

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
COURBEVOIE

(11) Nº de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

3 018 634

(21) Nº d'enregistrement national :

14 52147

(51) Int Cl<sup>8</sup> : **H 01 M 10/052** (2014.01), C 07 D 233/00, H 01 M 4/  
133, H 01 M 10/056

(12)

## BREVET D'INVENTION

B1

(54) BATTERIES LITHIUM-ION A LONGUE DUREE DE VIE.

(22) Date de dépôt : 14.03.14.

(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 18.09.15 Bulletin 15/38.

(45) Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 01.10.21 Bulletin 21/39.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*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) : SCHMIDT GREGORY, COLLIER  
BERTRAND et BONNET PHILIPPE.

(73) Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

(74) Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société  
anonyme.

FR 3 018 634 - B1



## **BATTERIES LITHIUM-ION A LONGUE DUREE DE VIE**

### **5 DOMAINE DE L'INVENTION**

La présente invention concerne des batteries lithium-ion (Li-ion) présentant une durée de vie améliorée.

### **ARRIÈRE-PLAN TECHNIQUE**

10 Une cellule élémentaire d'une batterie secondaire Li-ion ou accumulateur au lithium comporte une anode (dénommée ainsi par référence au mode de décharge de la batterie), qui peut être par exemple en lithium métallique ou à base de carbone, et une cathode (dénommée ainsi par référence au mode de décharge de la batterie), qui peut comprendre par exemple un composé 15 d'insertion du lithium de type oxyde métallique. Entre l'anode et la cathode se trouve intercalé un électrolyte conducteur des ions lithium.

En cas d'utilisation, donc lors de la décharge de la batterie, le lithium relâché par oxydation au pôle (-) par l'anode sous forme ionique  $\text{Li}^+$  migre à travers l'électrolyte conducteur et vient s'insérer par une réaction de réduction 20 dans le réseau cristallin du matériau actif de la cathode, pôle (+). Le passage de chaque ion  $\text{Li}^+$  dans le circuit interne de l'accumulateur est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe, générant un courant électrique qui peut servir à alimenter divers appareils, notamment dans le domaine de l'électronique portable tels que des ordinateurs ou téléphones, 25 ou dans le domaine des applications de plus grande densité de puissance et d'énergie, tels que les véhicules électriques.

30 Lors de la charge, les réactions électrochimiques sont inversées : les ions lithium sont libérés par oxydation au pôle (+) constitué par la « cathode » (la cathode à la décharge devient l'anode à la recharge). Ils migrent à travers l'électrolyte conducteur dans le sens inverse de celui dans lequel ils circulaient lors de la décharge, et viennent se déposer ou s'intercaler par réduction au pôle (-) constitué par l'« anode » (l'anode à la décharge devient la cathode à la recharge), où ils peuvent former des dendrites de lithium métallique, causes possibles de courts-circuits.

35 Une cathode ou une anode comprennent généralement au moins un collecteur de courant sur lequel est déposé un matériau composite qui est constitué par : un ou plusieurs matériaux dits actifs car ils présentent une

activité électrochimique vis-à-vis du lithium, un ou plusieurs polymères qui jouent le rôle de liant et qui sont généralement des polymères fluorés fonctionnalisés ou non comme le poly(difluorovinyle) ou des polymères à base aqueuse, de type carboxyméthylcellulose ou des latex styrène-butadiène, plus 5 un ou plusieurs additifs conducteurs électroniques qui sont généralement des formes allotropiques du carbone.

Des matériaux actifs possibles à l'électrode négative (anode) sont le lithium métal, le graphite, les composites silicium/carbone, le silicium, les graphites fluorés de type  $CF_x$  avec  $x$  compris entre 0 et 1, et les titanates de 10 type  $LiTi_5O_{12}$ .

Des matériaux actifs possibles à l'électrode positive sont par exemple les oxydes du type  $LiMO_2$ , du type  $LiMPO_4$ , du type  $Li_2MPO_3F$  et du type  $Li_2MSiO_4$  où M représente Co, Ni, Mn, Fe et les combinaisons de ces derniers, ou du type  $LiMn_2O_4$  ou du type  $S_8$ .

15 L'oxyde de manganèse de structure du type spinelle est un matériau de cathode particulièrement intéressant du fait de son coût peu élevé, de la faible pollution générée en comparaison des cathodes à base de cobalt par exemple, du potentiel d'insertion de lithium élevé et de son utilisation dans des batteries à forte puissance.

20 Mais ce matériau présente le désavantage majeur de présenter une faible tenue au cyclage. En effet, dans l'article de Tarascon et al (J. Electrochem. Soc., 1991, 10, 2859-2864), il a été montré que ce matériau fonctionne à un potentiel de 4,1 V avec une énergie spécifique proche de la valeur théorique ; mais surtout qu'une perte de 10 % de cette énergie est 25 observée au bout de 50 cycles.

Cette perte de capacité semble essentiellement due à une attaque de l'HF (voir l'article de K. Amine et al., J. Power. Sources, 2004, 129, 14) généré 30 par la présence d'eau (à une concentration de l'ordre du ppm) dans les électrolytes classiques qui sont basés sur le sel hexafluorophosphate de lithium ( $LiPF_6$ ). L'HF a tendance à dissoudre dans l'électrolyte le manganèse contenu dans la cathode. Ce manganèse est ensuite réduit à l'anode sous forme métallique, ce qui provoque une augmentation de la résistance interne induisant une dégradation des performances de la batterie et augmentant la dangerosité de cette batterie.

35 Afin d'éviter ce problème, plusieurs pistes ont été envisagées.

Par exemple il a été proposé de stabiliser la structure spinelle par l'ajout d'autres métaux dans la structure cristalline comme le cobalt, le nickel ou

l'aluminium (article de Tarascon et al., J. Power Sources, 1999, 39, 81-82). Mais ces ajouts entraînent soit un surcoût, soit une diminution de potentiel ou une augmentation de la pollution générée.

Une autre solution envisagée est l'ajout d'un additif dans l'électrolyte 5 capable de piéger les faibles quantités d'eau présentes, mais là encore cette solution conduit à un surcoût pour l'électrolyte et n'améliore pas les performances en termes de durée de vie.

Par ailleurs, l'utilisation d'un imidazolate de lithium ou d'un mélange 10 d'imidazolate de lithium et d'un autre sel de lithium, en tant qu'électrolyte, est connue notamment des documents WO 2010/023413 et WO 2013/083894.

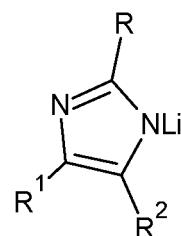
Il existe donc un réel besoin de fournir des batteries lithium-ion ayant une durée de vie améliorée.

Il existe en particulier un besoin de fournir des batteries lithium-ion qui à 15 la fois présentent une durée de vie satisfaisante et un potentiel élevé et peuvent être fabriquées sans coût excessif et sans générer de pollution excessive.

### RESUME DE L'INVENTION

L'invention concerne en premier lieu une batterie comportant une cathode, une anode et un électrolyte interposé entre la cathode et l'anode, dans 20 laquelle :

- la cathode comporte un oxyde contenant du manganèse en tant que matière active ; et
- l'électrolyte contient un imidazolate de lithium de formule :



25 dans laquelle R, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent, de manière indépendante, des groupements CN, F, CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>HF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> ou CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>.

30 Selon un mode de réalisation, au moins l'un parmi R, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représente un groupement CN.

Selon un mode de réalisation, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent chacun un groupement CN.

Selon un mode de réalisation, R représente un groupement  $\text{CF}_3$ , F ou  $\text{C}_2\text{F}_5$ , et de manière plus particulièrement préférée représente un groupement  $\text{CF}_3$ .

5 Selon un mode de réalisation, l'électrolyte consiste essentiellement en un ou plusieurs imidazolates de lithium dans un solvant.

Selon un mode de réalisation, la cathode contient :

- un oxyde de manganèse lithié de formule  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  où X représente un nombre allant de 0,95 à 1,05 ; et/ou
- un oxyde de formule  $\text{LiMO}_2$  où M est une combinaison de Mn avec 10 un ou plusieurs autres métaux tels que Co, Ni, Al et Fe ; en tant que matière active.

Selon un mode de réalisation, la cathode comporte un oxyde contenant du manganèse qui présente une structure de type spinelle.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de 15 la technique. Elle fournit plus particulièrement des batteries lithium-ion ayant une durée de vie améliorée ; ces batteries lithium-ion à la fois présentent une durée de vie satisfaisante et un potentiel élevé et peuvent être fabriquées sans coût excessif et sans générer de pollution excessive.

20 L'invention découle de la découverte par les présents inventeurs que la présence d'un sel d'imidazolate de lithium dans l'électrolyte permet de réduire la dissolution du manganèse et donc d'améliorer les performances de batteries Li-ion possédant une cathode de type oxyde contenant du manganèse.

25 Cet effet est particulièrement marqué avec les structures cristallines de type spinelle, qui ont tendance à être moins stables que les structures cristallines de type lamellaire (tout en présentant l'avantage de fonctionner à un voltage plus élevé).

### BREVE DESCRIPTION DES FIGURES

30 La **figure 1** est un diagramme qui illustre la capacité de batteries avec un électrolyte à base de  $\text{LiPF}_6$  ou à base de  $\text{LiTDI}$ , en  $\text{mA.h/g}$  (axe des ordonnées), en capacité de charge initiale (1) ou après vieillissement (2). On renvoie à cet égard à l'exemple 1.

35 La **figure 2** est un diagramme qui illustre la capacité en décharge, en  $\text{mA.h}$  (axe des ordonnées) en fonction du nombre de cycles (axe des abscisses), pour des batteries avec un électrolyte à base de  $\text{LiPF}_6$  ou à base de  $\text{LiTDI}$ . On renvoie à cet égard à l'exemple 2.

La **figure 3** est un diagramme qui illustre la capacité en décharge, en mA.h (axe des ordonnées) en fonction du nombre de cycles (axe des abscisses), pour des batteries avec un électrolyte à base de LiPF<sub>6</sub> ou à base de LiTDI. On renvoie à cet égard à l'exemple 3.

5 La **figure 4** est un diagramme qui illustre la capacité en décharge, en mA.h (axe des ordonnées) en fonction du nombre de cycles (axe des abscisses), pour des batteries avec un électrolyte à base de LiPF<sub>6</sub> (courbe 1) ou à base de LiTDI (courbe 2) ou à base d'un mélange de LiTDI et de LiPF<sub>6</sub> dans un rapport molaire 20:80 (courbe 3) ou à base d'un mélange de LiTDI et 10 de LiPF<sub>6</sub> dans un rapport molaire 80:20 (courbe 4). On renvoie à cet égard à l'exemple 4.

#### DESCRIPTION DE MODES DE REALISATION DE L'INVENTION

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

Une batterie ou accumulateur selon l'invention comporte au moins une cathode, une anode, et un électrolyte interposé entre la cathode et l'anode.

Les termes de cathode et d'anode sont donnés en référence au mode de décharge de la batterie.

20 Selon un mode de réalisation, la batterie présente plusieurs cellules, qui comportent chacune une cathode, une anode, et un électrolyte interposé entre la cathode et l'anode. Dans ce cas, de préférence, l'ensemble des cellules sont telles que décrites ci-dessus dans le résumé de l'invention. Par ailleurs, l'invention porte également sur une cellule individuelle comportant une cathode, 25 une anode et un électrolyte, la cathode et l'électrolyte étant tels que décrits ci-dessus dans le résumé de l'invention.

30 La cathode comporte une matière active. Par « matière active » on entend un matériau dans lequel les ions lithium issus de l'électrolyte sont susceptibles de s'insérer, et duquel les ions lithium sont capables d'être libérés dans l'électrolyte.

Selon l'invention, la matière active de la cathode comporte un oxyde contenant du manganèse.

Sont en particulier préférés :

- 35
- un oxyde de manganèse lithié de formule Li<sub>X</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> où X représente un nombre allant de 0,95 à 1,05 ; et
  - un oxyde de formule LiMO<sub>2</sub> où M est une combinaison de Mn avec un ou plusieurs autres métaux tels que Co, Ni, Al et Fe.

Un mélange des deux types d'oxydes ci-dessus est également possible, de préférence avec un rapport massique entre le premier type d'oxyde et le deuxième type d'oxyde allant de 0,1 à 5, plus particulièrement de 0,2 à 4.

5 Selon un mode de réalisation, la matière active de la cathode consiste essentiellement en, de préférence consiste en, un oxyde contenant du manganèse, qui est de préférence du premier type ou du deuxième type cité ci-dessus (ou qui est un mélange des deux types tel que décrit ci-dessus).

10 La matière active de la cathode a de préférence une structure de type spinelle, c'est-à-dire une structure cristalline octaédrique. Alternativement, la matière active peut présenter une structure de type lamellaire. Une caractérisation par diffraction aux rayons X par exemple permet de distinguer ces structures.

Une matière active de type  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  est particulièrement préférée.

15 Une matière active de type  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  est également particulièrement préférée.

Outre la matière active, la cathode peut comporter avantageusement :

- un additif conducteur électronique ; et/ou
- un liant polymère.

20 La cathode peut être sous la forme d'un matériau composite comportant la matière active, le liant polymère et l'additif conducteur électronique.

25 L'additif conducteur électronique peut être par exemple présent à un taux allant de 1 à 2,5 % en poids, de préférence de 1,5 à 2,2 % en poids, par rapport au poids total de la cathode. Le rapport en poids du liant par rapport à l'additif conducteur électronique peut être par exemple de 0,5 à 5. Le rapport en poids de la matière active par rapport à l'additif conducteur peut être par exemple de 30 à 75.

30 L'additif conducteur électronique peut être par exemple une forme allotropique du carbone. Comme conducteur électronique, on peut notamment citer le noir de carbone, le carbone SP, les nanotubes de carbone et les fibres de carbone.

Le liant polymère peut être par exemple un polymère fluoré fonctionnalisé ou non, tel que le poly(difluorovinyle), ou un polymère à base aqueuse, par exemple la carboxyméthylcellulose ou un latex styrène-butadiène.

35 La cathode peut comporter un collecteur de courant métallique, sur lequel le matériau composite est déposé.

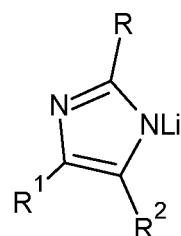
La fabrication de la cathode peut être réalisée comme suit. Tous les composés cités précédemment sont mis en solution dans un solvant organique

ou aqueux pour former une encre. L'encre est homogénéisée, par exemple à l'aide d'un ultra thurax. Cette encre est ensuite laminée sur le collecteur de courant, le solvant est éliminé par séchage.

5 L'anode peut par exemple comporter du lithium métallique, du graphite, du carbone, des fibres de carbone, un alliage  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  ou une combinaison de ceux-ci. La composition et le mode de préparation sont similaires à ceux de la cathode, à l'exception de la matière active décrite précédemment.

L'électrolyte comprend un ou plusieurs sels de lithium dans un solvant.

10 Parmi les sels de lithium figure au moins un imidazolate de lithium de formule :



15 dans laquelle R, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent, de manière indépendante, des groupements CN, F, CF<sub>3</sub>, CHF<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>F, C<sub>2</sub>HF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>F<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>F<sub>5</sub>, C<sub>5</sub>F<sub>11</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>5</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>OCF<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>F<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub> ou CF<sub>2</sub>OCF<sub>3</sub>.

Des imidazolates de lithium préférés sont ceux pour lesquels R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent un groupe cyano CN, et tout particulièrement ceux pour lesquels R représente CF<sub>3</sub> ou F ou C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>.

20 Le 1-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI) et le 1-pentafluoroéthyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiPDI) sont particulièrement préférés.

On peut également utiliser un mélange d'imidazolates de lithium tels que décrits ci-dessus.

25 En outre, d'autres sels de lithium peuvent également être présents, par exemple choisis parmi le LiPF<sub>6</sub>, le LiBF<sub>4</sub>, le CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>Li, un alkylborate de lithium, le LiTFSI (bis(trifluoromethanesulfonyl)imidure de lithium) ou le LiFSI (bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium).

30 Selon un mode de réalisation particulier, le ou les imidazolates de lithium représentent au moins 50 %, de préférence au moins 75 %, ou au moins 90 %, ou au moins 95 % ou au moins 99 %, en proportion molaire, des sels de lithium totaux présents dans l'électrolyte.

Selon un mode de réalisation particulier, l'électrolyte consiste essentiellement en un ou plusieurs imidazolates de lithium et un solvant ; ou

consiste en un ou plusieurs imidazolates de lithium et un solvant – à l'exclusion en particulier de tout autre sel de lithium.

Par exemple, l'électrolyte peut consister essentiellement en du LiTDI dans un solvant ; ou consister en du LiTDI dans un solvant.

5 Par exemple également, l'électrolyte peut consister essentiellement en du LiPDI dans un solvant ; ou consister en du LiPDI dans un solvant.

Le solvant de l'électrolyte est constitué par un ou plusieurs composés qui peuvent être par exemple choisis parmi la liste suivante : les carbonates tels que l'éthylène carbonate, le diméthylcarbonate, l'éthylméthylcarbonate, le 10 diéthylcarbonate, le propylène carbonate ; les glymes tels que l'éthylène glycol diméthyléther, le diéthylène glycol diméthyléther, le dipropylène glycol diméthyléther, le diéthylène glycol diéthyléther, le triéthylène glycol diméthyléther, le diéthylène glycol dibutyléther, le tétraéthylène glycol diméthyléther et le diéthylène glycol t-buthylméthyléther ; les solvants nitriles 15 tels que le methoxypropionitrile, le propionitrile, le butyronitrile, le valéronitrile.

On peut utiliser par exemple à titre de solvant un mélange d'éthylène carbonate et de diméthylcarbonate.

La concentration molaire en sel de lithium dans l'électrolyte peut aller par exemple de 0,01 à 5 mol/L, de préférence de 0,1 à 2 mol/L, plus 20 particulièrement de 0,5 à 1,5 mol/L.

La concentration molaire en imidazolate de lithium dans l'électrolyte peut aller par exemple de 0,01 à 5 mol/L, de préférence de 0,1 à 2 mol/L, plus particulièrement de 0,3 à 1,5 mol/L.

## 25 EXEMPLES

Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

### Exemple 1 – amélioration de la durée de vie calendaire

Deux batteries de type CR2032 sont fabriquées : la cathode est 30 constituée d'un oxyde de manganèse de type spinelle  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , d'additifs conducteur (Carbone SP) et d'un liant de type PVDF (Kynar®, commercialisé par Arkema) et une anode faite de lithium métallique.

La capacité initiale moyenne est déterminée après 10 cycles à un régime de C/5 c'est-à-dire une charge en 5 heures et une décharge en 5 heures.

35 Les batteries sont ensuite mises sous tension à un potentiel de 4,2 V à 55°C pendant 15 jours. La capacité après vieillissement est déterminée par le même protocole que précédemment.

5 L'une des batteries est réalisée avec un électrolyte composé de LiPF<sub>6</sub> à 1 mol/L dans un mélange 1/1 en masse d'éthylène carbonate et de diméthylcarbonate. L'autre batterie est composée d'un électrolyte constitué de LiTDI à une concentration de 0,4 mol/L dans un mélange 1/1 en masse d'éthylène carbonate et de diméthylcarbonate.

10 La **figure 1** représente les capacités initiales et après vieillissement. La batterie avec l'électrolyte basé sur le LiPF<sub>6</sub> présente une perte d'environ 12 % alors que la batterie avec l'électrolyte basé sur le LiTDI présente une perte de 1 % seulement.

10

### Exemple 2

15 Deux batteries de type CR2032 sont fabriquées : la cathode est constituée d'un oxyde de manganèse de type spinelle LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, d'additifs conducteur (Carbone SP) et d'un liant type de type PVDF (Kynar® commercialisé par Arkema), le tout déposé sur aluminium ; et l'anode est constituée de graphite, d'additif conducteur (Carbone SP) et d'un liant de type PVDF (Kynar® commercialisé par Akrmea), le tout déposé sur cuivre.

20 L'une des batteries est réalisée avec un électrolyte composé de LiPF<sub>6</sub> à 1 mol/L dans un mélange 1/1 en masse d'éthylène carbonate et de diméthylcarbonate.

L'autre batterie est réalisée avec un électrolyte composé de LiTDI à une concentration de 0,4 mol/L dans une mélange 1/1 en masse d'éthylène carbonate et de diméthylcarbonate.

25 Les batteries sont cyclées à un régime de C, c'est-à-dire une charge en 1 heure et une décharge en 1 heure entre 2,7 et 4,2 V à une température constante de 25°C.

La **figure 2** montre l'évolution de la capacité de ces deux batteries en fonction du nombre de cycles.

30 La batterie avec un électrolyte basé sur le LiPF<sub>6</sub> présente une meilleure capacité initiale du fait de sa meilleure conductivité ionique. Mais la décroissance de la capacité au cours des cycles se fait plus rapidement avec LiPF<sub>6</sub> qu'avec LiTDI.

35

### Exemple 3 – amélioration de la durée de vie en cyclage

Deux batteries de type CR2032 sont fabriquées : la cathode est constituée d'un oxyde de manganèse, nickel et cobalt de formule  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , d'additif conducteur (carbone SP) et d'un liant de type PVDF (Kynar®, commercialisé par Arkema), le tout déposé sur aluminium ; et l'anode est constituée de graphite, d'additif conducteur (carbone SP) et d'un liant de type PVDF (Kynar®, commercialisé par Arkema), le tout déposé sur cuivre.

5 L'une des batteries est réalisée avec un électrolyte composé de  $\text{LiPF}_6$  à 0,75 mol/L dans un mélange 1/1 en masse d'éthylène carbonate et de diméthylcarbonate.

10 L'autre batterie est composée d'un électrolyte constitué de LiTDI à une concentration de 0,75 mol/L dans une mélange 1/1 en masse d'éthylène carbonate et de diméthylcarbonate.

15 Les batteries subissent dans un premier temps des cycles dits de formation pour créer le film de SEI sur l'anode. Ces cycles au nombre de 10 sont réalisés à un régime de C/10 c'est-à-dire une charge en 10 heures et une décharge en 10 heures entre 2,7 et 4,2 V à une température constante de 25°C.

20 Les batteries sont ensuite cyclées à un régime de C/3 c'est-à-dire une charge en 3 heures et une décharge en 3 heures entre 2,7 et 4,2 V à une température constante de 25°C.

25 La **figure 3** montre l'évolution de la capacité de ces deux batteries en fonction du nombre de cycles après les cycles de formation. La batterie avec un électrolyte basé sur le  $\text{LiPF}_6$  présente une décroissance de la capacité au cours des cycles plus rapide que la batterie avec un électrolyte basé sur le LiTDI.

### Exemple 4 – amélioration de la durée de vie en cyclage et mélange de sels de lithium

Quatre batteries de type CR2032 sont fabriquées : la cathode est constituée d'un oxyde de manganèse, nickel et cobalt de formule  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ , d'additif conducteur (carbone SP) et d'un liant de type PVDF (Kynar®, commercialisé par Arkema), le tout déposé sur aluminium ; et l'anode est constituée de graphite, d'additif conducteur (carbone SP) et d'un liant de type PVDF (Kynar®, commercialisé par Arkema), le tout déposé sur cuivre.

30 Les batteries sont réalisées avec un électrolyte composé soit de  $\text{LiPF}_6$  à 1 mol/L, soit de LiTDI à 0,75 mol/L, soit d'un mélange de  $\text{LiPF}_6$  à 0,2 mol/L et de LiTDI à 0,8 mol/L, soit d'un mélange de  $\text{LiPF}_6$  à 0,8 mol/L et de LiTDI à 0,2

mol/L, à chaque fois dans un mélange 1/1 en masse d'éthylène carbonate et de diméthylcarbonate.

Les batteries subissent dans un premier temps des cycles dits de formation pour créer le film de SEI sur l'anode. Ces cycles au nombre de 5 sont réalisés à un régime de C/10, c'est-à-dire une charge en 10 heures et une décharge en 10 heures entre 2,7 et 4,4 V à une température constante de 25°C.

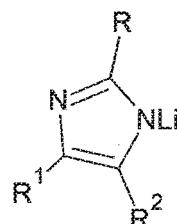
Les batteries sont ensuite cyclées à un régime de C/5 c'est-à-dire une charge en 5 heures et une décharge en 5 heures entre 2,7 et 4,4 V à une température constante de 25°C.

La **figure 4** montre l'évolution de la capacité de ces batteries en fonction du nombre de cycles après les cycles de formation. La batterie avec un électrolyte basé sur le LiPF<sub>6</sub> présente une décroissance de la capacité au cours des cycles plus rapide que la batterie avec un électrolyte additivé ou composé uniquement de LiTDI.

## REVENDICATIONS

1. Batterie comportant une cathode, une anode et un électrolyte interposé entre la cathode et l'anode, dans laquelle :

- 5 – la cathode comporte un oxyde contenant du manganèse en tant que matière active, ladite cathode contenant un oxyde de formule  $\text{LiMO}_2$  où M est une combinaison de Mn avec un ou plusieurs autres métaux tels que Co, Ni, Al et Fe; et
- 10 – l'électrolyte contient un imidazolate de lithium de formule :



dans laquelle R, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent, de manière indépendante, des groupements  $\text{CN}$ ,  $\text{F}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{CHF}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{F}$ ,  $\text{C}_2\text{HF}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$ , 15  $\text{C}_2\text{F}_5$ ,  $\text{C}_3\text{F}_7$ ,  $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$ ,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$ ,  $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$ ,  $\text{C}_5\text{F}_{11}$ ,  $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$  ou  $\text{CF}_2\text{OCF}_3$ ,

15 ledit électrolyte consistant en un ou plusieurs imidazolates de lithium dans un solvant.

2. Batterie selon la revendication 1, dans laquelle au moins l'un parmi R, R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représente un groupement  $\text{CN}$ .

3. Batterie selon la revendication 1 ou 2, dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> représentent chacun un groupement  $\text{CN}$ .

25 4. Batterie selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle R représente un groupement  $\text{CF}_3$ ,  $\text{F}$  ou  $\text{C}_2\text{F}_5$ , et de manière plus particulièrement préférée représente un groupement  $\text{CF}_3$ .

30 5. Batterie selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle ledit oxyde de formule  $\text{LiMO}_2$  est un oxyde de manganèse, nickel et cobalt de formule  $\text{LiMn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ .

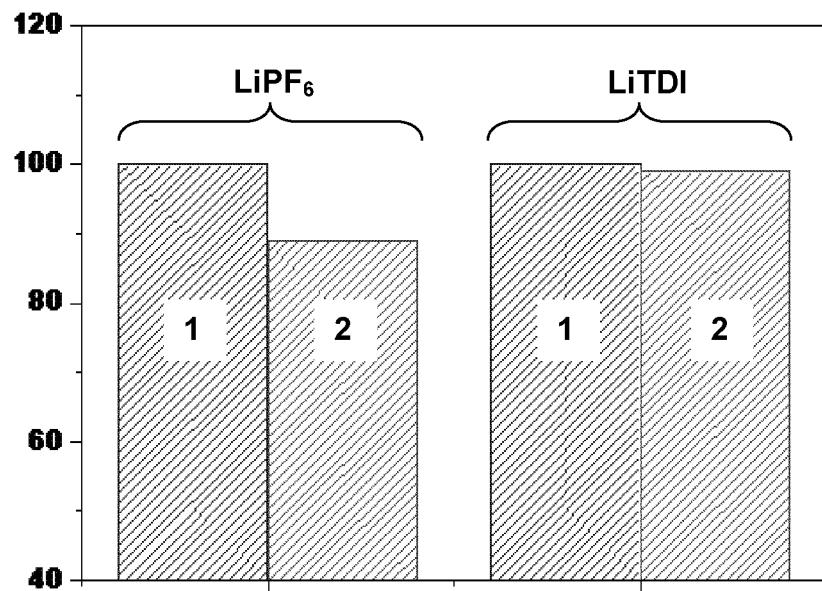


Fig. 1

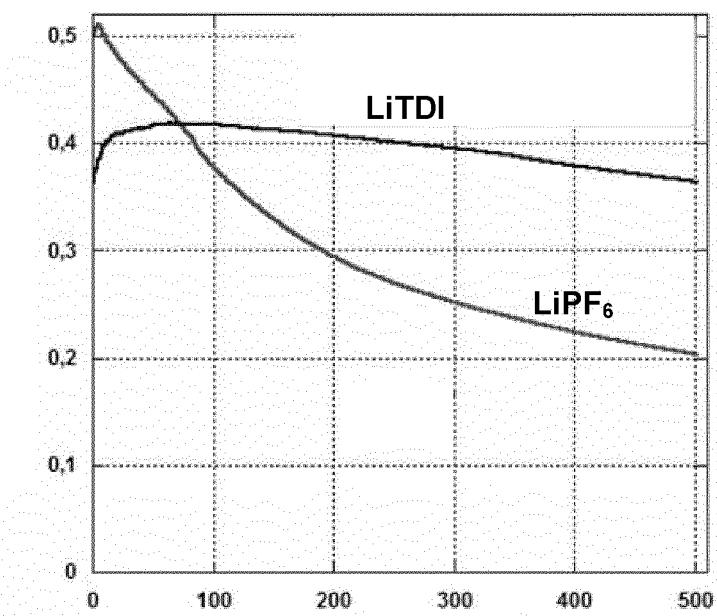


Fig. 2

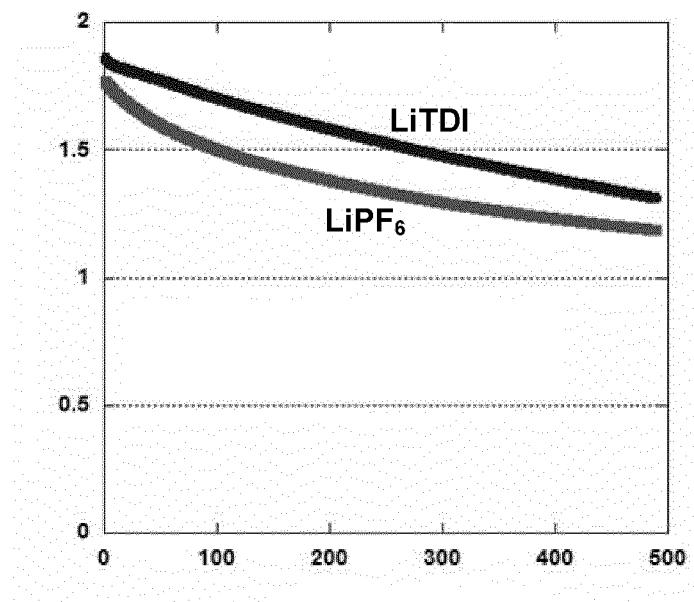


Fig. 3

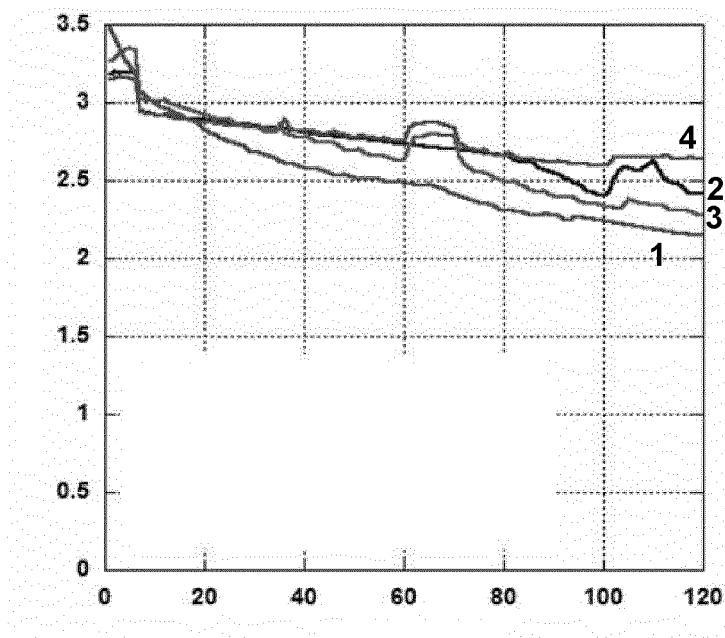


Fig. 4

# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveauté) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN  
CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

LESZEK NIEDZICKI ET AL: "New covalent salts of the 4+V class for Li batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol. 196, no. 20, 24 juin 2011 (2011-06-24), pages 8696-8700, XP055136757, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2011.06.030

WO 2013/083894 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 13 juin 2013 (2013-06-13)

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

JP 2010 225498 A (PANASONIC CORP) 7 octobre 2010 (2010-10-07)

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

NEANT