

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①1 N° de publication : **3 138 132**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **22 07557**

⑤1 Int Cl⁸ : **C 01 B 21/082 (2022.01), H 01 M 10/056, 10/054**

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 22.07.22.

⑫③ Priorité :

⑫④ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 26.01.24 Bulletin 24/04.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : **JOUANNEAU Julien, COUTURIER**
Jean-Luc et **BAUCHE Jérémie**.

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

⑦④ Mandataire(s) : **ARKEMA FRANCE.**

⑤④ **Composition de sel pour électrolyte à faible teneur en ions sulfamate.**

⑤⑦ L'invention concerne une composition comprenant un
sel composé d'un cation sodium et d'un anion de formule
(II) :

(II)
dans laquelle R1 et R2 représentent indépendamment
un atome de fluor ou un groupement perfluoré, la composi-
tion ayant une teneur en ions sulfamate de 0,1 à 3000 ppm
en poids. L'invention concerne aussi un procédé de prépa-
ration de cette composition et un électrolyte la comprenant.
Pas de figure.

FR 3 138 132 - A1



Description

Titre de l'invention : Composition de sel pour électrolyte à faible teneur en ions sulfamate

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne une composition de sel pour électrolyte destiné à une batterie sodium-ion, ainsi qu'un procédé de préparation de celle-ci, et une cellule électrochimique incorporant un électrolyte contenant cette composition.

Arrière-plan technique

[0002] Les batteries lithium-ion (Li-ion) sont communément utilisées dans les véhicules électriques et les appareils mobiles et portables.

[0003] Les batteries sodium-ion (Na-ion) constituent une alternative aux batteries Li-ion plus avantageuses sur le plan environnemental.

[0004] Une batterie Na-ion comprend au moins une électrode négative (anode), une électrode positive (cathode), un électrolyte et de préférence un séparateur. L'électrolyte est généralement formé à partir d'un sel de sodium dissous dans un solvant qui peut être un mélange de solvants organiques, afin d'avoir un bon compromis entre la viscosité et la constante diélectrique de l'électrolyte.

[0005] 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.

[0006] Concernant un état de l'art des batteries Na-ion, il est fait référence aux articles de revue suivants :

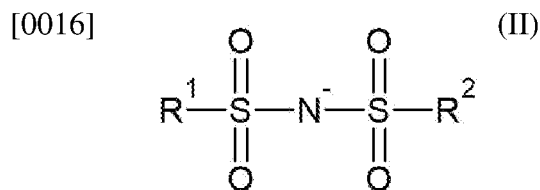
- [0007] • Hwang et al., *Sodium-ion batteries: present and future*, in *Chem. Soc. Rev.*, 46:3529-2614 (2017) ;
- Chen et al., *Readiness Level of Sodium-Ion Battery Technology: A Materials Review*, in *Adv. Sus. Sys.*, DOI: 10.1002/adsu.201700153 (2018) ;
- Eshetu et al., *Electrolytes and Interphases in Sodium-Based Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives*, in *Adv. Energy Mater.*, 10:2000093 (2020).

[0008] Dans ce dernier, divers électrolytes pour batteries Na-ion sont présentés. Le NaFSI (bis(fluorosulfonylimidure) de sodium) est cité comme un sel d'électrolyte possible.

- [0009] Le document EP 2578533 décrit des sels de métal alcalin (de préférence sels de lithium) de type fluorosulfonylimide ayant une teneur de moins de 3000 ppm en ions sulfate.
- [0010] Le document US 9,440,852 décrit un sel de NaFSI (bis(fluorosulfonyl)imide de sodium) avec une pureté supérieure ou égale à 99,5% en poids, ne contenant pas d'eau, et dans lequel chacune des impuretés NaCl, NaF et NaFSO₃ sont présentes dans une teneur inférieure ou égale à 1000 ppm.
- [0011] Le document JP 6592380 divulgue un électrolyte pour une batterie Na-ion contenant du NaFSI et du propylène carbonate (PC) avec un rapport spécifique entre le PC et le sodium.
- [0012] Le document EP 3985775 enseigne un électrolyte comprenant un sel de sodium, des solvants de type carbonate et des additifs (alkylène carbonate ou nitrile). Le NaFSI est cité parmi la liste des sels de sodium possibles.
- [0013] Le document WO 2019/229359 décrit un procédé de fabrication de sels tels que le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI) à partir du bis(fluorosulfonyl)imide (HFSI).
- [0014] Il existe un besoin de fournir une composition utile pour la préparation d'électrolyte pour les batteries Na-ion, présentant des propriétés avantageuses en termes d'inflammabilité, de performance et notamment de durée de vie des batteries, et pouvant être fabriquée selon un procédé simple et peu onéreux.

Résumé de l'invention

- [0015] L'invention concerne en premier lieu une composition comprenant un sel composé d'un cation sodium et d'un anion de formule (II) : [Chem 1]



- [0017] dans laquelle R¹ et R² représentent indépendamment un atome de fluor ou un groupement perfluoré, la composition ayant une teneur en ions sulfamate de 0,1 à 3000 ppm en poids.
- [0018] Dans certains modes de réalisation, l'anion de formule (II) est l'anion bis(fluorosulfonyl)imide ou l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, de préférence l'anion bis(fluorosulfonyl)imide.
- [0019] Dans certains modes de réalisation, la teneur en ions sulfamate est de 1 à 1000 ppm, de préférence de 10 à 300 ppm, en poids.
- [0020] Dans certains modes de réalisation, le sel est présent dans une teneur massique supérieure ou égale à 99,5 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 99,8 % en

poids, de préférence encore supérieure ou égale à 99,9 % en poids.

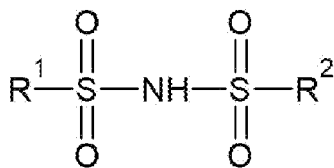
[0021] Dans certains modes de réalisation, la composition comprend en outre, en poids :

- [0022] • de 0 à 500 ppm d'eau, de préférence de 0,5 à 100 ppm et de préférence encore de 1 à 50 ppm ;
- de 0 à 50 ppm d'ions Cl⁻, de préférence de 0,5 à 20 ppm, de préférence encore de 1 à 10 ppm ;
- de 0 à 100 ppm d'ions F⁻, de préférence de 0,5 à 50 ppm, de préférence encore de 1 à 10 ppm ;
- de 0 à 3000 ppm d'ions SO₄²⁻, de préférence de 0,5 à 500 ppm, de préférence encore de 1 à 20 ppm ;
- de 0 à 100 ppm d'ions FSO₃⁻, de préférence de 0,5 à 50 ppm, de préférence encore de 1 à 10 ppm.

[0023] L'invention concerne également un procédé de préparation de la composition ci-dessus comprenant :

[0024] • la fourniture du composé de formule (I) :

[0025] [Chem.2]



(I)

[0026] dans laquelle R¹ et R² représentent indépendamment un atome de fluor ou un groupement perfluoré,

[0027] • la réaction du composé de formule (I) avec un composé sodé.

[0028] Dans certains modes de réalisation, le composé de formule (I) présente une teneur en acide sulfamique de 1 à 5000 ppm, de préférence de 500 à 2500 ppm en poids.

[0029] Dans certains modes de réalisation, le composé sodé est du NaCl, ou une base sodée, qui de préférence est choisie parmi NaH, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, Na(OAc), est de préférence est Na₂CO₃.

[0030] Dans certains modes de réalisation, la réaction est effectuée :

- [0031] • en présence d'un solvant organique, de préférence choisi parmi les nitriles, esters, éthers, cétones, alcools, carbonates et combinaisons de ceux-ci; et/ou
- avec un rapport molaire composé sodé / composé de formule (I) de 0,9 à 1,1, de préférence de 1 à 1,05 ; et/ou
- à une température de -5 à 40°C, de préférence de 15 à 25°C.

[0032] Dans certains modes de réalisation, le procédé comprend l'étape suivante :

- [0033] • synthèse du composé de formule (I), de préférence par fluoration d'un

composé chloré et optionnellement distillation.

- [0034] Dans certains modes de réalisation, le procédé comprend en outre l'étape suivante :
- [0035] • purification du mélange réactionnel après la réaction, de préférence par filtration et cristallisation.
- [0036] Dans certains modes de réalisation, la cristallisation est effectuée en présence d'un non-solvant du composé de formule (II), de préférence choisi parmi les solvants chlorés, les solvants aromatiques, les alcanes et combinaisons de ceux-ci.
- [0037] L'invention concerne aussi un électrolyte comprenant la composition ci-dessus, en mélange avec un ou des solvants et optionnellement un ou des additifs.
- [0038] Dans certains modes de réalisation, l'électrolyte comprend en outre un liquide ionique, qui de préférence comprend l'anion FSI ou TFSI associé à un cation onium.
- [0039] L'invention concerne aussi une cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte, dans laquelle l'électrolyte comprend la composition ci-dessus.
- [0040] Dans certains modes de réalisation, l'électrode négative comprend du carbone dur et/ou tendre en tant que matériau électrochimiquement actif, et dans laquelle l'électrode positive comprend un composé polyanionique comprenant du sodium.
- [0041] L'invention concerne aussi une batterie comprenant au moins une cellule électrochimique telle que décrite ci-dessus.
- [0042] La présente invention permet de répondre au besoin exprimé ci-dessus.
- [0043] Avantageusement, la composition de l'invention permet d'améliorer la qualité de la SEI, dans une batterie Na-ion.
- [0044] Avantageusement, la composition de l'invention permet d'améliorer l'efficacité coulombique après la formation de la SEI et permet d'augmenter la durée de vie de la batterie (c'est-à-dire d'augmenter le nombre de cycles permettant de conserver au moins 80% de la capacité initiale de la batterie).
- [0045] Avantageusement, une batterie incorporant la composition de l'invention présente de bonnes performances même à des vitesses élevées de charge et de décharge.
- [0046] Avantageusement, la composition de l'invention peut être produite avec un coût modéré, et notamment sans utiliser des matières premières onéreuses comme le LiFSI ou le KFSI.
- [0047] Avantageusement, la purification de cette composition est simplifiée.
- [0048] Avantageusement, on utilise une matière première telle que le HFSI avec une qualité spécifique qui permet d'obtenir simplement la composition présentant des performances élevées.

Description détaillée

- [0049] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la

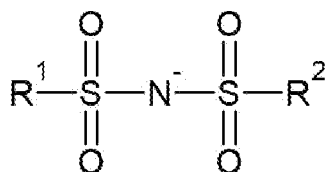
description qui suit.

[0050] Sauf indication contraire, tous les pourcentages et proportions sont des pourcentages et proportions massiques et tous les rapports entre deux quantités sont des rapports massiques.

Composition comprenant le sel

[0051] L'invention concerne en premier lieu une composition comprenant au moins un sel composé d'un anion de formule (II) :

[0052] [Chem.3]



(II)

[0053] et d'un cation sodium.

[0054] Dans la formule (II), R¹ et R² représentent indépendamment un atome de fluor ou un groupement perfluoré, qui comporte de préférence de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 3 atomes de carbone, et qui de préférence encore est le groupement trifluorométhyle.

[0055] Dans certains modes de réalisation, plusieurs anions de formule (II) peuvent être présents, mais de préférence un seul anion de formule (II) est présent. De préférence, l'anion de formule (II) est l'anion bis(fluorosulfonyl)imide ou bis(fluorosulfonyl)imidure, appelé également anion FSI ; et/ou l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ou bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure, appelé également TFSI. De manière encore plus préférée, il s'agit de l'anion FSI, auquel cas le sel est le NaFSI.

[0056] Dans l'ensemble de ce qui suit, il est entendu que la référence à l'anion de formule (II) au singulier peut être une référence à une pluralité d'anions de formule (II).

[0057] La composition selon l'invention peut comprendre le sel (anion de formule (II) et cation sodium) dans une teneur de préférence supérieure ou égale à 99 % en poids, plus préférentiellement supérieure ou égale à 99,5 % en poids, encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 99,8 % en poids voire à 99,9 % en poids, par rapport au poids total de la composition. La teneur en sel désigne la somme de la teneur de l'anion de formule (II) et de la teneur du cation sodium.

[0058] La composition de l'invention peut comprendre notamment un ou plusieurs autres anions et/ou un ou plusieurs autres cations.

[0059] En particulier, la composition selon l'invention peut comporter une teneur en poids en ions sulfamate (NH₂SO₃⁻) inférieure ou égale à 3000 ppm ; inférieure ou égale à

2000 ppm ; inférieure ou égale à 1000 ppm ; inférieure ou égale à 500 ppm ; inférieure ou égale à 300 ppm ; inférieure ou égale à 200 ppm ; inférieure ou égale à 100 ppm ; inférieure ou égale à 50 ppm ; inférieure ou égale à 20 ppm.

- [0060] La composition selon l'invention peut notamment comporter une teneur en ions sulfamate de 0,1 à 3000 ppm, de préférence de 0,5 à 3000 ppm, de préférence encore de 1 à 1000 ppm, de préférence encore de 10 à 300 ppm en poids.
- [0061] La composition selon l'invention peut notamment comporter une teneur en ions sulfamate de 0,1 à 10 ppm ; de 10 à 50 ppm, de 50 à 100 ppm ; de 100 à 200 ppm ; de 200 à 300 ppm ; de 300 à 500 ppm ; de 500 à 1000 ppm ; de 1000 à 2000 ppm ; de 2000 à 3000 ppm en poids.
- [0062] La teneur en ions sulfamate indiquée ci-dessus peut permettre d'obtenir des performances optimales de la composition notamment lorsqu'elle est utilisée dans un électrolyte de batterie Na-ion.
- [0063] Dans certains modes de réalisation, la composition comprend optionnellement de l'acétamide, dans une teneur inférieure ou égale à 1000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence encore inférieure ou égale à 100 ppm. L'acétamide peut être essentiellement absent ou être présent dans une quantité supérieure ou égale à 0,1 ppm en poids, ou à 1 ppm en poids, ou à 2 ppm en poids. Par exemple, la teneur en acétamide peut être de 0 à 1000 ppm, de préférence de 1 à 500 ppm, de préférence encore de 2 à 100 ppm en poids.
- [0064] Dans certains modes de réalisation, la composition comprend optionnellement de l'eau, dans une teneur inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure ou égale à 200 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm, dans certains cas inférieure ou égale à 50 ppm en poids. L'eau peut être essentiellement absente ou être présente dans une quantité supérieure ou égale à 0,1 ppm en poids, ou à 0,5 ppm en poids ou à 1 ppm en poids. Par exemple, la teneur en eau peut être de 0 à 500 ppm, ou de 0,5 à 100 ppm, ou de 1 à 50 ppm, en poids.
- [0065] Dans certains modes de réalisation, la composition comprend optionnellement des ions Cl⁻, dans une teneur inférieure ou égale à 50 ppm, de préférence inférieure ou égale à 20 ppm, de préférence inférieure ou égale à 10 ppm en poids. Les ions Cl⁻ peuvent être essentiellement absents ou être présents dans une quantité supérieure ou égale à 0,1 ppm en poids, ou à 0,5 ppm en poids ou à 1 ppm en poids. Par exemple, la teneur en ions Cl⁻ peut être de 0 à 50 ppm, ou de 0,5 à 20 ppm, ou de 1 à 10 ppm, en poids.
- [0066] Dans certains modes de réalisation, la composition comprend optionnellement des ions F⁻, dans une teneur inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence inférieure ou égale à 50 ppm, de préférence inférieure ou égale à 10 ppm en poids. Les ions F⁻ peuvent être essentiellement absents ou être présents dans une quantité supérieure ou

égale à 0,1 ppm en poids, ou à 0,5 ppm en poids ou à 1 ppm en poids. Par exemple, la teneur en ions F^- peut être de 0 à 100 ppm, ou de 0,5 à 50 ppm, ou de 1 à 10 ppm, en poids.

[0067] Dans certains modes de réalisation, la composition comprend optionnellement des ions SO_4^{2-} , dans une teneur inférieure ou égale à 3000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure ou égale à 100 ppm en poids, voire inférieure ou égale à 20 ppm en poids. Les ions SO_4^{2-} peuvent être essentiellement absents ou être présents dans une quantité supérieure ou égale à 0,1 ppm en poids, ou à 0,5 ppm en poids ou à 1 ppm en poids. Par exemple, la teneur en ions SO_4^{2-} peut être de 0 à 3000 ppm, ou de 0,5 à 500 ppm, ou de 1 à 20 ppm, en poids.

[0068] Dans certains modes de réalisation, la composition comprend optionnellement des ions FSO_3^- , dans une teneur inférieure ou égale à 100 ppm, de préférence inférieure ou égale à 50 ppm, de préférence inférieure ou égale à 10 ppm en poids. Les ions FSO_3^- peuvent être essentiellement absents ou être présents dans une quantité supérieure ou égale à 0,1 ppm en poids, ou à 0,5 ppm en poids ou à 1 ppm en poids. Par exemple, la teneur en ions FSO_3^- peut être de 0 à 100 ppm, ou de 0,5 à 50 ppm, ou de 1 à 10 ppm, en poids.

[0069] La teneur en ions dans la composition peut être analysée par chromatographie ionique et/ou par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) ou spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) et/ou par spectrométrie de fluorescence X (XRF).

[0070] La teneur en eau peut être déterminée par analyse de type Karl Fisher.

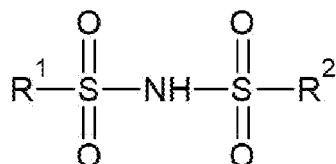
[0071] La teneur en acétamide et en ions FSO_3^- peut être déterminée par résonance magnétique nucléaire (^{19}F et 1H).

Schéma général de préparation de la composition

[0072] La composition peut être préparée par un procédé comprenant les étapes suivantes :

[0073] • optionnellement, synthèse du composé de formule (I) :

[0074] [Chem.4]



(I)

[0075] • réaction du composé de formule (I) avec un composé sodé ;
• optionnellement, purification du mélange réactionnel.

[0076] Dans la formule (I), R^1 et R^2 ont la même signification que dans la formule (II).

[0077] En particulier, lorsque $R^1 = R^2 = F$, le composé de formule (I) est le

bis(fluorosulfonyl)imide ou HFSI (qui permet d'obtenir du NaFSI).

- [0078] En particulier, lorsque $R^1 = R^2 = CF_3$, le composé de formule (I) est le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (qui permet d'obtenir du NaTFSI).

Synthèse du composé de formule (I)

- [0079] Le composé de formule (I) peut être synthétisé notamment par fluoration d'un composé chloré. Le composé chloré présente la même structure que le composé de formule (I), à ceci près que R^1 et R^2 représentent indépendamment un atome d'halogène (F ou Cl) ou un groupement perhalogéné, qui comporte de préférence de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 3 atomes de carbone, et qui de préférence encore est le groupement trihalogénométhyle, sous réserve que le composé chloré comprend au moins un atome de chlore. De préférence, le composé chloré est de formule (I), R^1 et R^2 représentant indépendamment un atome de chlore ou un groupement perchloré, qui comporte de préférence de 1 à 8 atomes de carbone, de préférence encore de 1 à 3 atomes de carbone, et qui de préférence encore est le groupement trichlorométhyle.
- [0080] En particulier, le composé chloré peut être le (bis(chlorosulfonyl)imide), qui permet d'obtenir le HFSI.
- [0081] En particulier, le composé chloré peut être le (bis(trichlorométhylsulfonyl)imide), qui permet d'obtenir le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide.
- [0082] La fluoration est effectuée par mise en contact du composé chloré avec un agent de fluoration, qui est de préférence choisi dans le groupe constitué de HF (de préférence HF anhydre), KF, AsF₃, BiF₃, ZnF₂, SnF₂, PbF₂, CuF₂, et de leurs mélanges, l'agent de fluoration étant de préférence encore HF, et encore plus préférentiellement HF anhydre. Par « *HF anhydre* », on entend du HF contenant moins de 500 ppm d'eau, de préférence moins de 300 ppm d'eau de manière préférée moins de 200 ppm d'eau.
- [0083] La fluoration est de préférence réalisée dans au moins un solvant organique SO1. Le solvant organique SO1 possède de préférence un nombre donneur compris entre 1 et 70 et avantageusement compris entre 5 et 65. L'indice donneur d'un solvant représente la valeur $-\Delta H$, ΔH étant l'enthalpie de l'interaction entre le solvant et le pentachlorure d'antimoine (selon la méthode décrite dans *Journal of Solution Chemistry*, vol. 13, n°9, 1984). Comme solvant organique SO1, on peut citer notamment les esters, les nitriles, les dinitriles, les éthers, les diéthers, les amines, les phosphines, et leurs mélanges.
- [0084] De préférence, le solvant organique SO1 est choisi dans le groupe constitué de l'acétate de méthyle, de l'acétate d'éthyle, de l'acétate de butyle, de l'acétonitrile, du propionitrile, de l'isobutyronitrile, du glutaronitrile, du dioxane, du tétrahydrofurane, de la triéthylamine, de la tripropylamine, de la diéthylisopropylamine, de la pyridine, de la triméthylphosphine, de la triéthylphosphine, de la diéthylisopropylphosphine, et

de leurs mélanges. En particulier, le solvant organique SO1 est le dioxane.

- [0085] La fluoration peut être mise en œuvre à une température comprise entre 0°C et la température d'ébullition du solvant organique SO1 (ou du mélange de solvants organiques SO1). De préférence, l'étape b) est réalisée à une température comprise entre 5°C et la température d'ébullition du solvant organique SO1 (ou du mélange de solvants organiques SO1), préférentiellement entre 20°C et la température d'ébullition du solvant organique SO1 (ou du mélange de solvants organiques SO1).
- [0086] La fluoration, de préférence avec l'acide fluorhydrique anhydre, peut être mise en œuvre à une pression comprise entre 0 et 16 bars abs.
- [0087] La fluoration est de préférence mise en œuvre en dissolvant le composé chloré dans le solvant organique SO1, ou le mélange de solvants organiques SO1, avant la réaction avec l'agent de fluoration (de préférence HF anhydre).
- [0088] Le rapport massique entre le composé chloré et le solvant organique SO1, ou le mélange de solvants organiques SO1, est de préférence compris entre 0,001 et 10, et avantageusement entre 0,005 et 5.
- [0089] Selon un mode de réalisation, l'HF anhydre est introduit dans le milieu réactionnel, de préférence sous forme gazeuse.
- [0090] Le rapport molaire entre l'agent de fluoration, de préférence l'HF anhydre, et le composé chloré est de préférence compris entre 1 et 10, et avantageusement entre 1 et 5.
- [0091] La réaction avec l'agent de fluoration, de préférence l'HF anhydre, peut être effectuée en milieu fermé ou en milieu ouvert, de préférence en milieu ouvert avec notamment dégagement d'HCl sous forme gaz.
- [0092] La réaction de fluoration conduit typiquement à la formation de HCl, dont la majorité peut être dégazée du milieu réactionnel (tout comme l'HF excédentaire si l'agent de fluoration est le HF), par exemple par entraînement (stripping) par un gaz neutre (tel que l'azote, l'hélium ou l'argon).
- [0093] Toutefois, de l'HF et/ou de l'HCl résiduels peuvent être dissous dans le milieu réactionnel. Dans le cas de l'HCl, les quantités sont très faibles car aux pressions et température de travail l'HCl est principalement sous forme gaz.
- [0094] Le produit obtenu à l'issue de la réaction de fluoration peut être stocké dans un récipient résistant à l'HF.
- [0095] Le produit obtenu à l'issue de la réaction de fluoration peut comprendre du HF (en particulier du HF n'ayant pas réagi), le composé chloré, le solvant SO1 (tel que par exemple le dioxane), et éventuellement HCl, et/ou éventuellement des composés lourds.
- [0096] Après la réaction, le composé de formule (I) peut être purifié, notamment par une ou plusieurs étapes de distillation.

- [0097] Selon un mode de réalisation, l'étape de distillation permet de former et récupérer :
- [0098] • un premier flux F1 comprenant HF, éventuellement le solvant organique SO1 et/ou éventuellement HCl, de préférence en tête de colonne de distillation, ledit flux F1 étant gazeux ou liquide ;
- un second flux F2 comprenant le composé de formule (I), et éventuellement des composés lourds, de préférence en pied de colonne de distillation, ledit flux F2 étant de préférence liquide.
- [0099] Lorsque le flux F2 comprend des composés lourds, celui-ci peut être soumis à une étape supplémentaire de distillation dans une seconde colonne de distillation, pour former et récupérer :
- [0100] • un flux F2-1 comprenant le composé de formule (I) exempt de composés lourds, de préférence en tête de colonne de distillation, ledit flux F2-1 étant de préférence liquide,
- un flux F2-2 comprenant les composés lourds et le composé de formule (I), de préférence en pied de colonne de distillation, ledit flux F2-2 contenant moins de 10% en poids de composé de formule (I) contenu dans la composition obtenue à l'étape b), de préférence moins de 7% en poids, et préférentiellement moins de 5% en poids, ledit flux F2-2 étant de préférence liquide.
- [0101] Par « *composés lourds* » on entend des composés organiques ayant un point d'ébullition supérieur à celui du composé de formule (I). Ils peuvent résulter de réactions de coupure du composé chloré conduisant par exemple à des composés tels que FSO₂NH₂, et/ou de réactions de dégradation de solvants conduisant à la formation d'oligomères.
- [0102] Selon un mode de réalisation, l'étape de distillation permet de former et récupérer :
- [0103] • un premier flux F'1 comprenant HF, éventuellement le solvant organique SO1 et/ou éventuellement HCl, de préférence en tête de colonne de distillation, ledit flux F'1 étant gazeux ou liquide ;
- un second flux F'2 comprenant le composé de formule (I), de préférence récupéré par soutirage latéral, ledit flux F'2 étant de préférence liquide ;
- un troisième flux F'3 comprenant des composés lourds et le composé de formule (I), de préférence en pied de colonne de distillation, ledit flux F'3 contenant moins de 10% en poids du composé de formule (II) contenu dans la composition obtenue à l'étape b), de préférence moins de 7% en poids, et préférentiellement moins de 5% en poids, ledit flux F'3 étant de préférence liquide.
- [0104] Pour effectuer le soutirage latéral, la colonne de distillation peut contenir au moins un plateau.
- [0105] L'étape de distillation peut être effectuée à une pression allant de 0 à 5 bar abs, de

préférence de 0 à 3 bar abs, préférentiellement de 0 à 2 bar abs, et avantageusement de 0 à 1 bar abs.

- [0106] L'étape de distillation peut être effectuée dans tout dispositif conventionnel. Il peut s'agir d'un dispositif de distillation comprenant une colonne de distillation, un bouilleur et un condenseur. La colonne de distillation peut comprendre au moins un garnissage tel que par exemple un garnissage vrac et/ou un garnissage structuré, et/ou des plateaux tels que par exemple des plateaux perforés, des plateaux à clapets fixes, des plateaux à clapets mobiles, des plateaux à calottes, ou leurs combinaisons.
- [0107] A l'issue de la purification, le composé de formule (I) peut être récupéré avec une pureté élevée. L'utilisation de composé de formule (I) de pureté élevée permet avantageusement de préparer une composition comprenant un sel de pureté élevée, en évitant des étapes complexes de purification ultérieure.
- [0108] Le produit collecté (et/ou utilisé pour la réaction avec le composé sodé) comprend ainsi de préférence au moins 95% en poids de composé de formule (I), de préférence encore au moins 98 % en poids, au moins 99 % en poids, au moins 99,5 % en poids voire au moins 99,8 % en poids de composé de formule (I).
- [0109] Le produit collecté (et/ou utilisé pour la réaction avec le composé sodé) présente de préférence une teneur en acide sulfamique inférieure ou égale à 5000 ppm, de préférence inférieure ou égale à 4000 ppm, inférieure ou égale à 3000 ppm, inférieure ou égale à 2500 ppm, voire inférieure ou égale à 2000 ppm, en poids. Dans certains cas, l'acide sulfamique peut être essentiellement absent, ou présent dans une teneur d'au moins 1 ppm en poids. La teneur en acide sulfamique peut être notamment de 1 à 5000 ppm, de 10 à 4000 ppm, de 100 à 3000 ppm, de 500 à 2500 ppm en poids. Elle peut être par exemple de 1 à 10 ppm, de 10 à 50 ppm, de 50 à 100 ppm, de 100 à 200 ppm, de 200 à 500 ppm, de 500 à 1000 ppm, de 1000 à 2000 ppm, de 2000 à 3000 ppm, de 3000 à 4000 ppm ou de 4000 à 5000 ppm en poids. La teneur en acide sulfamique peut être déterminée par chromatographie ionique (exprimée en NH_2SO_3^-).
- [0110] Pour les mesures de chromatographie ionique, il est possible notamment d'utiliser l'appareil « ICS 5000 » de marque THERMO. Il dispose de deux voies analytiques dont une dédiée à l'analyse des anions et est constituée de :
- [0111] • une alimentation en eau ultra pure (18,2 Mohm) par une pompe double pistons ;
- un générateur automatique d'éluant (EGC) ;
 - une vanne avec boucle d'injection (volume = 25 microlitres) ;
 - une pré-colonne (AG19, T=35°C) et une colonne de séparation (AS19, T=20°C) ;
 - un suppresseur (AERS 62 mA) ;
 - un conductimètre pour la détections des pics.

- [0112] L'éluant utilisé peut être une solution de KOH à une concentration de 25 mmol/L et peut avoir un débit de 1 mL/min.
- [0113] Réaction du composé de formule (I) avec le composé sodé
- [0114] Par « *composé sodé* », on entend un composé comprenant du sodium.
- [0115] La réaction avec le composé sodé peut être une réaction d'échange d'ions. Dans ce cas, le composé sodé peut être en particulier du NaCl.
- [0116] Alternativement, la réaction peut être une réaction acide base, auquel cas le composé sodé est une base sodée.
- [0117] Par « *base sodée* » on entend un composé basique comprenant du sodium.
- [0118] La base sodée peut notamment être choisie parmi NaH, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, Na(OAc) (acétate de sodium) et leurs mélanges. De préférence, on utilise Na₂CO₃.
- [0119] La réaction peut être effectuée en présence d'un solvant organique, ce qui permet notamment de faciliter la récupération du composé de formule (II). On choisit de préférence un solvant dans lequel le composé de formule (II) est soluble. Le solvant organique peut être notamment choisi parmi les nitriles (notamment acétonitrile, propionitrile, butyronitrile), les esters (notamment acétate de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle ou de butyle), les éthers (notamment diéthyl éther ou méthyl-tertiobutyl éther), les cétones (notamment acétone ou méthyl-éthyl cétone), les alcools (notamment méthanol, éthanol ou isopropanol), les carbonates (notamment carbonate de diméthyle, carbonate de diéthyle ou carbonate de méthyl-éthyle) et leurs mélanges.
- [0120] De préférence, la réaction est effectuée en présence d'acétonitrile en tant que solvant organique.
- [0121] La réaction peut être réalisée en faisant couler le composé de formule (I) sur une dispersion du composé sodé (par exemple de la base sodée) dans le solvant organique. Le rapport du solvant sur le composé de formule (I), en poids, peut être compris entre 0,5 et 10, de préférence entre 1 et 4. Le rapport molaire entre le composé sodé (équivalent Na) et le composé de formule (I) peut être compris entre 0,9 et 1,1, de préférence entre 1 et 1,05. La température de réaction peut être de -5 à 40°C, de préférence de 15 à 25°C.
- [0122] En fin de réaction, le mélange réactionnel peut être purifié. La purification peut comprendre une filtration, une cristallisation, et un ou plusieurs lavages ; ou de préférence une filtration suivie d'une cristallisation et optionnellement d'un ou plusieurs lavages.
- [0123] La cristallisation peut être réalisée par évaporation du solvant, notamment sous vide ou à pression atmosphérique, par exemple par évaporation batch, par évaporation en continu avec un évaporateur à film tombant, ou un évaporateur à film raclé, ou encore un évaporateur à film balayé à court trajet.
- [0124] De préférence, la cristallisation est réalisée en ajoutant un solvant organique qui est

un non-solvant vis-à-vis du composé de formule (II). Le composé de formule (II) peut être présent à une teneur en solides supérieure ou égale à 50%, de préférence supérieure ou égale à 70%. Le solvant organique peut être notamment choisi parmi les solvants chlorés comme le dichlorométhane ou le dichloroéthane, les solvants aromatiques comme le toluène ou les xylènes, ou les alcanes (linéaires, ramifiés, ou cycliques) comme le pentane, le cyclohexane ou l'heptane, ainsi que parmi les mélanges de ceux-ci. La cristallisation peut être réalisée notamment à une température comprise entre -15°C et 25°C.

- [0125] Optionnellement, le produit peut être lavé une ou plusieurs fois, notamment avec le solvant organique tel que décrit ci-dessus au sujet de la cristallisation. De préférence, le solvant organique utilisé pour le ou les lavages est le même que celui utilisé pour la cristallisation.
- [0126] Enfin, le produit peut être séché, par exemple dans une étuve à vide.
- [0127] Le rendement en composé de formule (II) obtenu peut être supérieur à 70% molaire, ou à 80 % molaire, ou à 90% molaire, voire supérieur à 95% molaire, par rapport au réactif de formule (I).
- [0128] Le produit obtenu peut être caractérisé par résonance magnétique nucléaire, par analyse de type Karl Fisher pour sa teneur en eau et par chromatographie ionique pour sa teneur en anions et cations.

Electrolyte

- [0129] La composition décrite ci-dessus peut être incluse dans un électrolyte. L'électrolyte peut comprendre le sel décrit ci-dessus dans une proportion massique qui peut être de 1 à 70 %, de préférence de 3 à 50 %, de préférence encore de 5 à 30 %.
- [0130] L'électrolyte est de préférence non aqueux. Il est donc dépourvu d'eau ou essentiellement dépourvu d'eau. La teneur en eau peut être de 0 à 500 ppm, de préférence de 0,5 à 100 ppm et de préférence encore de 1 à 50 ppm en poids.
- [0131] La teneur en ions sulfamate dans l'électrolyte peut être de 0,1 à 3000 ppm, de préférence de 1 à 1000 ppm et de préférence encore de 10 à 300 ppm, en poids.
- [0132] La teneur en acétamide dans l'électrolyte peut être de 0 à 1000 ppm, de préférence de 1 à 500 ppm, de préférence encore de 2 à 100 ppm en poids.
- [0133] La teneur en ions Cl⁻ dans l'électrolyte peut être de 0 à 50 ppm, de préférence de 0,5 à 20 ppm, de préférence encore de 1 à 10 ppm.
- [0134] La teneur en ions F⁻ dans l'électrolyte peut être de 0 à 100 ppm, de préférence de 0,5 à 50 ppm, de préférence encore de 1 à 10 ppm.
- [0135] La teneur en ions SO₄²⁻ dans l'électrolyte peut être de 0 à 3000 ppm, de préférence de 0,5 à 500 ppm, de préférence encore de 1 à 20 ppm.
- [0136] La teneur en ions FSO₃⁻ dans l'électrolyte peut être de 0 à 100 ppm, de préférence de 0,5 à 50 ppm, de préférence encore de 1 à 10 ppm.

- [0137] L'électrolyte peut comprendre, en plus de la composition selon l'invention, un ou plusieurs autres sels de sodium, un ou plusieurs solvants et un ou plusieurs additifs.
- [0138] Les autres sels de sodium peuvent être choisis notamment parmi NaPF_6 , NaClO_4 , NaBF_4 , NaOTf (triflate de sodium), NaBOB (bis(oxalato)borate de sodium), NaDFOB (difluoro(oxalato)borate de sodium), NaTDI (4,5-dicyano-2-trifluorométhyl-imidazolide de sodium) et leurs combinaisons. Lorsque plusieurs sels de sodium sont utilisés en combinaison, de préférence, la teneur totale de l'ensemble des sels de sodium est de 1 à 70 %, de préférence encore de 3 à 50 %, de préférence encore de 5 à 30 % en poids. Dans certains modes de réalisation, l'électrolyte consiste essentiellement, voire consiste, en la composition décrite ci-dessus (optionnellement en association avec un ou des autres sels de sodium), le ou les solvants et le ou les additifs.
- [0139] Le ou les solvants peuvent être notamment choisis parmi : les éthers, notamment le diméthoxyéthane (DME), le diéthylène glycol diméthyléther (DEGDME) ou le tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME) ; les esters, notamment l'acétate d'éthyle ou le propionate de méthyle ; les lactones, notamment la gamma-butyrolactone ; les nitriles, notamment l'acétonitrile ; les sulfoxydes, notamment le diméthylsulfoxyde ; les sulfones, notamment le sulfolane ; les carbonates ; et les combinaisons de ceux-ci.
- [0140] Parmi les carbonates, le ou les solvants peuvent être notamment des solvants alkylcarbonates en C3-C6, en particulier cycliques et/ou linéaires.
- [0141] Dans certains modes de réalisation, un mélange d'au moins deux solvants est prévu, à savoir un solvant d'alkylcarbonate en C3-C6 cyclique et un solvant d'alkylcarbonate en C3-C6 linéaire.
- [0142] A titre d'alkylcarbonate en C3-C6 cyclique, on peut notamment utiliser le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de butylène (BC) ou le carbonate de propylène (PC).
- [0143] A titre d'alkylcarbonate en C3-C6 linéaire, on peut notamment utiliser le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC) ou le carbonate d'éthyle méthyle (EMC).
- [0144] Les additifs peuvent comprendre un carbonate d'alkylène en C2-C6.
- [0145] Les additifs peuvent comprendre un nitrile en C1-C8.
- [0146] Les additifs peuvent comprendre un carbonate d'alkylène en C2-C6 et un nitrile en C1-C8.
- [0147] Le carbonate d'alkylène en C2-C6 peut être cyclique ou linéaire. Par exemple, le carbonate d'alkylène C2-C6 peut être un carbonate de vinylène.
- [0148] Le nitrile en C1-C8 peut comprendre au moins deux motifs nitrile. De préférence, le nitrile en C1-C8 peut avoir pour formule générale $\text{NC}-(\text{CH})_n-\text{CN}$ avec n étant un nombre entier valant de 1 à 6, de préférence 2, 3 ou 4. Le nitrile en C1-C8 peut être choisi parmi l'adiponitrile, le succinonitrile ou le glutaronitrile, l'adiponitrile étant

préféré (n=4).

[0149] L'électrolyte peut notamment comprendre de 2 à 10 % en poids de carbonate(s) d'alkylène en C2-C6.

[0150] L'électrolyte peut notamment comprendre de 0,2 à 5 % en poids de nitrile(s) en C1-C8.

[0151] A titre d'additifs, l'électrolyte peut également comprendre au moins un carbonate fluoré, comme le FEC (fluoroéthylène carbonate) ou le F2EC (difluoroéthylène carbonate) ; ou au moins un phosphate comme le TMP (triméthylphosphate) ou phosphite comme le TMSPI (tris(triméthylsilyl)phosphite).

[0152] L'électrolyte peut également comprendre un liquide ionique (en plus des solvants et additifs décrits ci-dessus). Les liquides ioniques sont des sels possédant une température de fusion inférieure à 100 °C et de préférence inférieure à la température ambiante (c'est-à-dire à une température variant de 15 à 35°C). Ainsi, par « *liquide ionique* » on entend un sel, c'est-à-dire un composé ionique comprenant au moins un anion et un cation, présent sous une forme liquide à la température de 100°C. Les liquides ioniques susceptibles d'être présents sont en particulier ceux qui comportent le FSI ou le TFSI en tant qu'anion, associé à un cation onium, de préférence, choisi dans le groupe constitué des ions ammonium quaternaire, des ions pyridinium, des ions imidazolium, des ions oxazolidinium, des ions pipéridinium, des ions phosphonium, des ions pyrrolidinium, des ions sulfonium, des ions oxonium et des mélanges de ceux-ci. Le cation onium peut être en particulier le triméthylpropyl ammonium, le triméthylbutyl ammonium, le triméthylhexyl ammonium, le tributylméthyl ammonium, le 1-éthyl-3-méthylimidazolium, le 1-butyl-3-méthylimidazolium, le 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium, le 1-propyl-3-méthylpyrrolidinium, le 1-butyl-1-méthylpipéridinium, le 1-méthyl-1-propylpipéridinium et le méthyl(triéthyl)phosphonium.

Cellule électrochimique et batterie

[0153] L'invention concerne aussi une cellule électrochimique comprenant un électrolyte tel que décrit ci-dessus. La cellule électrochimique comprend également une électrode négative (ou anode) et une électrode positive (ou cathode).

[0154] La cellule électrochimique peut aussi comprendre un séparateur, dans lequel est imprégné l'électrolyte. L'électrolyte mouille les électrodes et le séparateur.

[0155] 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.

[0156] L'électrode négative comprend typiquement un matériau électrochimiquement actif (matériau négatif), éventuellement un matériau conducteur électronique, et éventuellement un liant ; de préférence un matériau négatif, un matériau conducteur élec-

tronique et un liant.

- [0157] 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.
- [0158] L'électrode positive comprend typiquement un matériau électrochimiquement actif (matériau positif), éventuellement un matériau conducteur électronique, et éventuellement un liant ; de préférence un matériau négatif, un matériau conducteur électronique et un liant.
- [0159] On entend par « *matériau électrochimiquement actif* », un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions.
- [0160] On entend par « *matériau conducteur électronique* » un matériau capable de conduire les électrons.
- [0161] Dans chaque électrode indépendamment, le matériau conducteur électronique est de préférence du carbone conducteur.
- [0162] Le carbone conducteur assure la conductivité électronique et peut être essentiellement tout carbone présentant un comportement de conductivité électronique tel que notamment les nanoparticules de carbone, le noir de carbone, le graphite, le carbone Ketjen®, le carbone Shawinigan, le graphène, les nanotubes de carbone, les fibres de carbone (par exemple les fibres de carbone formées en phase gazeuse ou VGCF), le carbone non-poudreux obtenu par carbonisation d'un précurseur organique, ou une combinaison de deux ou plus de ceux-ci.
- [0163] Dans chaque électrode indépendamment, le liant peut être tout polymère qui assure l'intégrité mécanique de l'électrode.
- [0164] 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 un mélange des deux (ou un copolymère EO/PO), et comprenant éventuellement des unités réticulables), les liants solubles dans l'eau (tels que, acide polyacrylique, CMC (carboxyméthylcellulose), SBR (caoutchouc styrène-butadiène), NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), HNBR (NBR hydrogéné), CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ACM (caoutchouc d'acrylate)), ou les liants polymères fluorés (tels que PVDF (polyfluorure de vinylidène), PTFE (polytétrafluoroéthylène)), et leurs combinaisons.
- [0165] De préférence, il peut s'agir d'acide polyacrylique, de CMC (par exemple en combinaison avec SBR), ou de PVDF.
- [0166] Le matériau négatif peut être n'importe quel carbone qui comporte des domaines amorphes et graphitiques avec des rapports différents. Il comprend des carbones durs et tendres. Le carbone dur est une forme solide de carbone qui ne peut pas être

convertie en graphite par traitement thermique, contrairement au carbone tendre. Par conséquent, le domaine amorphe des carbones tendres se réorganise en plans graphitiques lors d'un traitement thermique approprié. Le carbone tendre représente donc le carbone non-graphite graphitisable à conductivité électronique élevée, dont les degrés de graphitisation et la distance intercouche peuvent être ajustés par un traitement thermique.

- [0167] Le carbone tendre peut par exemple comprendre du carbone tendre dérivé de brai, du noir de carbone, du carbone sphérique dérivé de mésitylène ou des hydrocarbures aromatiques partiellement carbonisés dopés par des hétéroatomes.
- [0168] Le matériau négatif peut être n'importe quel mélange entre des carbones durs et tendres et peut être post-traité soit avec un traitement thermique soit avec un traitement chimique utilisant des milieux acides ou alcalins.
- [0169] Le matériau positif peut être un composé polyanionique, comprenant de préférence du sodium. Cela inclut notamment les oxydes lamellaires. Dans certains modes de réalisation, le composé polyanionique peut être de formule NaM_xO_y avec x valant de préférence de 1 à 2 et y valant de préférence de 2 à 3, par exemple NaMO_2 . Dans ces deux formules ainsi que toutes celles ci-dessous, M représente un métal ou un mélange de métaux.
- [0170] Optionnellement, l'oxygène peut être substitué partiellement ou en totalité, de préférence partiellement, par tout autre élément, par exemple un halogène et de préférence le fluor : par exemple les matériaux correspondants peuvent avoir pour formule $\text{NaM}_x\text{O}_{y-z}\text{F}_z$, avec z valant de 0 à y , et x et y étant de préférence dans les gammes ci-dessus.
- [0171] Optionnellement, l'oxygène peut être substitué partiellement ou en totalité, de préférence totalement, par un sulfate, phosphate ou silicate et, optionnellement par un autre élément, notamment halogène, de préférence fluor.
- [0172] Il peut notamment s'agir d'un composé de formule $\text{Na}_q\text{M}_x(\text{PO}_4)_y\text{F}_z$ avec de préférence $q = 1$ à 4, $x = 2$ à 4, $y = 2$ à 4 et $z = 0$ à 3, par exemple $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Il peut également s'agir d'un composé de formule $\text{Na}_q\text{M}_x(\text{SO}_4)_y$ avec de préférence $q = 1$ à 4, $x = 1$ à 4, $y = 1$ à 4, par exemple $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$. Il peut également s'agir d'un composé $\text{Na}_q\text{M}_x(\text{SiO}_4)_y$ avec de préférence $q = 1$ à 4, $x = 1$ à 2 et $y = 1$ à 4, comme $\text{Na}_2\text{FeSiO}_4$ par exemple.
- [0173] L'électrode négative peut être supportée par exemple sur une feuille d'aluminium.
- [0174] L'électrode positive peut être supportée par exemple sur une feuille d'aluminium.
- [0175] Dans les deux cas, la feuille d'aluminium peut avoir une épaisseur de 5 à 40 μm environ.
- [0176] L'aluminium peut avoir été traité chimiquement ou avec un revêtement spécifique tel qu'un revêtement de carbone.

- [0177] Le support (par exemple feuille d'aluminium) peut être enduit avec une encre ou dispersion comprenant la matière active (positive ou négative), le matériau conducteur électronique (par exemple carbone conducteur), le liant et un solvant.
- [0178] Le solvant peut être de l'eau ou une solution aqueuse, ou un solvant organique (par exemple éthanol, N-méthylpyrrolidone...) qui garantit le mélange homogène des constituants et la possibilité d'enduire l'encre par une méthode d'enduction par exemple avec une matrice à fente ou un appareil Comma Coater®. La viscosité de la solution peut être ajustée par le rapport de masse sèche, défini comme la masse de l'ensemble des solides sur la masse totale (solides et liquides). Lorsque le liant est de la carboxyméthylcellulose ou de l'acide polyacrylique, on utilise de préférence de l'eau ou une solution aqueuse. Lorsque le liant est du polyfluorure de vinylidène, on utilise de préférence un solvant organique.
- [0179] Le séparateur peut être une membrane poreuse, qui agit comme une barrière entre les électrodes négative et positive et est électriquement isolante mais ioniquement conductrice.
- [0180] Le séparateur peut comprendre ou être à base d'une polyoléfine ou de cellulose. A titre de polyoléfine, on peut employer un homopolymère d'éthylène, un homopolymère de propylène, un copolymère d'éthylène/butène, un copolymère d'éthylène/héxène, un copolymère éthylène/méthacrylate, ou une structure multicouche des polymères ci-dessus. Alternativement, le séparateur peut être en fibres de verre.
- [0181] 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.

Exemples

- [0182] Les exemples suivants illustrent l'invention sans la limiter.

Exemple 1

- [0183] Dans un réacteur de 4 litres, on charge 175,7 g de carbonate de sodium (1,66 mol) et 2100 g d'acétonitrile. Sous agitation et en maintenant la température entre 15 et 20°C, on coule, sur une période de 2 heures, 600 g de HFSI fondu (3,31 mol). A la fin de l'ajout, on laisse réagir 4 heures à 20°C. Le pH de la solution est alors de 6. La solution est filtrée, puis évaporée sous vide à 40°C à l'évaporateur rotatif. Le séchage est terminé dans une étuve à vide. On obtient 652 g de NaFSI sous forme de poudre blanche. Le rendement est de 97%.
- [0184] L'analyse par RMN ¹⁹F montre la présence d'un pic correspondant au NaFSI.
- [0185] L'analyse RMN ¹H montre la présence d'acétamide à une teneur de 300 ppm.
- [0186] L'analyse par Karl Fischer montre que la teneur en eau est de 10 ppm.

[0187] L'analyse par chromatographie ionique est la suivante :

- [0188]
- $\text{NH}_2\text{SO}_3^- = 540 \text{ ppm}$
 - $\text{Cl}^- < 5 \text{ ppm}$
 - $\text{F}^- = 80 \text{ ppm}$
 - $\text{SO}_4^{2-} = 1680 \text{ ppm}$
 - $\text{FSO}_3^- < 5 \text{ ppm}$

Exemple 2

[0189] Dans un réacteur de 10 litres, on charge 215,4 g de carbonate de sodium (2,03 mol) et 5600 g d'acétonitrile. Sous agitation et en maintenant la température entre 15 et 20°C, on coule, sur une période de 2 heures, 700 g de HFSI fondu (3,87 mol). A la fin de l'ajout, on laisse réagir 2 heures à 20°C. La solution est filtrée, puis concentrée sous vide avec un évaporateur à film mince à court trajet jusqu'à une concentration de 75%. La solution concentrée ainsi obtenue est coulée dans 2250 g de dichlorométhane et est laissée une nuit à 5°C. La solution est ensuite filtrée, et le précipité est lavé au dichlorométhane puis séché sur le filtre sous azote à 40°C. On obtient 715 g de NaFSI sous forme de poudre blanche. Le rendement est de 91%.

[0190] L'analyse par RMN ^{19}F montre la présence d'un pic correspondant au NaFSI.

[0191] L'analyse RMN ^1H montre la présence d'acétamide à une teneur de 40 ppm.

[0192] L'analyse par Karl Fischer montre que la teneur en eau est de 50 ppm.

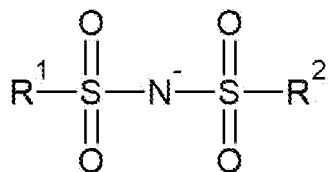
[0193] L'analyse par chromatographie ionique est la suivante :

- [0194]
- $\text{NH}_2\text{SO}_3^- = 20 \text{ ppm}$
 - $\text{Cl}^- < 5 \text{ ppm}$
 - $\text{F}^- < 5 \text{ ppm}$
 - $\text{SO}_4^{2-} < 5 \text{ ppm}$
 - $\text{FSO}_3^- < 5 \text{ ppm}$

Revendications

[Revendication 1] Composition comprenant un sel composé d'un cation sodium et d'un anion de formule (II) :

[Chem.6]



(II)

dans laquelle R¹ et R² représentent indépendamment un atome de fluor ou un groupement perfluoré, la composition ayant une teneur en ions sulfamate de 0,1 à 3000 ppm en poids.

[Revendication 2] Composition selon la revendication 1, dans laquelle l'anion de formule (II) est l'anion bis(fluorosulfonyl)imide ou l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, de préférence l'anion bis(fluorosulfonyl)imide.

[Revendication 3] Composition selon l'une des revendications 1 à 2, dans laquelle la teneur en ions sulfamate est de 1 à 1000 ppm, de préférence de 10 à 300 ppm, en poids.

[Revendication 4] Composition selon l'une des revendications 1 à 3, dans laquelle le sel est présent dans une teneur massique supérieure ou égale à 99,5 % en poids, de préférence supérieure ou égale à 99,8 % en poids, de préférence encore supérieure ou égale à 99,9 % en poids.

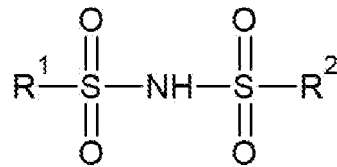
[Revendication 5] Composition selon l'une des revendications 1 à 4, comprenant en outre, en poids :

- de 0 à 500 ppm d'eau, de préférence de 0,5 à 100 ppm et de préférence encore de 1 à 50 ppm ;
- de 0 à 50 ppm d'ions Cl⁻, de préférence de 0,5 à 20 ppm, de préférence encore de 1 à 10 ppm ;
- de 0 à 100 ppm d'ions F⁻, de préférence de 0,5 à 50 ppm, de préférence encore de 1 à 10 ppm ;
- de 0 à 3000 ppm d'ions SO₄²⁻, de préférence de 0,5 à 500 ppm, de préférence encore de 1 à 20 ppm ;
- de 0 à 100 ppm d'ions FSO₃⁻, de préférence de 0,5 à 50 ppm, de préférence encore de 1 à 10 ppm.

[Revendication 6] Procédé de préparation de la composition de l'une des revendications 1 à 5 comprenant :

- la fourniture du composé de formule (I) :

[Chem.7]



(I)

dans laquelle R¹ et R² représentent indépendamment un atome de fluor ou un groupement perfluoré,

- la réaction du composé de formule (I) avec un composé sodé.

[Revendication 7] Procédé selon la revendication 6, dans lequel le composé de formule (I) présente une teneur en acide sulfamique de 1 à 5000 ppm, de préférence de 500 à 2500 ppm en poids.

[Revendication 8] Procédé selon la revendication 6 ou 7, dans lequel le composé sodé est du NaCl, ou une base sodée, qui de préférence est choisie parmi NaH, NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃, Na(OAc), est de préférence est Na₂CO₃.

[Revendication 9] Procédé selon l'une des revendications 6 à 8, dans lequel la réaction est effectuée :

- en présence d'un solvant organique, de préférence choisi parmi les nitriles, esters, éthers, cétones, alcools, carbonates et combinaisons de ceux-ci; et/ou
- avec un rapport molaire composé sodé / composé de formule (I) de 0,9 à 1,1, de préférence de 1 à 1,05 ; et/ou
- à une température de -5 à 40°C, de préférence de 15 à 25°C.

[Revendication 10] Procédé selon l'une des revendications 6 à 9, comprenant l'étape suivante :

- synthèse du composé de formule (I), de préférence par fluoration d'un composé chloré et optionnellement distillation.

- [Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications 6 à 10, comprenant en outre l'étape suivante :
- purification du mélange réactionnel après la réaction, de préférence par filtration et cristallisation.
- [Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, dans lequel la cristallisation est effectuée en présence d'un non-solvant du composé de formule (II), de préférence choisi parmi les solvants chlorés, les solvants aromatiques, les alcanes et combinaisons de ceux-ci.
- [Revendication 13] Electrolyte comprenant la composition selon l'une des revendications à 1 à 5, en mélange avec un ou des solvants et optionnellement un ou des additifs.
- [Revendication 14] Electrolyte selon la revendication 13, comprenant en outre un liquide ionique, qui de préférence comprend l'anion FSI ou TFSI associé à un cation onium.
- [Revendication 15] Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte, dans laquelle l'électrolyte comprend la composition selon l'une des revendications 1 à 5.
- [Revendication 16] Cellule selon la revendication 15 dans laquelle l'électrode négative comprend du carbone dur et/ou tendre en tant que matériau électrochimiquement actif, et dans laquelle l'électrode positive comprend un composé polyanionique comprenant du sodium.
- [Revendication 17] Batterie comprenant au moins une cellule électrochimique selon la revendication 15 ou 16.

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 908406
FR 2207557

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		
X,D	US 2014/075746 A1 (SCHMIDT GREGORY [FR]) 20 mars 2014 (2014-03-20) * alinéas [0001], [0009] - [0075] * * revendications 1-17 * -----	1-17	C01B21/082 H01M10/056 H01M10/054 DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C01B H01M
X,D	US 2013/068991 A1 (SATO YUICHI [JP] ET AL) 21 mars 2013 (2013-03-21) * alinéas [0001], [0008] - [0108] * * exemples 1-8 * * tableaux 1-5 * -----	1-17	
X	WO 2020/099527 A1 (SOLVAY [BE]) 22 mai 2020 (2020-05-22) * page 1, lignes 6-9 * * pages 4-13 * -----	1-17	
A	CN 106 365 132 A (718TH RES INST CN SHIPBUILDING IND CORP) 1 février 2017 (2017-02-01) * le document en entier * -----	1-17	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
7 mars 2023		Marino, Emanuela	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure.	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		
		& : membre de la même famille, document correspondant	

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2207557 FA 908406**

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 **07-03-2023**
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 2014075746 A1	20-03-2014	CA 2833821 A1	29-11-2012
		CN 103562129 A	05-02-2014
		CN 107265419 A	20-10-2017
		CN 107673319 A	09-02-2018
		EP 2714588 A2	09-04-2014
		EP 3620433 A1	11-03-2020
		FR 2975684 A1	30-11-2012
		FR 2975694 A1	30-11-2012
		JP 5788084 B2	30-09-2015
		JP 2014516907 A	17-07-2014
		JP 2015205815 A	19-11-2015
		JP 2019034885 A	07-03-2019
		KR 20130140216 A	23-12-2013
		KR 20150142068 A	21-12-2015
		KR 20170056036 A	22-05-2017
		KR 20190004844 A	14-01-2019
		TW 201311627 A	16-03-2013
		TW 201420552 A	01-06-2014
		TW 201718603 A	01-06-2017
		US 2014075746 A1	20-03-2014
		US 2014369919 A1	18-12-2014
		US 2016301106 A1	13-10-2016
		WO 2012160280 A2	29-11-2012
		US 2013068991 A1	21-03-2013
CN 111072000 A	28-04-2020		
EP 2578533 A1	10-04-2013		
EP 3461789 A1	03-04-2019		
EP 3705453 A1	09-09-2020		
EP 3733596 A1	04-11-2020		
EP 3736250 A1	11-11-2020		
EP 3750849 A1	16-12-2020		
EP 3763670 A1	13-01-2021		
EP 3778473 A1	17-02-2021		
EP 3792221 A1	17-03-2021		
HU E042926 T2	29-07-2019		
HU E055375 T2	29-11-2021		
JP 5074636 B2	14-11-2012		
JP 2013018702 A	31-01-2013		
JP WO2011149095 A1	25-07-2013		
KR 20130028950 A	20-03-2013		
PL 2578533 T3	31-07-2019		
PL 3705453 T3	20-12-2021		
US 2013068991 A1	21-03-2013		
US 2015086466 A1	26-03-2015		
US 2017133715 A1	11-05-2017		

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2207557 FA 908406**

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 **07-03-2023**
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
		WO 2011149095 A1	01-12-2011

WO 2020099527	A1	22-05-2020	AUCUN

CN 106365132	A	01-02-2017	AUCUN

EPO FORM P0465

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82