné de formule (I) :



dans laquelle chacun des groupements R_1 , R_2 et R_3 est indépendamment de formule brute $C_xR'_{(2x+1)-y}H_y$, chaque R' étant choisi indépendamment parmi F et Cl, chaque x étant un nombre de 1 à 6 et chaque y étant un nombre de 0 à $2x+1$;

la concentration en sel de bis(fluorosulfonyl)imide de lithium étant supérieure ou égale à 2 M par rapport au(x) solvant(s) organique(s) non fluoré(s).

[Revendication 2]

Composition d'électrolyte selon la revendication 1, dans laquelle le solvant organique non fluoré est choisi parmi les esters d'acide carboxylique aliphatique, les esters d'acide carboxylique, les éthers et leurs mélanges, et de préférence est choisi parmi les esters d'acide carbonique et leurs mélanges.

[Revendication 3]

Composition d'électrolyte selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle la totalité des substituants R' dans le composé halogéné sont des atomes de fluor.

[Revendication 4]

Composition d'électrolyte selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle la concentration en sel de bis(fluorosulfonyl)imide de lithium est supérieure ou égale à 3 M par rapport au(x) solvant(s) organique(s) non fluoré(s).

[Revendication 5]

Composition d'électrolyte selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le ou les diluants d'une part et le ou les solvants organique non fluorés d'autre part sont dans un rapport volumique de 10:90 à 50:50.

[Revendication 6]

Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive et la composition d'électrolyte selon l'une des reven-

dications 1 à 5.

- [Revendication 7] Batterie comprenant au moins une cellule électrochimique selon la revendication 6.
- [Revendication 8] Batterie selon la revendication 7, ayant une tension de coupure de charge supérieure ou égale à 4,3 V.
- [Revendication 9] Utilisation de la composition d'électrolyte selon l'une des revendications 1 à 5, dans une batterie Li-ion, de préférence dans une batterie Li-ion d'appareil électronique portable, par exemple un téléphone portable ou un ordinateur portable, une batterie Li-ion de véhicule électrique, ou une batterie Li-ion de stockage d'énergie renouvelable par exemple, photovoltaïque ou éolienne.
- [Revendication 10] Utilisation selon la revendication 9, dans une batterie Li-ion ayant une tension de coupure de charge supérieure ou égale à 4,3 V.
- [Revendication 11] Utilisation de la composition d'électrolyte selon l'une des revendications 1 à 5, pour augmenter la durée de vie d'une batterie Li-ion et/ou pour améliorer les performances électroniques d'une batterie Li-ion, de préférence ayant une tension de coupure de charge supérieure ou égale à 4,3 V.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 913908
FR 2212219

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
A	US 2019/190005 A1 (LEE YONGGUN [KR] ET AL) 20 juin 2019 (2019-06-20) * alinéa [0120] * -----	1-11	C07C 317/28 H01M 10/0525 H01M 10/056
A	US 2016/344063 A1 (CHANG WONSEOK [KR] ET AL) 24 novembre 2016 (2016-11-24) * exemple 1 * -----	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
			H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 septembre 2023		Koessler, Jean-Luc	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2212219 FA 913908**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **21-09-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2019190005 A1	20-06-2019	KR 20190072968 A	26-06-2019
		US 2019190005 A1	20-06-2019
US 2016344063 A1	24-11-2016	CN 106169610 A	30-11-2016
		EP 3118917 A1	18-01-2017
		KR 20160136686 A	30-11-2016
		US 2016344063 A1	24-11-2016