

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

②② Date de dépôt : 29.08.19.

③⑦ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

☐ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : SAFT SAS — FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 05.03.21 Bulletin 21/09.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 06.08.21 Bulletin 21/31.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : DEMEAUX Julien et OSWALD
Marlène.

⑦③ Titulaire(s) : SAFT SAS.

⑦④ Mandataire(s) : CABINET HIRSCH & ASSOCIES.



Description

Titre de l'invention : COMPOSITION D'ELECTROLYTE FLUORE POUR ELEMENT ELECTROCHIMIQUE LITHIUM- ION

Domaine technique

[0001] Le domaine technique de l'invention est celui des compositions d'électrolyte pour éléments électrochimiques rechargeables de type lithium-ion.

Technique antérieure

[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. De tels éléments présentent néanmoins une durée de vie limitée lorsqu'ils sont utilisés en cyclage à une température supérieure à la température ambiante, typiquement entre 25°C et 85°C. La perte de capacité de tels éléments peut atteindre 20 % de leur capacité initiale après environ 100 cycles de charge/décharge effectués à 85 °C. A une telle température, les constituants de l'élément se dégradent rapidement entraînant soit une mise en court-circuit de l'élément, soit une hausse de sa résistance interne. De plus, l'électrolyte s'échauffe, a tendance à se décomposer en gaz, entraînant une augmentation de la pression à l'intérieur du conteneur de l'élément. Si cette augmentation de pression n'est pas contrôlée, elle peut conduire à une rupture du conteneur de l'élément, exposant ainsi le faisceau électrochimique à l'air ambiant et à une défaillance irréversible de l'élément.

[0003] On cherche donc à mettre à disposition de nouveaux éléments électrochimiques de type lithium-ion présentant une durée de vie améliorée lorsqu'ils sont utilisés en cyclage à une température supérieure à la température ambiante, c'est-à-dire allant d'environ 20-25°C jusqu'à 85°C. On considère que cet objectif est atteint lorsque ces éléments sont capables de fonctionner dans des conditions de cyclage en effectuant au moins 200 cycles avec une profondeur de décharge de 100 % sans qu'une perte de capacité de plus de 20 % de leur capacité initiale ne soit observée.

[0004] On cherche, en plus d'améliorer la durée de vie des éléments électrochimiques de type lithium-ion, que ces éléments puissent fonctionner en cyclage dans une telle plage de température sans risque d'ouverture de leur conteneur.

[0005] Différents documents divulguent des éléments électrochimiques de type lithium-ion

qui surmontent ces inconvénients :

- [0006] Le document EP 3 195 388 décrit une composition d'électrolyte pour un élément électrochimique de type lithium-ion. Il est dit que cette composition permet de réduire la génération de gaz, par exemple lorsque l'élément est stocké à une température de 90°C. Cette composition d'électrolyte comprend :
- a) un solvant fluoré,
 - b) un carbonate organique,
 - c) une sultone saturée ou insaturée, éventuellement substituée par un ou plusieurs halogène(s) ou par un ou plusieurs groupement(s) aryle ou un ou plusieurs groupement(s) alkyl saturé(s) ou insaturé(s), cyclique(s) ou ramifié(s) ou linéaire(s), et
 - d) au moins un sel d'électrolyte.
- [0007] Le document WO 2013/180783 décrit une composition d'électrolyte pour un élément électrochimique de type lithium-ion. Il est dit que cette composition permet d'améliorer les performances en cyclage de l'élément à haute température, particulièrement lorsque celui-ci fonctionne à une tension élevée pouvant aller jusqu'à 5 V. Cette composition comprend :
- a) au moins un sel
 - b) au moins un ester d'acide carboxylique fluoré représenté par la formule $R^1 - C(O)O-R^2$, dans laquelle
 - R^1 est CH_3CH_2- et R^2 est $-CH_2CHF_2$,
 - R^1 est CH_3- et R^2 est $-CH_2CH_2CHF_2$,
 - R^1 est CH_3CH_2- et R^2 est $-CH_2CH_2CHF_2$,
 - R^1 est $CHF_2CH_2CH_2-$ et R^2 est $-CH_2CH_3$, ou
 - R^1 est CHF_2CH_2- et R^2 est $-CH_2CH_3$.
- [0008] Le document EP 2 637 245 décrit une composition d'électrolyte pour un élément électrochimique de type lithium-ion. Cette composition est présentée comme ayant une faible réactivité vis-à-vis de la cathode et de l'anode chargées et une faible inflammabilité. Son point d'ébullition élevé a pour avantage de réduire le risque d'une augmentation de la pression dans le conteneur de l'élément. La composition comprend un solvant comprenant un composé de formule $R-O-C(=O)-O-R'$ dans laquelle
- R est C_pH_{2p+1} et p est un entier allant de 1 à 4, et
 - R' est $-C(R_h^7)(R_h^8)CFR_f^1(CF_2CF_2)_nCHFR_f^7$ dans laquelle
 - R_f^1 est le fluor ou C_pF_{2p+1} ,
 - R_f^7 est F, C_pF_{2p+1} , ou $R_f^3O(R_f^4O)m-$, et R_h^7 et R_h^8 sont indépendamment H ou un groupe alkyle et dans laquelle R_h^7 et R_h^8 ne sont pas tous les deux des groupes alkyles, les groupes alkyles ayant de 1 à 4 atomes de carbone, m étant 0 ou 1, et n étant 0 ou 1.
- [0009] Le document WO 2012/132976 décrit un élément lithium-ion présentant une excellente cyclabilité, même sous une température élevée, et un faible gonflement de son

conteneur. L'élément comprend un électrolyte liquide comprenant :

- un ester linéaire fluoré linéaire représenté par la formule $R_1-C(=O)O-R_2$ où R_1 et R_2 représentent un groupe alkyle ou un groupe alkyle substitué par du fluor, l'un au moins des groupes R_1 et R_2 étant un groupe alkyle substitué par du fluor ;
- un éther fluoré linéaire représenté par la formule R_a-O-R_b où R_a et R_b représentent un groupe alkyl ou un groupe alkyle substitué par du fluor, l'un au moins des groupes R_a et R_b étant un groupe alkyle substitué par du fluor.

[0010] Le document EP-A-0 806 804 décrit un élément lithium-ion présentant de bonnes performances en cyclage et dont le solvant présente une bonne stabilité chimique. Ce solvant comprend du trifluorocarbonate d'éthylène (4-trifluorométhyl-1,3-dioxolane-2-one) et au moins un composé choisi parmi le carbonate de fluorométhyle trifluoroéthyle de formule $CH_2F-O-C(=O)-O-CH_2-CF_3$ et le carbonate de di-1-trifluoroéthyle de formule $CF_3-CH_2-O-C(=O)-O-CH_2-CF_3$.

[0011] Le document US 9406976 décrit un élément lithium-ion présentant de bonnes performances en cyclage et offrant une sécurité d'utilisation accrue. Le solvant de l'électrolyte de cet élément est un éther fluoré de formule $R-O-R'$ dans laquelle R et R' sont indépendamment un groupe alkyle en C1 à C6 ou un groupe fluoroalkyle en C1 à C6, au moins R ou R' étant un groupe fluoroalkyle en C1 à C6, le taux de substitution du fluor dans l'éther fluoré de formule $R-O-R'$ étant supérieur à 0 % et inférieur ou égal à 50 %.

[0012] Le document US 2005/0031963 décrit un élément lithium-ion offrant une sécurité d'utilisation accrue sans sacrifier ses performances électriques. L'électrolyte de cet élément comprend un solvant comprenant du carbonate de fluoroéthylène et un ester linéaire non fluoré. Le carbonate de fluoroéthylène peut être choisi parmi le monofluorocarbonate d'éthylène et le difluorocarbonate d'éthylène.

[0013] Le document US 2015/0050561 décrit un élément lithium-ion capable de fonctionner à une tension élevée de 5 V et comprenant un électrolyte stable lors du fonctionnement en cyclage de l'élément à température ambiante ou supérieure à l'ambiante, même sous cette tension élevée. L'électrolyte peut comprendre un mélange de monofluorocarbonate d'éthylène, de carbonate de trifluoroéthyle méthyle et de 1,1,2,2-tétrafluoroéthyl-2,2,3,3-tétrafluoropropyl éther.

[0014] On recherche de nouvelles compositions d'électrolyte permettant de pallier les inconvénients décrits ci-avant des éléments de type lithium-ion.

Résumé de l'invention

[0015] A cet effet, l'invention a pour objet une composition d'électrolyte comprenant :

- a) un solvant comprenant :
 - soit un mélange i) 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),

- soit un mélange ii) 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),

b) au moins un sel dont le cation est le cation d'un métal alcalin.

- [0016] Il a été découvert de manière surprenante que l'utilisation 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), en association avec soit un mélange de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et de carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC), soit un mélange de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et d'acétate de 2,2,2-trifluoroéthyle (F3EA) permettait d'augmenter la durée de vie d'un élément lithium-ion lorsque celui-ci est utilisé dans des conditions de cyclage à une température supérieure à l'ambiante, par exemple allant de 20 à 25°C jusqu'à 85°C.
- [0017] Il a de plus été découvert que l'utilisation d'acétate de 2,2,2-trifluoroéthyle (F3EA) dans le mélange ii) permettait - en plus d'augmenter la durée de vie de l'élément - de réduire le risque d'ouverture du conteneur de l'élément, lorsque celui-ci est utilisé à une température supérieure à la température ambiante.
- [0018] Il a également été découvert que l'ajout de difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 à l'un ou l'autre des mélanges i) et ii) permettait de réduire le risque d'ouverture du conteneur de l'élément lorsque celui-ci est utilisé à une température supérieure à la température ambiante.
- [0019] Enfin, il a été observé que la composition d'électrolyte selon l'invention présentait des propriétés intéressantes d'ininflammabilité.
- [0020] Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend en plus dudit au moins un sel, du difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 .
- [0021] Selon un mode de réalisation, le pourcentage massique de difluorophosphate de lithium représente de 0,05 à 5 %, de préférence de 0,05 à 2 %, de préférence encore de 0,1 à 1 % de la masse de l'ensemble constitué par le solvant et ledit au moins un sel.
- [0022] Selon un mode de réalisation, le dit au moins un sel est un sel de lithium et sa concentration est supérieure ou égale à 0,7 mol.L⁻¹ et inférieure ou égale à 4 mol.L⁻¹.
- [0023] Selon un mode de réalisation, le sel de lithium est l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6).
- [0024] Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) et du difluorophosphate de lithium (LiPO_2F_2).
- [0025] Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend en outre du

fluorosulfonyl imide de lithium (LiFSI).

- [0026] Selon un mode de réalisation, le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP) représente de 10 à 50 % du volume de solvant ou de 15 à 40 % du volume de solvant ou de 20 à 30 % du volume de solvant.
- [0027] Selon un mode de réalisation, le solvant est 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), et la somme des pourcentages volumiques du 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou du 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP) et du carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC) exprimés par rapport au volume de solvant est supérieure ou égale à 50 % ou supérieure ou égale à 60 %.
- [0028] Selon un mode de réalisation,
- le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP) représente de 20 à 30 % du volume de solvant,
- [0029] - le monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) représente de 15 à 40 % du volume de solvant,
- [0030] - le carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC) représente de 30 à 50 % du volume de solvant.
- [0031] Selon un mode de réalisation, le solvant est 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), et la somme des pourcentages volumiques de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou du 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP) et de l'acétate de 2,2,2-trifluoroéthyle (F3EA) exprimés par rapport au volume de solvant est supérieure ou égale à 50 % ou supérieure ou égale à 60 %.
- [0032] Selon un mode de réalisation,
- le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP) représente de 20 à 30 % du volume de solvant,
 - le monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) représente de 15 à 40 % du volume de solvant,
 - l'acétate de 2,2,2-trifluoroéthyle (F3EA) représente de 30 à 50 % du volume de solvant.
- [0033] L'invention a également pour objet un élément électrochimique comprenant :

- au moins une anode,
- au moins une cathode,
- la composition d'électrolyte telle que décrite ci-avant.

[0034] L'élément électrochimique peut être de type lithium-ion.

[0035] Selon un mode de réalisation, l'anode est à base de graphite.

Brève description des dessins

[0036] [fig.1] représente la variation du ratio entre la capacité des éléments A, B et C et leur capacité initiale au cours d'un cyclage comprenant 100 cycles effectués à une température de 25°C suivis d'environ 200 cycles effectués à une température de 60°C.

[0037] [fig.2] représente la variation de la capacité des éléments D à G exprimée en pourcentage de leur capacité initiale, au cours d'un cyclage à une température de 60°C.

[0038] [fig.3] représente la variation du rendement coulombique des éléments D à G au cours du cyclage effectué dans les conditions de celles de la figure 2.

[0039] [fig.4] représente l'augmentation de volume du conteneur des éléments D à G exprimée en pourcentage, après cyclage de ces éléments pendant 100 cycles à une température de 60°C.

[0040] [fig.5] représente la capacité électrochimique induite par la réduction électrochimique de certaines espèces du solvant au cours de la première charge de l'élément. Les compositions d'électrolyte testées sont les compositions A, B, C et E.

[0041] [fig.6] représente l'augmentation de température observée au cours de la formation de la couche de passivation (SEI) lors de la première charge d'éléments contenant les compositions d'électrolyte B, E, F et G. L'augmentation de la température a été représentée pour différentes valeur du nombre de solvation de F1EC. A titre de comparaison, l'augmentation de température observée pour l'élément D ne contenant pas de F1EC a été indiquée.

[0042] [fig.7] représente la capacité électrochimique induite par la réduction électrochimique de certaines espèces du solvant solvant les ions lithium. Les compositions d'électrolyte E et F ont été testées.

[0043] EXPOSE DE MODES DE REALISATION

[0044] La composition d'électrolyte selon l'invention ainsi que les différents constituants d'un élément électrochimique comprenant la composition d'électrolyte selon l'invention vont être décrits dans ce qui suit.

[0045] Composition d'électrolyte :

[0046] La composition d'électrolyte comprend un solvant, lequel comprend :

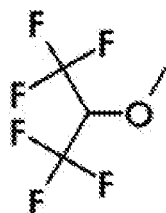
- soit un mélange i) de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP), de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et de carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC),

- soit un mélange ii) 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).

[0047] Les formules chimiques des différents composés chimiques du solvant sont données ci-après.

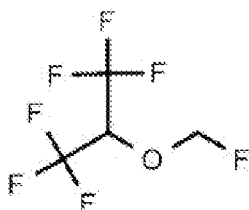
[0048] ● HFMP : 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane, encore désigné dans ce qui suit par le terme hexafluorométhoxypropane

[0049] [Chem.1]



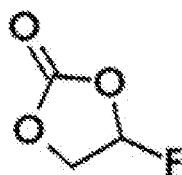
[0050] ● HFMFP : 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane, encore désigné dans ce qui suit par le terme hexafluoro(fluorométhoxy)propane

[Chem.2]



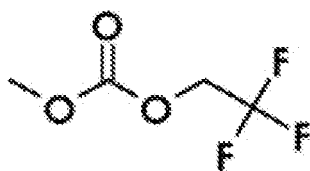
[0051] ● F1EC : monofluorocarbonate d'éthylène ou 4-fluoro-1,3-dioxolan-2-one

[Chem.3]



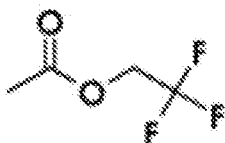
[0052] ● F3EMC : carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle carbonate, encore désigné dans ce qui suit par le terme carbonate de trifluoroéthyle méthyle

[Chem.4]



[0053] ● F3EA : acétate de 2,2,2-trifluoroéthyle, encore désigné dans ce qui suit par le terme acétate de trifluoroéthyle

[Chem.5]



- [0054] L'utilisation d'hexafluorométhoxypropane (HFMP) et/ou d'hexafluoro(fluorométhoxy) propane (HFMFP) en association avec :
- soit un mélange i) de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et de carbonate de trifluoroéthyle méthyle (F3EMC),
 - soit un mélange ii) de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et d'acétate de tri-fluoroéthyle (F3EA),
- permet d'améliorer la durée de vie de l'élément.
- [0055] Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, la Demanderesse est d'avis que la présence de HFMP et/ou de HFMFP a pour effet d'augmenter la solvation des ions lithium par F1EC et par conséquent de conduire à une couche de passivation de plus forte épaisseur, ce qui contribue à améliorer la durée de vie en cyclage de l'élément.
- [0056] L'hexafluorométhoxypropane (HFMP) et/ou l'hexafluoro(fluorométhoxy)propane (HFMFP) peut représenter de 10 à 50 % du volume de solvant ou de 15 à 40 % du volume de solvant ou de 20 à 30 % du volume de solvant.
- [0057] Dans le cas du mélange i), la somme des pourcentages volumiques de l'hexafluorométhoxypropane (HFMP) et/ou de l'hexafluoro(fluorométhoxy)propane (HFMFP) et du carbonate de trifluoroéthyle méthyle (F3EMC) exprimés par rapport au volume de solvant peut être supérieure ou égale à 50 % ou supérieure ou égale à 60 % ou supérieure ou égale à 70 %. L'hexafluorométhoxypropane (HFMP) et/ou de l'hexafluoro(fluorométhoxy)propane (HFMFP) peut représenter de 20 à 30 % du volume de solvant. Le monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) peut représenter de 15 à 40 % du volume de solvant. Le carbonate de trifluoroéthyle méthyle (F3EMC) peut représenter de 30 à 50 % du volume de solvant.
- [0058] Dans le cas du mélange ii), la somme des pourcentages volumiques de l'hexafluorométhoxypropane (HFMP) et/ou de l'hexafluoro(fluorométhoxy)propane (HFMFP) et de l'acétate de trifluoroéthyle (F3EA) exprimés par rapport au volume de solvant peut être supérieure ou égale à 50 % ou supérieure ou égale à 60 % ou supérieure ou égale à 70 %. L'hexafluorométhoxypropane (HFMP) et/ou l'hexafluoro(fluorométhoxy)propane (HFMFP) peut représenter de 20 à 30 % du volume de solvant. Le monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) peut représenter de 15 à 40 % du volume de solvant. L'acétate de trifluoroéthyle (F3EA) peut représenter de 30 à 50 % du volume de solvant.
- [0059] Dans un mode de réalisation préféré, l'hexafluorométhoxypropane (HFMP) et/ou

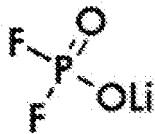
l'hexafluoro(fluorométhoxy)propane (HFMP) est associé au monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et à l'acétate de trifluoroéthyle (F3EA) (mélange ii). Il a en effet été découvert que l'acétate de trifluoroéthyle permettait d'éviter la décomposition de l'électrolyte en produit gazeux et donc l'augmentation de la pression interne de l'élément. Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, la Demanderesse est d'avis que la présence d'acétate de trifluoroéthyle permettrait de diminuer le nombre de molécules de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) qui solvatent un ion lithium. En diminuant le nombre de molécules de monofluorocarbonate d'éthylène F1EC autour d'un ion lithium, on diminuerait la quantité de dioxyde de carbone générée et on réduirait ainsi le risque d'une ouverture du conteneur de l'élément.

- [0060] Le solvant peut être constitué uniquement des composés chimiques du mélange i) ou être constitué uniquement des composés chimiques du mélange ii).
- [0061] Le solvant peut ne contenir :
- aucun autre carbonate cyclique que le monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC), ou
 - aucun autre carbonate linéaire que le carbonate de trifluoroéthyle méthyle (F3EMC), ou
 - aucun autre ester que l'acétate de trifluoroéthyle (F3EA), ou
 - aucun autre éther que l'hexafluorométhoxypropane (HFMP) et/ou l'hexafluoro(fluorométhoxy) propane (HFMP).
- [0062] La présence de carbonates linéaires autres que le carbonate de trifluoroéthyle méthyle F3EMC, par exemple un carbonate linéaire non fluoré, tel que DMC, peut entraîner une baisse de la solvation des ions lithium par F1EC et conduire à une couche de passivation plus mince, néfaste à la durée de vie en cyclage de l'élément. De plus, la présence d'un carbonate linéaire non fluoré peut entraîner un problème de miscibilité avec les composés fluorés F1EC et F3EMC. Enfin, la présence d'un carbonate linéaire non fluoré peut entraîner une augmentation de la capacité irréversible de l'élément, ce qui n'est pas souhaitable.
- [0063] Selon un mode de réalisation, le solvant ne contient pas de composés chimiques non fluorés.
- [0064] La composition d'électrolyte comprend au moins un sel dont le cation est le cation d'un métal alcalin. Ce métal alcalin peut être choisi parmi le lithium, le sodium, le potassium et le césium. De préférence, le métal alcalin est le lithium. Le sel de lithium peut être choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , le perchlorate de lithium LiClO_4 , l'hexafluoroarsénate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluoroantimonate de lithium LiSbF_6 , le trifluorométhanesulfonate de lithium LiCF_3SO_3 , le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), le trifluorométhanesulfonimide de lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), le trifluorométhanesulfoneméthide de lithium $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), le bisperfluoroéthylsulfonimide de

lithium $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (LiBETI), le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl) imidazolidine de lithium (LiTDI), le bis(oxalatoborate) de lithium (LiBOB), le difluoro(oxalato)borate de lithium (LiDFOB), le tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate de lithium $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAP) et les mélanges de ceux-ci. On choisira de préférence l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 .

[0065] La concentration dudit au moins un sel dans l'électrolyte varie de 0,7 à 4 mol.L⁻¹, ou de 1 à 2 mol.L⁻¹, ou de 1,2 à 2 mol.L⁻¹.

[0066] La Demanderesse a observé que l'ajout de difluorophosphate de lithium aux mélanges i) et ii) permettait, en plus de prolonger la durée de vie de l'élément, d'éviter l'augmentation de la pression interne de l'élément, et donc le risque d'une ouverture du conteneur. La formule chimique du difluorophosphate de lithium est:
[Chem.6]



[0067] Le pourcentage massique de difluorophosphate de lithium peut représenter de 0,05 à 5 %, de préférence de 0,05 à 2 %, de préférence encore de 0,1 à 1 % de la masse de l'ensemble constitué par le solvant et ledit au moins un sel.

[0068] Sans vouloir être lié par une quelconque théorie, la Demanderesse est d'avis que la présence de difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 permettrait de limiter la réactivité du monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) contenu dans les mélanges i) et ii) vis-à-vis de l'anode. En limitant la réactivité du monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) vis-à-vis de l'anode, on limiterait la croissance de la couche de passivation SEI à la surface de l'anode. Une couche de passivation trop épaisse entraîne une élévation importante de la température de l'élément lors de sa première charge (encore appelée « formation »). Ce phénomène est néfaste à la durée de vie de l'élément.

[0069] Bien que la présence d'acétate de trifluoroéthyle (F3EA) ou difluorophosphate de lithium permet dans les deux cas de réduire l'échauffement de l'élément, il semble que les mécanismes d'action de ces deux composés chimiques soit différent. L'acétate de trifluoroéthyle (F3EA) agirait en réduisant le nombre de solvation du monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) autour d'un ion lithium. Le difluorophosphate de lithium agirait plutôt en évitant que les molécules de monofluorocarbonate d'éthylène F1EC forment une couche de passivation (SEI) à l'anode trop épaisse.

[0070] La Demanderesse est d'avis qu'en agissant sur le nombre de solvation de F1EC et/ou sur l'épaisseur de la couche de passivation, il est possible de permettre d'obtenir à la fois une bonne durée de vie de l'élément en cyclage et une faible émission de gaz dans le conteneur de l'élément.

- [0071] Une composition d'électrolyte particulièrement préférée comprend :
- a) un solvant comprenant ou consistant en un mélange d'hexafluorométhoxypropane (HFMP) et/ou d'hexafluoro(fluorométhoxy)propane (HFMFP), de monofluoro-carbonate d'éthylène (F1EC) et d'acétate de trifluoroéthyle (F3EA),
 - b) LiPF_6 en une concentration allant de 0,7 à 2 mol.L^{-1} , de préférence entre 1 et 1,5 mol.L^{-1} ;
 - c) LiPO_2F_2 en un pourcentage massique allant de 0,05 à 5 %, de préférence de 0,05 à 2 %, de préférence encore de 0,1 à 1 % de la masse de l'ensemble constitué par le solvant et LiPF_6 .
- [0072] Cette composition combine une action sur le nombre de solvation de F1EC par la présence de F3EA et une action sur l'épaisseur de la couche de passivation par la présence de LiPO_2F_2 .
- [0073] Dans le cas où la composition d'électrolyte comprend du bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), il est préférable d'ajouter du difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 à la composition d'électrolyte. En effet, LiFSI se dissocie fortement dans le solvant. La concentration en ions lithium dans le solvant est donc élevée. Il s'ensuit une plus forte décomposition de F1EC à l'anode et une plus forte émission de gaz. L'association de LiPO_2F_2 avec LiFSI permet d'éviter la décomposition chimique de F1EC à l'anode.
- [0074] Dans un mode de réalisation, la composition d'électrolyte contient de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), du bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI) et du difluorophosphate de lithium (LiPO_2F_2).
- [0075] Matière active anodique :
- [0076] La matière active anodique est de préférence un matériau carboné pouvant être choisi parmi le graphite, le coke, le noir de carbone et le carbone vitreux.
- [0077] Dans un autre mode de réalisation, la matière active anodique contient un composé à base de silicium ou à base d'étain.
- [0078] Matière active cathodique :
- [0079] La matière active cathodique n'est pas particulièrement limitée. Elle peut être choisie dans le groupe consistant en :
- un composé **i**) de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), où M' et M'' sont différents l'un de l'autre et sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;
 - un composé **ii**) de formule $\text{Li}_x\text{M}_{1-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''_w\text{O}_2$ (LMO2), où M , M' , M'' et M''' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W et Mo, à la condition que M ou M' ou M'' ou M''' soit choisi parmi Mn, Co, Ni, ou Fe ; M , M' , M'' et M''' étant différents les uns des autres ; avec $0,8 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,5$; $0 \leq w \leq 0,2$ et $x+y+z+w < 2,1$;

- un composé **iii)** de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO), où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; M' et M'' étant différents l'un de l'autre, et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$;
- un composé **iv)** de formule $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$, où M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; et $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,6$;
- un composé **v)** de formule $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$; $(1-x)\text{LiMO}_2$ où M est choisi parmi Ni, Co et Mn et $x \leq 1$,

ou un mélange des composés **i)** à **v)**.

[0080] Un exemple de composé **i)** est $\text{LiMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{PO}_4$. Un exemple préféré est LiMnPO_4 .

[0081] Le composé **ii)** peut avoir pour formule $\text{Li}_x\text{M}_{1-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''_w\text{O}_2$, où $1 \leq x \leq 1,15$; M désigne Ni ; M' désigne Mn ; M'' désigne Co et M''' est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W et Mo ou un mélange de ceux-ci ; $1-y-z-w > 0$; $y > 0$; $z > 0$; $w \geq 0$.

[0082] Le composé **ii)** peut avoir pour formule $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$.

[0083] Le composé **ii)** peut aussi avoir pour formule $\text{Li}_x\text{M}_{1-y-z-w}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{M}'''_w\text{O}_2$, où $1 \leq x \leq 1,15$; M désigne Ni ; M' désigne Co ; M'' désigne Al et M''' est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W et Mo ou un mélange de ceux-ci ; $1-y-z-w > 0$; $y > 0$; $z > 0$; $w \geq 0$. De préférence, $x=1$; $0,6 \leq 1-y-z \leq 0,85$; $0,10 \leq y \leq 0,25$; $0,05 \leq z \leq 0,15$ et $w=0$.

[0084] Le composé **ii)** peut aussi être choisi parmi LiNiO_2 , LiCoO_2 , LiMnO_2 , Ni, Co et Mn pouvant être substitués par l'un ou par plusieurs des éléments choisis dans le groupe comprenant Mg, Mn (sauf pour LiMnO_2), Al, B, Ti, V, Si, Cr, Fe, Cu, Zn, Zr.

Un exemple de composé iii) est LiMn_2O_4 .

Un exemple de composé iv) est LiFePO_4 .

Un exemple de composé v) est Li_2MnO_3 .

[0085] La matière active cathodique peut être recouverte au moins partiellement par une couche de carbone.

[0086] Liant de la cathode et de l'anode :

[0087] Les matières actives cathodique et anodique de l'élément électrochimique lithium-ion sont généralement mélangées à un ou plusieurs liant(s), dont la fonction est de lier les particules de matière active entre elles ainsi que de les lier au collecteur de courant sur lequel elles sont déposées.

[0088] 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 poly-vinyle, le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et un mélange de ceux-ci. Ces liants

pouvent typiquement être utilisés dans la cathode et/ou dans l'anode.

[0089] Collecteur de courant de la cathode et de l'anode :

[0090] Le collecteur de courant de la cathode et de l'anode se présente sous la forme d'un feuillard métallique plein ou perforé. Le feuillard peut être fabriqué à partir de différents matériaux. On peut citer le cuivre ou les alliages de cuivre, l'aluminium ou les alliages d'aluminium, le nickel ou les alliages de nickel, l'acier et l'innox.

[0091] Le collecteur de courant de la cathode est généralement un feuillard en aluminium ou un alliage comprenant majoritairement de l'aluminium. Le collecteur de courant de l'anode est généralement un feuillard en cuivre ou un alliage comprenant majoritairement du cuivre. L'épaisseur du feuillard de la cathode peut être différente de celle du feuillard de l'anode. Le feuillard de la cathode ou de l'anode a une épaisseur généralement comprise entre 6 et 30 μm .

[0092] 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.

[0093] Fabrication de l'anode :

[0094] On mélange la matière active anodique avec un ou plusieurs liants cités ci-avant et éventuellement un composé bon conducteur électronique, tel que le noir de carbone. On obtient une encre que l'on dépose sur l'une ou les deux faces du collecteur de courant. Le collecteur de courant enduit d'encre est laminé afin d'ajuster son épaisseur. Une anode est ainsi obtenue.

[0095] La composition de l'encre déposée sur l'anode peut être la suivante :

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

[0096] Fabrication de la cathode :

[0097] On pratique de la même manière que pour obtenir l'anode mais en partant de matière active cathodique.

[0098] La composition de l'encre déposée sur la cathode peut être la suivante :

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

[0099] Séparateur :

[0100] Le matériau du séparateur peut être choisi parmi les matériaux suivants : une polyoléfine, par exemple le polypropylène, le polyéthylène, un polyester, des fibres de verre liées entre elles par un polymère, le polyimide, le polyamide, le polyaramide, le polyamideimide et la cellulose. Le polyester peut être choisi parmi le téréphtalate de 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 .

[0101] Préparation du faisceau électrochimique :

[0102] On forme un faisceau électrochimique en intercalant un séparateur entre au moins une cathode et au moins une anode. On insère le faisceau électrochimique dans le conteneur de l'élément. Le conteneur de l'élément peut être de format parallélépipédique ou cylindrique. Dans ce dernier cas, le faisceau électrochimique est spiralé pour former un montage cylindrique des électrodes.

[0103] Remplissage du conteneur :

[0104] On remplit le conteneur muni du faisceau électrochimique de la composition d'électrolyte telle que décrite ci-avant.

[0105] EXEMPLES

[0106] Des éléments électrochimiques lithium-ion de format prismatique, d'une capacité d'environ 4 Ah, ont été fabriqués. Leur format est de type MP 174565 xtd (largeur : 18,1 mm, épaisseur : 45,5 mm, hauteur : 68,7 mm). Ils comprennent une anode dont la matière active est du graphite et une cathode dont la matière active a pour formule $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Le ratio entre la capacité de la matière active anodique et la capacité de la matière active cathodique est de 1,035. Le séparateur est un séparateur tricouche PP/PE/PP (PP : polypropylène ; PE : polyéthylène). Les conteneurs des éléments ont été remplis d'un électrolyte dont la composition est référencée de A à G. Le tableau 1 ci-dessous indique les différentes compositions d'électrolyte A à G. Par commodité, les éléments électrochimiques seront désignés dans ce qui suit par référence à la composition d'électrolyte qu'ils contiennent. Les éléments A à G ont subi une « formation » à la température de 60°C.

[0107]

[Tableaux1]

Composition d'électrolyte	Solvant **	LiPF ₆ (mol.L ⁻¹)	LiPO ₂ F ₂ (%)***	VC (%)***
A*	EC : EMC 30 : 70	1,2	-	-
B*	F1EC : F3EMC 30 : 70	1,2	-	-
C*	F1EC : F3EMC 30 : 70	2	-	-
D*	EC : PC : EMC : DMC 10 : 20 : 25 : 45	1,0	-	3
E	F1EC : F3EMC : HFMP 30 : 45 : 25	1,2	-	-
F	F1EC : F3EMC : HFMP 30 : 45 : 25	1,2	0,1	-
G	F1EC : F3EA : HFMP 30 : 45 : 25	1,2	-	-

[0108] * Composition d'électrolyte ne faisant pas partie de l'invention

** Ratios volumiques

*** Pourcentage en masse exprimé par rapport à la somme de la masse du solvant et de la masse de LiPF₆

EC : carbonate d'éthylène

PC : carbonate de propylène

EMC : carbonate de méthyle éthyle

DMC : carbonate de diméthyle

[0109] a) Effet du remplacement de composés non-fluorés par des composés fluorés sur la durée de vie des éléments :

[0110] La composition A contient un solvant constitué d'un mélange EC : EMC. La composition B diffère de la composition A en ce que EC et EMC ont été remplacés par F1EC et F3EMC. La composition C diffère de la composition B en ce que la concentration en sel LiPF₆ a été portée à 2 mol.L⁻¹.

[0111] La figure 1 représente la variation du ratio entre la capacité des éléments A, B et C et leur capacité initiale au cours d'un cyclage comprenant une première série de 100 cycles effectuée à une température de 25°C suivie d'une seconde série de 200 cycles

effectuée à une température de 60°C. Chaque cycle est constitué d'une charge au régime de C/3 jusqu'à une tension d'arrêt de 4,3 V, suivie d'une décharge au régime de C/3 jusqu'à la tension d'arrêt de 2,7 V. La perte de capacité admissible est fixée à 20 % de la capacité initiale. Elle est matérialisée sur la figure 1 par une ligne horizontale à l'ordonnée 0,8.

[0112] On constate que le remplacement de EC et EMC par F1EC et F3EMC permet d'augmenter la durée de vie de l'élément car au cycle n°250, la capacité de l'élément B représente environ 87 % de sa valeur initiale alors que celle de l'élément A ne représente qu'environ 77 % de sa valeur initiale. On constate néanmoins une défaillance de l'élément B due à une ouverture de son conteneur au cycle 260. Ceci s'explique par la forte réactivité de l'anode en graphite vis-à-vis de F1EC. F1EC se réduit en générant une quantité importante de gaz (CO_2) qui provoque l'ouverture du conteneur de l'élément. En augmentant la concentration en sel LiPF_6 à 2 mol.L^{-1} dans l'élément C, on réduit le nombre de molécules de F1EC solvant les ions lithium. On réduit ainsi l'ampleur de la réduction des molécules de F1EC à l'anode et la quantité de CO_2 générée. L'élément C présente une rétention de capacité très voisine de celle de l'élément B, sans toutefois subir une ouverture de son conteneur au-delà du 250^{ème} cycle. Le gonflement du conteneur de l'élément C est inférieur à celui de l'élément A (+16,9 % pour l'élément C par rapport à +23 % pour l'élément A après 100 cycles à 25°C et 100 cycles à 60°C).

[0113] b) Effet de la présence d'hexafluorométhoxypropane (HFMP) dans l'électrolyte des éléments :

[0114] Les performances en cyclage des éléments E, F, G dont l'électrolyte contient HFMP ont été comparées à celles de l'élément D dont l'électrolyte en est dépourvu. Chaque cycle est constitué d'une charge au régime de C/3 jusqu'à une tension d'arrêt de 4,3 V, suivie d'une décharge au régime de C/3 3 jusqu'à la tension d'arrêt de 2,7 V. La figure 2 représente la variation de la capacité des éléments D à G exprimée en pourcentage de leur capacité initiale au cours d'un cyclage à une température de 60°C. On constate que les éléments E, F et G dont l'électrolyte contient HFMP présentent une durée de vie supérieure à celle de l'élément D. L'élément E est défaillant au 136^{ème} cycle en raison d'une ouverture de son conteneur. La Demanderesse suppose que la présence de HFMP contribue à augmenter la durée de vie des éléments E, F et G mais qu'elle peut entraîner une concentration excessive de F1EC à l'anode et générer une quantité importante de gaz par décomposition de F1EC à l'anode. Pour empêcher la formation d'une couche de passivation trop importante et la génération de gaz, on peut ajouter LiPO_2F_2 dans l'électrolyte et/ou remplacer F3EMC par F3A. C'est ce que montrent les résultats obtenus avec les éléments F et G. Le conteneur des éléments F et G reste hermétique jusqu'à la fin du cyclage. Ceci s'explique par la présence de LiPO_2F_2 dans

la composition F et par la présence d'acétate de trifluoroéthyle (F3EA) dans la composition G. La présence d'acétate de trifluoroéthyle (F3EA) permet de diminuer le nombre de solvation de F1EC et donc de limiter la réaction de réduction de F1EC à l'anode, même en l'absence de LiPO_2F_2 .

[0115] La figure 3 représente la variation du rendement coulombique des éléments D à G dans les mêmes conditions de cyclage que celles de la figure 2. Le rendement coulombique des éléments E, F et G dont l'électrolyte contient HFMP est supérieur à celui de l'élément D dont l'électrolyte en est dépourvu. Ce résultat confirme l'intérêt d'utiliser HFMP dans le solvant afin d'augmenter la durée de vie des éléments.

[0116] La figure 4 représente l'augmentation de volume du conteneur des éléments D à G à la suite du cyclage de ces éléments pendant 100 cycles à une température de 60°C. Les éléments D, F et G sont ceux qui gonflent le moins. Néanmoins, l'élément D hors invention présente une faible rétention de capacité alors que les éléments G et F selon l'invention présentent une bonne rétention de capacité.

[0117] c) Capacité électrochimique induite par la réaction de réduction de composés du solvant lors de la charge de l'élément :

[0118] Une « formation » a été effectuée sur les éléments A, B, C et E à une température de 60°C, à un régime de C/10 jusqu'à une tension de 4,3 V. Une couche de passivation (SEI) se forme à l'anode au cours de cette formation. Cette couche résulte de la réduction de certaines espèces chimiques du solvant à l'anode. La capacité électrochimique induite par la réaction de ces espèces a été mesurée. Elle est représentée sur la figure 5 pour une tension de l'élément allant de 1,5 à 3,2 V. On peut noter par comparaison entre la courbe obtenue pour l'élément E et celles obtenues avec les éléments B et C que la présence d'HFMP dans l'électrolyte fait croître l'intensité du pic de réduction de F1EC. La valeur du pic de capacité électrochimique mesurée pour l'élément E est d'environ 450 mAh.V⁻¹ alors qu'elle n'est que d'environ 290 mAh.V⁻¹ pour l'élément B et d'environ 320 mAh.V⁻¹ pour l'élément C. Comme une plus grande quantité de F1EC entoure les ions lithium dans le cas d'un électrolyte ternaire selon l'invention, cette plus grande quantité de F1EC est amenée au contact de l'interface de l'anode pour y être réduite et contribuer à la croissance de la couche de passivation.

[0119] d) Influence de la composition du solvant de l'électrolyte sur l'augmentation de la température de l'élément lors de sa première charge.

[0120] La figure 6 représente l'augmentation de la température de la paroi externe du conteneur des éléments B, E, F et G au cours de la formation de la couche de passivation (SEI) lors de la première charge de ces éléments. L'augmentation de la température a été représentée pour différentes valeurs du nombre de solvation de F1EC. Cette augmentation de température est proportionnelle à la quantité d'énergie libérée au cours de la réaction exothermique de réduction de F1EC à l'anode. L'élément E est

celui dont la composition d'électrolyte réagit le plus avec l'anode et donc celle qui conduit à l'augmentation de température la plus élevée (+9,5 %). La couche de passivation la plus épaisse est celle obtenue pour l'élément E. L'addition de 0,1 % en poids de LiPO_2F_2 atténue la formation de la couche de passivation (SEI), donc la montée en température de l'élément et la formation de gaz dans le conteneur. Ceci est mis en évidence par l'élément F pour lequel l'augmentation de température n'est plus que de +8,5 % au lieu de +9,5 %. Le remplacement de F3EMC par F3EA (composition G) a pour effet de réduire l'augmentation de température de l'élément. Celle-ci n'est plus que de 6 %. Ceci suggère que la présence de F3EA réduit le nombre de molécules de F1EC autour des ions lithium, et donc la réactivité de F1EC à l'anode. La composition B ne contenant pas HFMP, donc ne modifiant pas le nombre de solvation de F1EC conduit à une faible augmentation de température d'environ +4 %. A titre de comparaison, l'augmentation de température observée pour l'élément contenant la composition D non fluorée est d'environ 7,5 %.

[0121] e) Mise en évidence de la réduction de la réactivité de F1EC et de la limitation de la croissance de la couche de passivation grâce à la présence de LiPO_2F_2 :

[0122] Deux éléments de format bouton comprenant une cathode à base de $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$, une anode comprenant du graphite et 1,55 % en poids d'oxyde de silicium ont été fabriqués et remplis l'un de 40 μL de la composition d'électrolyte E, l'autre du même volume de la composition d'électrolyte F. Une première charge a été réalisée à une température de 60°C sur les éléments E et F, à un régime de C/10 jusqu'à une tension de 4,2 V. Une couche de passivation (SEI) se forme à l'anode au cours de cette première charge. Elle résulte de la réduction à l'anode de certaines espèces chimiques du solvant. La capacité électrochimique induite par cette réaction de réduction a été mesurée au cours de cette première charge. Elle est représentée sur la figure 7 pour une tension de l'élément entre 1,5 et 3,2 V. L'intensité du pic de réduction de F1EC dans l'électrolyte F est nettement inférieure à celle du pic de réduction de F1EC dans l'électrolyte E. Ceci indique que F1EC dans la composition F est moins réactif que dans la composition E. Cette baisse de l'intensité du pic de réduction peut être attribuée à la présence de 0,1 % en poids de LiPO_2F_2 dans la composition F.

Revendications

- [Revendication 1] Composition d'électrolyte comprenant :
- a) un solvant comprenant :
 - 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),
 - b) au moins un sel dont le cation est le cation d'un métal alcalin.
- [Revendication 2] Composition d'électrolyte selon la revendication 1, comprenant en plus dudit au moins un sel, du difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 .
- [Revendication 3] Composition selon la revendication 2, dans laquelle le pourcentage massique de difluorophosphate de lithium représente de 0,05 à 5 %, de préférence de 0,05 à 2 %, de préférence encore de 0,1 à 1 % de la masse de l'ensemble constitué par le solvant et ledit au moins un sel.
- [Revendication 4] Composition d'électrolyte selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le dit au moins un sel est un sel de lithium et sa concentration est supérieure ou égale à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ et inférieure ou égale à 4 mol.L^{-1} .
- [Revendication 5] Composition d'électrolyte selon la revendication 4, dans laquelle le sel de lithium est l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6).
- [Revendication 6] Composition d'électrolyte selon les revendications 2 et 5, comprenant de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) et du difluorophosphate de lithium (LiPO_2F_2).
- [Revendication 7] Composition d'électrolyte selon la revendication 6, comprenant en outre du fluorosulfonyl imide de lithium (LiFSI).
- [Revendication 8] Composition d'électrolyte selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP) représente de 10 à 50 % du volume de solvant ou de 15 à 40 % du volume de solvant ou de 20 à 30 % du volume de solvant.
- [Revendication 9] Composition d'électrolyte selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le solvant est 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), et la somme des pourcentages volumiques du 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou du 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP) et du carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC) exprimés par rapport au volume de solvant est supérieure ou égale à 50 % ou supérieure ou égale à 60 %.

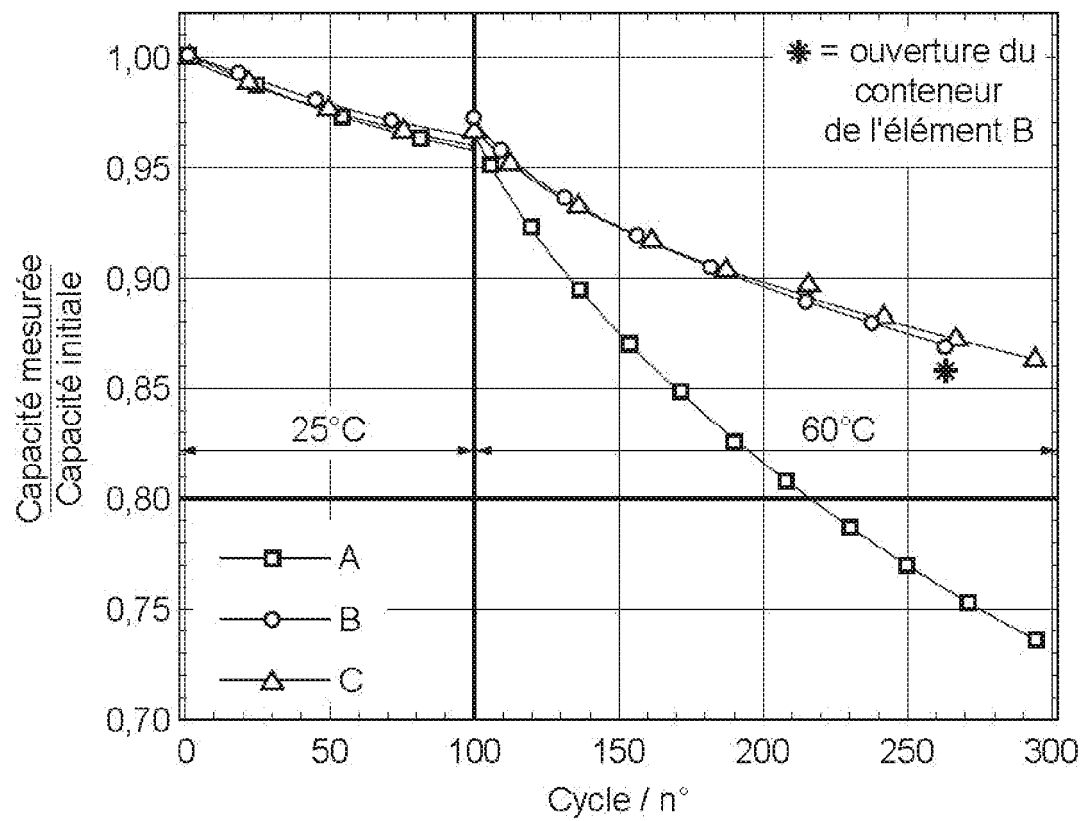
- [Revendication 10] Composition d'électrolyte selon la revendication 9, dans laquelle :
- le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP) représente de 20 à 30 % du volume de solvant,
 - le monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) représente de 15 à 40 % du volume de solvant,
 - le carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC) représente de 30 à 50 % du volume de solvant.
- [Revendication 11] Composition d'électrolyte selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle le solvant est 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), et la somme des pourcentages volumiques de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou du 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP) et de l'acétate de 2,2,2-trifluoroéthyle (F3EA) exprimés par rapport au volume de solvant est supérieure ou égale à 50 % ou supérieure ou égale à 60 %.
- [Revendication 12] Composition d'électrolyte selon la revendication 11, dans laquelle :
- le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou le 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP) représente de 20 à 30 % du volume de solvant,
 - le monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) représente de 15 à 40 % du volume de solvant,
 - l'acétate de 2,2,2-trifluoroéthyle (F3EA) représente de 30 à 50 % du volume de solvant.
- [Revendication 13] Élément électrochimique comprenant :
- au moins une anode,
 - au moins une cathode,

- la composition d'électrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes.

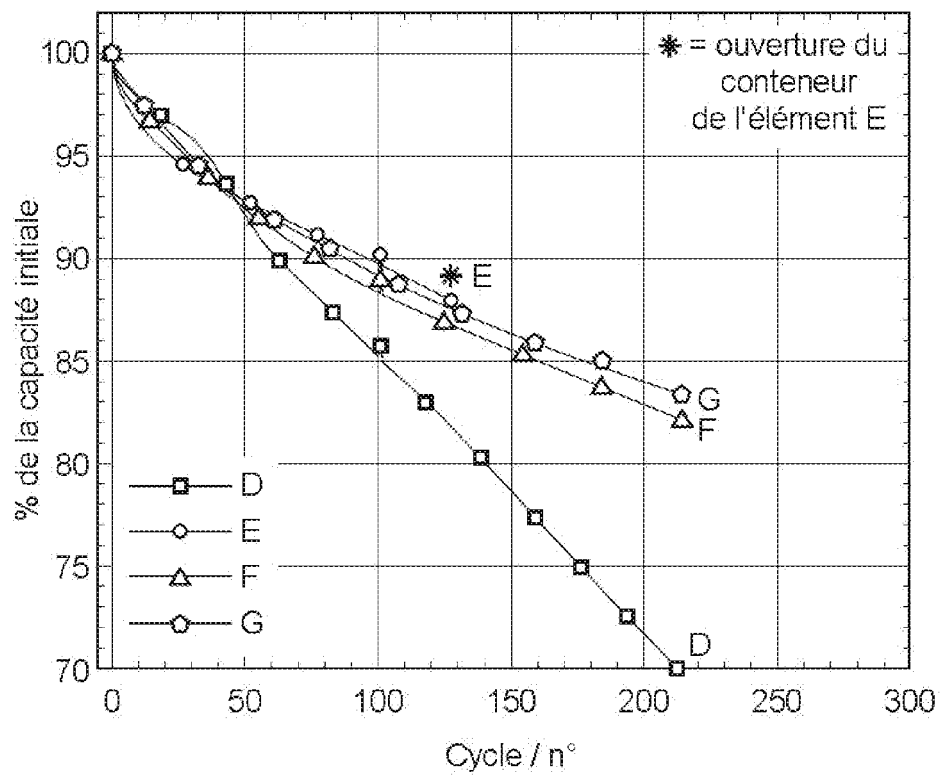
[Revendication 14] Élément électrochimique selon la revendication 13, de type lithium-ion.

[Revendication 15] Élément électrochimique selon la revendication 13 ou 14, dans lequel l'anode est à base de graphite.

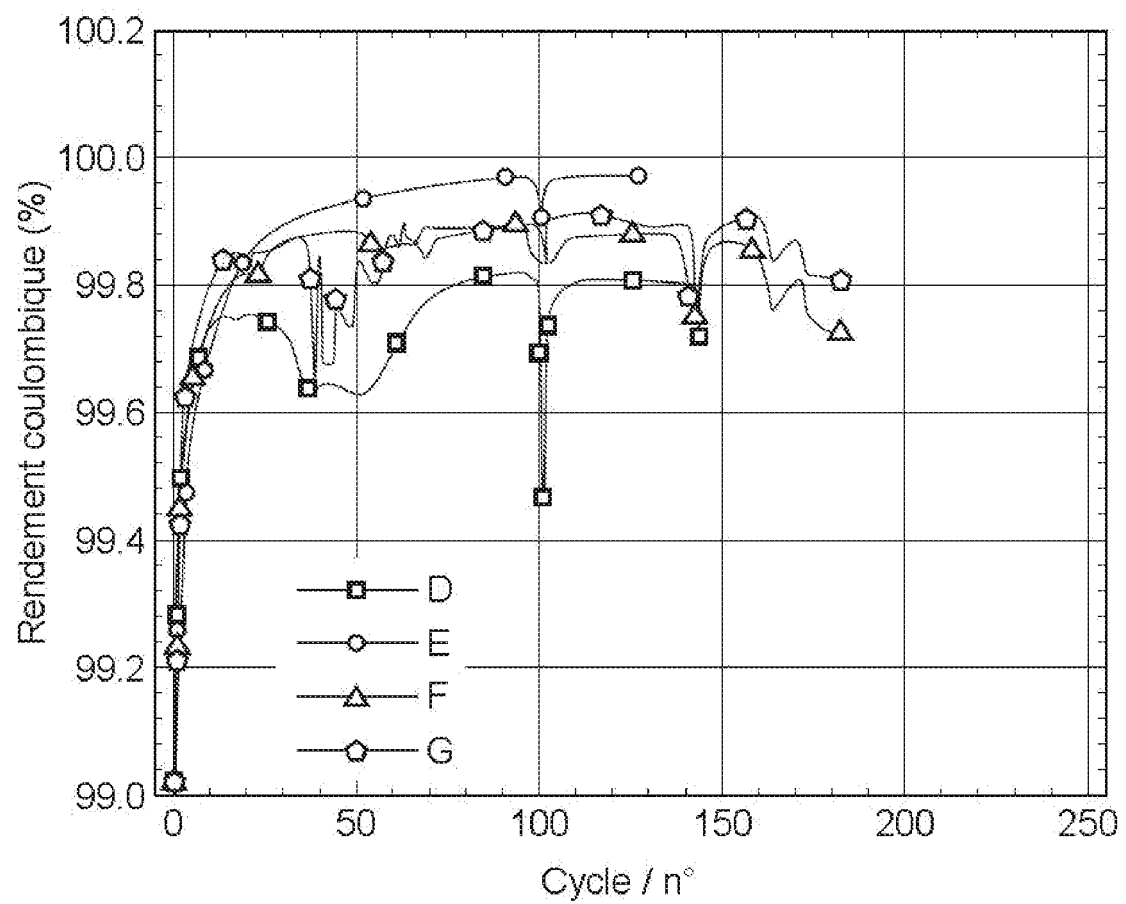
[Fig. 1]



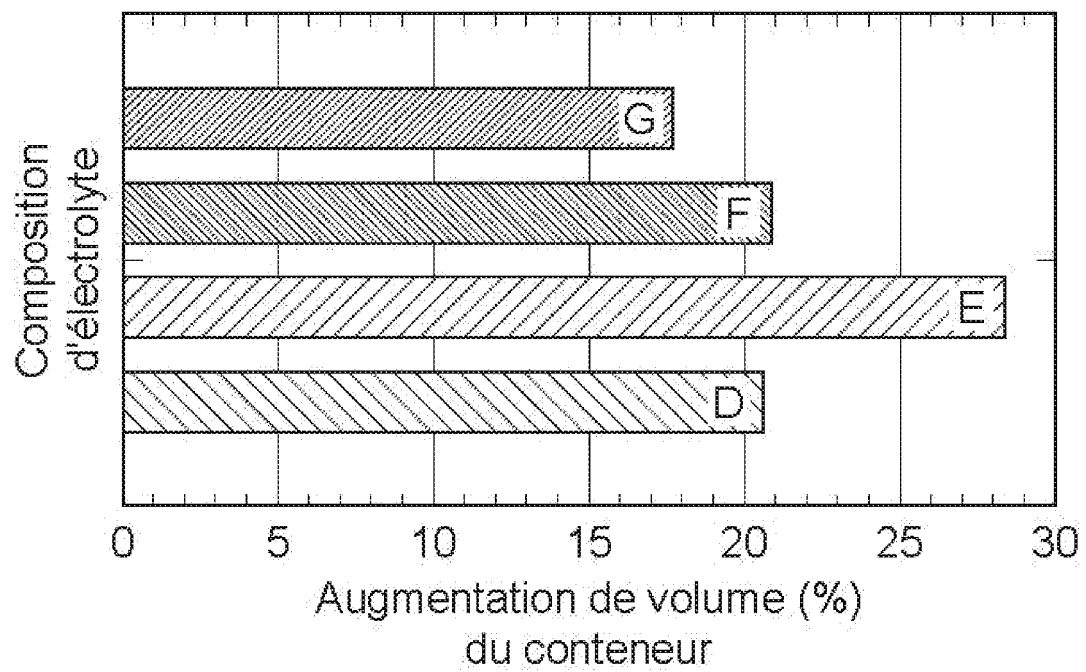
[Fig. 2]



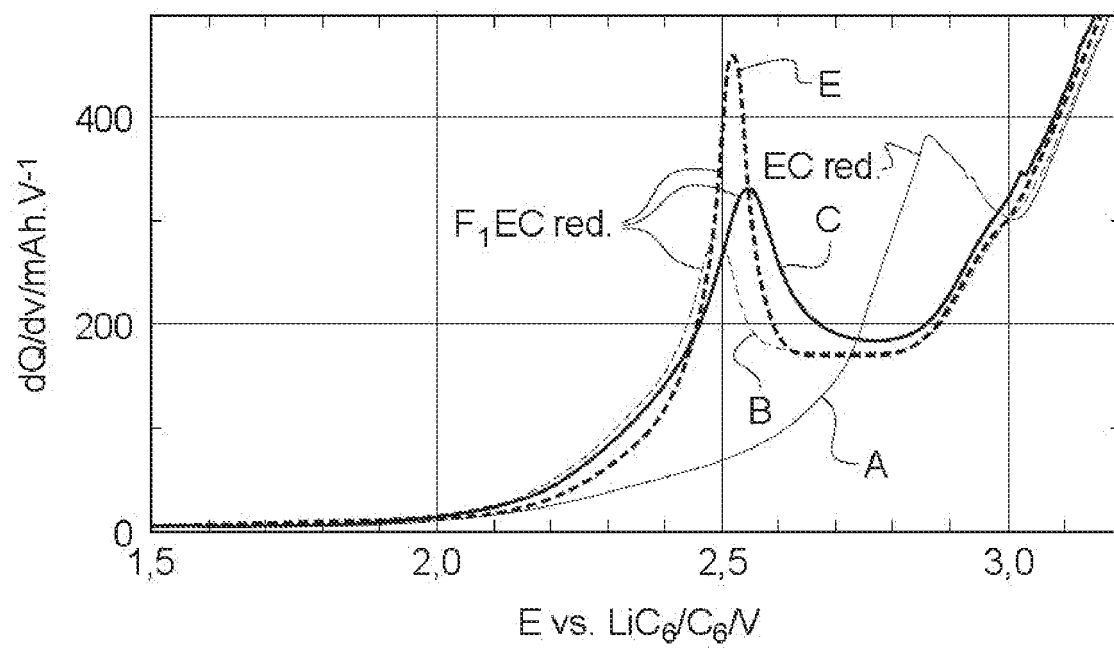
[Fig. 3]



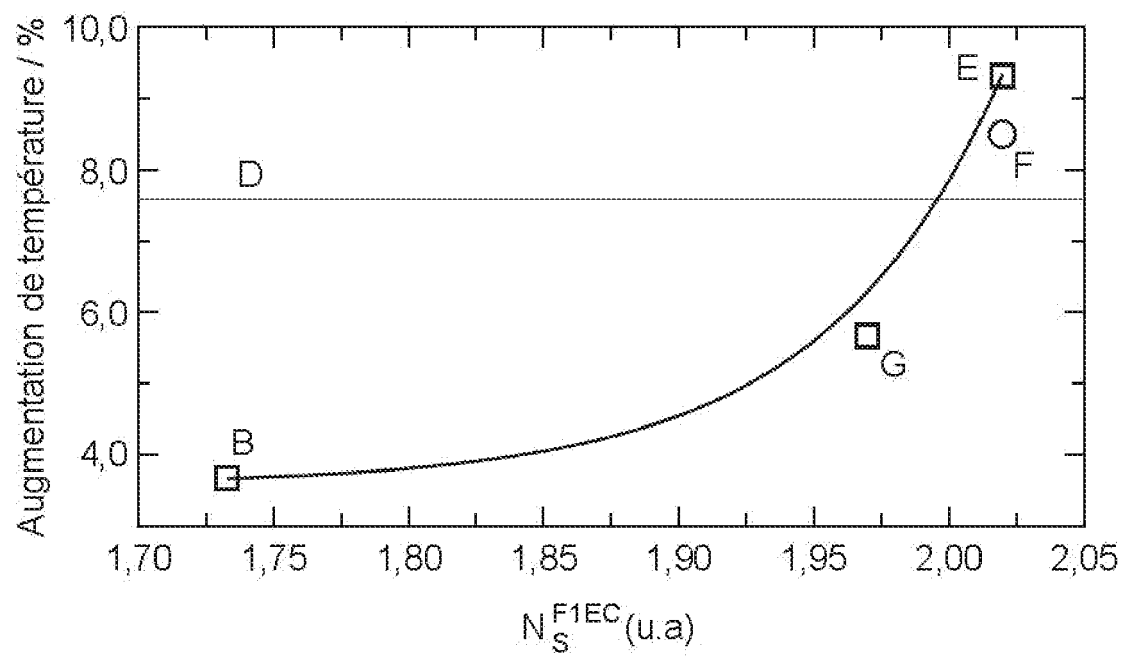
[Fig. 4]



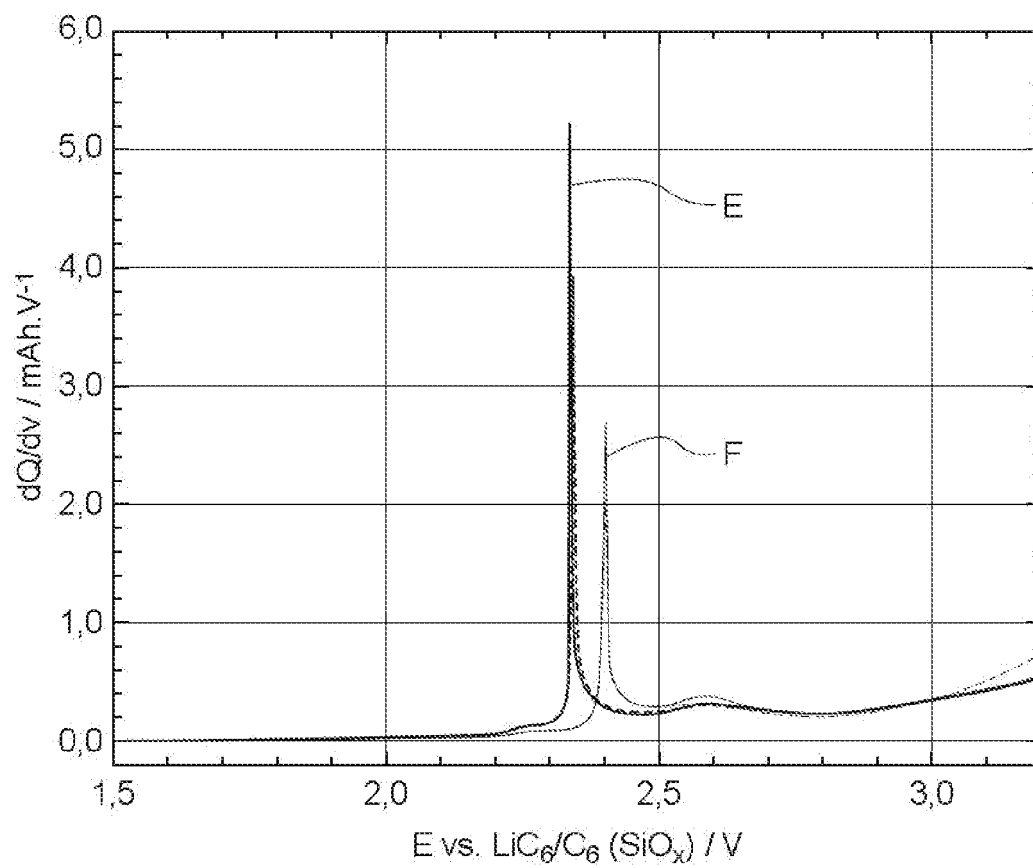
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

☒ Le demandeur a maintenu les revendications.

☐ Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

W. DAI ET AL: "Localized concentrated high-concentration electrolyte enhanced stability and safety for high voltage Li-ion batteries",
ELECTROCHIMICA ACTA,
vol. 320, 1 août 2019 (2019-08-01),
XP085779453,
ISSN: 0013-4686, DOI:
10.1016/J.ELECTACTA.2019.134633
[extrait le 2019-08-01]

CN 109 713 367 A (AMPRIUS NANJING CO., LTD.) 3 mai 2019 (2019-05-03)

CN 109 449 487 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS TECHNOLOGY AND ENGINEERING CAS)
8 mars 2019 (2019-03-08)

CN 109 449 511 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIALS TECHNOLOGY AND ENGINEERING CAS)
8 mars 2019 (2019-03-08)

JP 2019 133773 A (GS YUASA CORP.)
8 août 2019 (2019-08-08)

US 2018/069267 A1 (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.)
8 mars 2018 (2018-03-08)

US 2015/050561 A1 (UCHICAGO ARGONNE, LLC)
19 février 2015 (2015-02-19)

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

NEANT

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

NEANT