

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
**INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**
—
COURBEVOIE
—

①① N° de publication : **3 064 403**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)
②① N° d'enregistrement national : **17 52435**
⑤① Int Cl⁸ : **H 01 M 10/056** (2017.01), C 07 C 211/62, H 01 M 10/
052

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ NOUVEAUX ELECTROLYTES A BASE DE LIQUIDES IONIQUES UTILISABLES POUR DES
DISPOSITIFS DE STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE.

②② Date de dépôt : 23.03.17.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 28.09.18 Bulletin 18/39.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 03.05.19 Bulletin 19/18.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public — FR.

⑦② Inventeur(s) : CADRA STEPHANE, SZYMCZAK
JONATHAN, LE DIGABEL MATTHIEU et BILLER
AGNES.

⑦③ Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE
ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES
Etablissement public.

⑦④ Mandataire(s) : BREVALEX Société à responsabilité
limitée.

FR 3 064 403 - B1



NOUVEAUX ELECTROLYTES A BASE DE LIQUIDES IONIQUES UTILISABLES POUR DES DISPOSITIFS DE STOCKAGE ELECTROCHIMIQUE

DESCRIPTION

5 **DOMAINE TECHNIQUE**

La présente invention a trait à de nouveaux électrolytes à base d'au moins deux liquides ioniques et d'au moins un sel de lithium, ces électrolytes bénéficiant notamment d'une température de fusion sub-ambiante et d'une conductivité ionique élevée (par exemple, supérieure à 1 mS/cm). En outre, au
10 moins un des liquides ioniques spécifiques entrant dans la composition des électrolytes de l'invention présente une fonction stabilisante vis-à-vis de certains matériaux classiquement employés pour la constitution d'électrodes, telles que des électrodes en graphite. De tels électrolytes présentent également un intérêt pour une utilisation dans des batteries secondaires, notamment en raison des
15 faibles pertes de capacité lors du fonctionnement desdites batteries et d'un bon rendement de restitution de l'énergie stockée lors de la charge (soit, en d'autres termes, une bonne efficacité coulombique).

Aussi de par toutes ses propriétés électrochimiques, les électrolytes de l'invention peuvent trouver application dans tous les domaines en
20 lien avec le stockage électrochimique de l'énergie, tels que les accumulateurs (ou batteries secondaires) ou, plus spécifiquement, les accumulateurs mettant en jeu au moins une électrode à base de graphite.

Les liquides ioniques sont des sels spécifiques se présentant à l'état liquide à température ambiante (le point de fusion étant inférieur aux
25 températures ambiantes, par exemple 20°C), par opposition à des sels classiques, comme le chlorure de sodium, qui présentent un point de fusion proche de 180°C, ces liquides ioniques pouvant être représentés par la formule générale suivante :



dans laquelle :

*A⁺ représente un cation, tel qu'un cation phosphonium ou un cation ammonium quaternaire ; et

*X⁻ représente un anion organique, tel qu'un anion imidure.

5 La particularité des liquides ioniques en termes d'état provient, notamment, de la différence morphologique entre l'anion et le cation (par exemple, au niveau de l'encombrement stérique et de la géométrie) peu favorable à l'établissement d'une forme cristalline du sel.

 En outre, les liquides ioniques présentent une faible toxicité,
10 une très faible inflammabilité, une stabilité électrochimique et une conductivité ionique intéressante.

 De ce fait, les liquides ioniques présentent un grand intérêt dans les domaines nécessitant la mise en œuvre de solutions conductrices d'ions et peuvent être notamment utilisés comme électrolytes de dispositifs à stockage
15 d'énergie, tels que les batteries sécuritaires de dernière génération, comme les batteries lithium-soufre, les batteries lithium-ion ou encore les batteries à flux redox.

 Parmi l'ensemble des liquides ioniques existants, les plus répandus et utilisés pour une utilisation en batterie sont de type
20 bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de N,N'-méthyl-alkyl pyrrolidinium (le groupe alkyle pouvant être un groupe *n*-propyle ou un groupe *n*-butyle), en raison de leurs bonnes performances de cyclage en système Li-ion, comme l'explique Kim et al. dans *J. Power Sources*, 199 (2012) 239-246.

 Toutefois, dans le domaine des batteries, le point limitant de
25 ces liquides ioniques reste leur haute viscosité et leur incompatibilité vis-à-vis de certains matériaux d'électrodes, comme cela est le cas avec le graphite, ce qui induit une limitation des performances des batteries en terme de cyclage, le cyclage désignant communément le nombre de cycles de charge/décharge qui peut être effectué par une batterie. Ce phénomène est notamment lié à

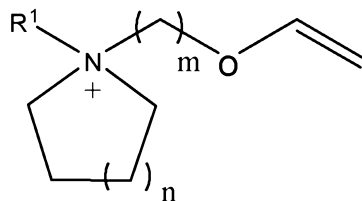
l'exfoliation électrochimique entrant en jeu lorsqu'une électrode de graphite est mise en contact avec un liquide ionique. Un tel phénomène a notamment été décrit par Lu et al., dans *ACS nano*, 3, 8, 2367-2375, afin d'obtenir facilement des nanoparticules de carbone et graphène à partir de graphite.

5 Afin de concevoir un électrolyte à base de liquides ioniques disposant de bonnes performances de cyclage, certains auteurs ont eu recours à des additifs d'électrolyte, dont la réactivité particulière permet de stabiliser le fonctionnement d'une cellule électrochimique. La plupart des additifs d'électrolyte ont la capacité de former un dépôt protecteur (SEI) à la surface des
10 électrodes, tel que cela est le cas du carbonate de vinylidène employé dans ce but par Holzapfel et al. (*Carbon*, 47 (2005) 1488-1498) dans ses formulations d'électrolytes à base de liquides ioniques.

Aussi, au vu de ce qui existe, les auteurs de la présente invention se sont fixé pour but de mettre au point de nouveaux électrolytes qui,
15 outre le fait de présenter une bonne conductivité ionique, permettent une stabilisation de l'interface électrode-électrolyte, notamment lorsque ces électrolytes sont utilisés dans un dispositif de stockage électrochimique comprenant une électrode comprenant du graphite. Ces nouveaux électrolytes, une fois incorporés dans ces dispositifs, doivent contribuer également à
20 minimiser la perte de capacité en cours de cyclage et un bon rendement de restitution de l'énergie stockée lors de la charge (soit, en d'autres termes, une bonne efficacité coulombique).

EXPOSÉ DE L'INVENTION

L'invention a ainsi trait à un électrolyte comprenant au moins
25 un sel de lithium et au moins deux liquides ioniques, dont au moins l'un est un liquide ionique résultant de l'association d'au moins un cation répondant à la formule (I) suivante :



(I)

dans laquelle :

5

-R¹ est un groupe hydrocarboné acyclique ;

-n est un entier allant de 0 à 3 ;

-m est un entier allant de 1 à 4 ;

et d'au moins anion Y.

10

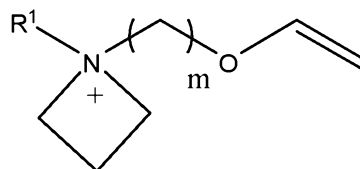
Il s'entend, de la formulation ci-dessus, que le sel de lithium susmentionné n'est pas un liquide ionique et que les deux liquides ioniques sont des liquides ioniques distincts, dont l'un au moins est un liquide ionique résulte de l'association d'un cation de formule (I) et d'au moins un anion Y.

15

Il s'entend que le ou les cations de formule (I) et le ou les anions Y sont associés de sorte à assurer l'électroneutralité du liquide ionique résultant (en d'autres termes, un liquide ionique dont la ou les charges positives du ou desdits cations équilibrent la ou les charges négative du ou desdits anions).

De manière plus explicite, le cation de formule (I) peut correspondre, selon les valeurs de n, à l'une des formules suivantes :

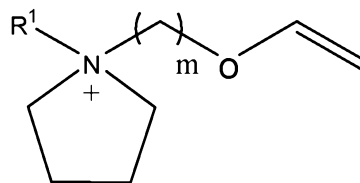
*pour n=0, la formule (Ia) suivante :



(Ia)

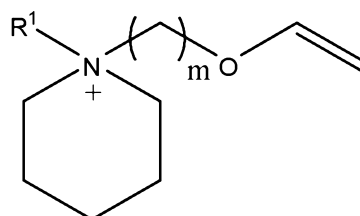
20

*pour n=1, la formule (Ib) suivante :



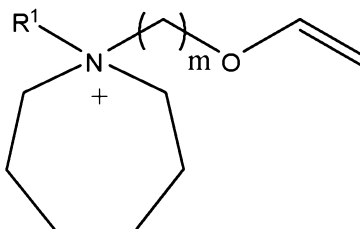
(Ib)

* pour $n=2$, la formule (Ic) suivante :



(Ic)

* pour $n=3$, la formule (Id) suivante :



(Id)

5

10

De manière avantageuse, l'un des liquides ioniques des électrolytes de l'invention est un liquide ionique, dans lequel le cation est un cation de formule (I) avec n étant égal à 1 (soit, en d'autres termes, un cation de formule (Ib)).

15

Le groupe R^1 est un groupe hydrocarboné acyclique et, plus spécifiquement il peut s'agir d'un groupe hydrocarboné acyclique, linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe alkyle, comportant de 1 à 4 atomes de carbone. Encore plus spécifiquement, le groupe R^1 peut être un groupe de formule $-C_pH_{2p+1}$, avec p étant un entier allant de 1 à 4, par exemple, un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe n-propyle, un groupe isopropyle, un groupe n-butyle, un

20

groupe isobutyle, un groupe tertiobutyle.

A titre d'exemple, R^1 peut être un groupe méthyle.

A titre d'exemple, m peut être égal à 2.

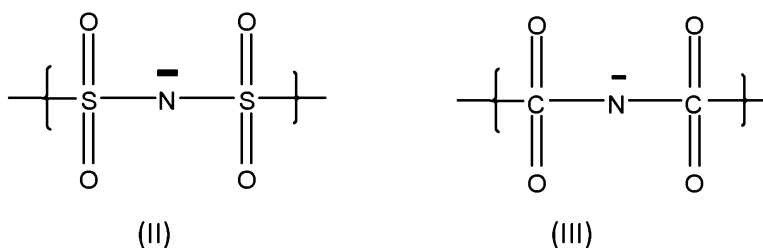
L'anion Y peut être un anion (en d'autres termes, le contre-ion associé au cation de formule (I)) choisi parmi les anions halogénures (par exemple, chlorure, bromure ou iodure), un anion nitrate, un anion phosphate, les anions imidures et plus spécifiquement, un anion nitrate, un anion phosphate ou un anion imidure.

Plus spécifiquement :

-lorsque l'anion est un anion nitrate, celui-ci répond à la formule NO_3^- ;

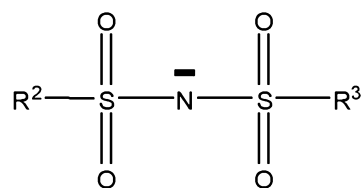
-lorsque l'anion est un anion phosphate, celui-ci répond à la formule PO_4^{3-} ;

-lorsque l'anion est un anion imidure, cela signifie, classiquement, qu'il comporte un radical imide, dont la charge négative est portée par l'atome d'azote, lequel atome d'azote est lié à deux groupes carbonyles ou deux groupes sulfonyles, ledit radical imide pouvant être représenté par l'une des formules (II) et (III) suivantes :



les accolades indiquant que les groupes $-SO_2-$ et $-CO_2-$ sont liés à d'autres groupes.

Avantageusement, l'anion est un anion imidure, dont la charge négative est portée par l'atome d'azote, lequel atome d'azote est lié à deux groupes sulfonyles, un tel anion pouvant être représenté par la formule générale (II') suivante :

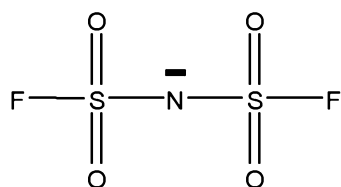


(II')

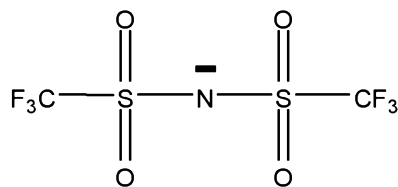
dans laquelle R^2 et R^3 représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome de fluor ou un groupe perfluorocarboné.

5 Plus spécifiquement, R^2 et R^3 peuvent représenter, tous deux, un atome de fluor ou, tous deux, un groupe perfluorocarboné, par exemple, un groupe perfluorométhyle $-\text{CF}_3$.

Des anions imidures particuliers répondant à ces spécificités sont ceux de formules (IV) et (V) suivantes :



(IV)



(V)

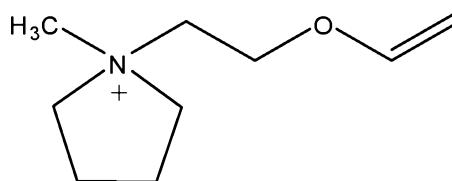
10

ces anions imidures pouvant être qualifiés respectivement de *bis*(fluorosulfonyl)imidure et de *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure.

15 Plus spécifiquement encore, l'un des liquides ioniques des électrolytes de l'invention est un liquide ionique, dans lequel le cation est un cation de formule (I) avec n étant égal à 1 (soit, en d'autres termes, un cation de formule (Ib)) avec R^1 correspondant à un groupe méthyle et m étant égal à 2 et l'anion imidure étant un anion *bis*(fluorosulfonyl)imidure ou *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure.

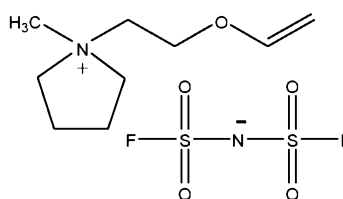
20

Dans ce cas, le cation répond à la formule (IIb) suivante :

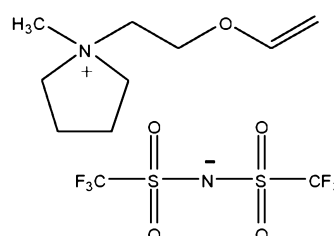


(IIb)

Ces liquides ioniques résultent ainsi de l'association d'un cation
 5 de formule (IIb) et d'un anion de formule (IV) ou (V), lesquels liquides ioniques
 répondent aux formules respectives (VI) et (VII) suivantes :



(VI)



(VII)

ces liquides ioniques pouvant être nommés respectivement
bis(fluorosulfonyl)imidure de N-(méthyl)-(2-vinyloxyéthyl)pyrrolidinium et
 10 *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure de N-(méthyl)-(2-
 vinyloxyéthyl)pyrrolidinium.

Comme mentionné ci-dessus, l'un au moins des liquides
 ioniques est un liquide ionique résultant de l'association d'au moins un cation
 répondant à la formule (I) définie ci-dessus et d'un anion Y, ce ou ces liquides
 15 ioniques représentant, avantageusement, 5 à 20% du volume total des liquides
 ioniques présents dans l'électrolyte, ce qui signifie, dans ce cas, que l'électrolyte
 comprend au moins un autre liquide ionique dont la définition ne répond pas à

celle pour lequel le cation répond à la formule (I) ci-dessus et l'anion est un anion Y.

Aussi, dans les électrolytes de l'invention, l'un au moins des liquides ioniques peut être un liquide ionique différent de ceux pour lesquels le cation est un cation de formule (I) telle que définie ci-dessus et l'anion est un anion Y.

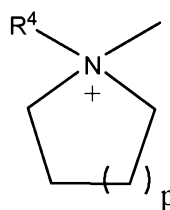
De manière plus spécifique, dans les électrolytes de l'invention, l'un au moins des liquides ioniques est un liquide ionique résultant de l'association d'un cation phosphonium, sulfonium, azétidinium, pyrrolidinium ou pipéridinium et d'un anion halogénure, phosphate, nitrate ou imidure, étant entendu que, lorsque le cation est un cation azétidinium, pyrrolidinium ou pipéridinium, le cation ne répond pas à la formule (I) définie ci-dessus.

De préférence, l'anion est un anion imidure.

De préférence, le cation est un cation pyrrolidinium ou pipéridinium.

Lorsque le cation est un cation azétidinium, pyrrolidinium ou pipéridinium, il s'entend que le cation ne répond pas à la formule (I) susmentionnée. En outre, avantageusement, ce cation ne comprend pas de groupe éthylénique.

Un tel cation peut répondre à la formule (VIII) suivante :



(VIII)

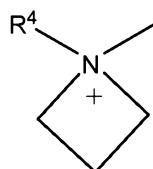
dans laquelle :

-R⁴ est un groupe hydrocarboné acyclique ; et

-p est un entier allant de 0 à 2.

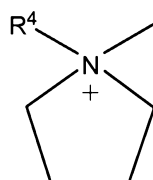
De manière plus explicite, le cation de formule (VIII) peut correspondre, selon les valeurs de p , à l'une des formules suivantes :

*pour $p=0$, un cation azétidinium spécifique de formule (VIIIa) suivante :



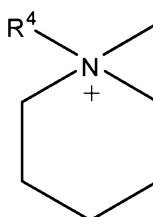
(VIIIa)

*pour $p=1$, un cation pyrrolidinium spécifique de formule (VIIIb) suivante :



(VIIIb)

*pour $p=2$, un cation pipéridinium spécifique de formule (VIIIc) suivante :



(VIIIc)

Quant aux anions, ils peuvent répondre aux mêmes définitions que celles mentionnées plus haut au sujet des liquides ioniques comportant un cation de formule (I).

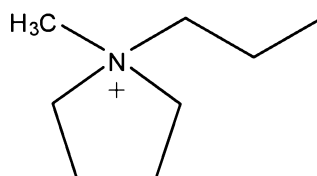
De manière avantageuse, l'un des liquides ioniques des électrolytes de l'invention est un liquide ionique, dans lequel le cation est un cation de formule (VIII) avec p étant égal à 1 (soit, en d'autres termes, un cation de formule (VIIIb)).

Le groupe R^4 est un groupe hydrocarboné acyclique et, plus spécifiquement il peut s'agir d'un groupe hydrocarboné acyclique, linéaire ou ramifié, tel qu'un groupe alkyle, comportant de 1 à 4 atomes de carbone. Encore plus spécifiquement, le groupe R^4 peut être un groupe de formule $-C_pH_{2p+1}$, avec p étant un entier allant de 1 à 4, par exemple, un groupe méthyle, un groupe éthyle, un groupe *n*-propyle, un groupe isopropyle, un groupe *n*-butyle, un groupe isobutyle, un groupe tertibutyle.

A titre d'exemple, R^4 peut être un groupe *n*-propyle.

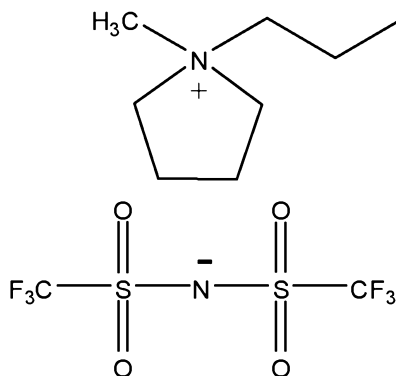
Plus spécifiquement encore, l'un des liquides ioniques des électrolytes de l'invention est un liquide ionique, dans lequel le cation est un cation de formule (VIII) avec p étant égal à 1 (soit, en d'autres termes, un cation de formule (VIIIb)) avec R^4 correspondant à un groupe *n*-propyle et l'anion imidure est un anion *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure.

Dans ce cas, le cation répond à la formule (IX) suivante :



(IX)

Ce liquide ionique résulte ainsi de l'association d'un cation de formule (IX) et d'un anion de formule (V), lequel liquide ionique répondant à la formule (X) suivante :



(X)

ce liquide ionique pouvant être nommé *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure de N,N-(méthyl)-(propyl)-pyrrolidinium.

En outre, les électrolytes de l'invention comprennent au moins un sel de lithium.

5 A titre d'exemples de sel de lithium, on peut citer l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4), le *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (connu sous l'abréviation LiTFSI), l'hexafluoroarsénate de lithium (LiAsF_6), le nitrate de lithium (LiNO_3) ou encore le perchlorate de lithium (LiClO_4).

10 Le sel de lithium peut être compris dans les électrolytes de l'invention à hauteur de 0,1 à 2 moles de sel par litre de liquides ioniques.

Selon un mode de réalisation de l'invention, des électrolytes particuliers de l'invention peuvent comprendre voire être constitués exclusivement :

15 -d'un liquide ionique résultant de l'association d'au moins un cation répondant à la formule (I) telle que définie ci-dessus et d'au moins un anion Y (par exemple, un liquide ionique résultant de l'association d'un cation de formule (Ib) telle que définie ci-dessus et d'un anion imidure) ;

-d'un liquide ionique différent de ceux pour lesquels le cation
20 est un cation de formule (I) telle que définie ci-dessus et l'anion est un anion Y, (par exemple, un liquide ionique résultant de l'association d'un cation de formule (VIIIb) telle que définie ci-dessus et d'un anion imidure) ; et

-d'un sel de lithium.

Plus spécifiquement, un électrolyte particulier conforme à
25 l'invention est un électrolyte comprenant :

-un liquide ionique de formule (VI) telle que définie ci-dessus ;

-un liquide ionique de formule (X) telle que définie ci-dessus ;

-un sel de lithium *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium.

Les électrolytes de l'invention présentent tout particulièrement un intérêt pour les systèmes de stockage électrochimique, dont l'une des électrodes comporte du graphite. En effet, il apparaît que la fonctionnalité particulière présente dans l'électrolyte (plus précisément, la fonction vinyloxy présente dans le cation de formule (I)) est apte à polymériser à la surface d'une électrode comportant du graphite et ainsi générer une couche protectrice, de manière à limiter voire supprimer le phénomène d'exfoliation inhérent à la mise en contact d'un liquide ionique avec du graphite.

En outre, grâce à cette fonction vinyloxy qui comporte des doublets libres au niveau de l'atome d'oxygène, il ressort que la couche protectrice formée à la surface de l'électrode présente également une bonne aptitude pour véhiculer des ions lithium dans son épaisseur. Ce phénomène se traduit par une capacité réelle du système de stockage électrochimique plus proche de la capacité nominale d'une électrode comportant du graphite, en comparaison à un électrolyte comportant, comme liquide ionique, uniquement un liquide ionique conventionnel.

Ainsi, l'invention a trait également à un dispositif de stockage électrochimique (par exemple, une batterie ou un accumulateur) comprenant au moins une cellule comprenant une électrode positive et une électrode négative séparées l'une de l'autre par un séparateur comprenant, un électrolyte conforme à l'invention. Plus spécifiquement, l'une au moins desdites électrodes est une électrode comprenant, comme matériau actif, du graphite.

Avant d'entrer plus en détail dans la description des dispositifs de stockage électrochimique, nous précisons les définitions suivantes.

Par électrode positive, on entend, classiquement, dans ce qui précède et ce qui suit, l'électrode qui fait office de cathode, quand l'accumulateur débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'il est en processus de décharge) et qui fait office d'anode lorsque l'accumulateur est en processus de charge.

Par électrode négative, on entend, classiquement, dans ce qui

précède et ce qui suit, l'électrode qui fait office d'anode, quand l'accumulateur débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'il est en processus de décharge) et qui fait office de cathode, lorsque l'accumulateur est en processus de charge.

On précise que chacune des électrodes comporte un matériau actif, c'est-à-dire un matériau qui est directement impliqué dans les réactions d'insertion et de désinsertion du lithium au cours des réactions de charge ou de décharge.

Outre la présence d'un matériau actif, l'électrode peut comprendre un liant polymérique, tel que du polyfluorure de vinylidène (connu sous l'abréviation PVDF), un mélange carboxyméthylcellulose (connu sous l'abréviation CMC) avec un latex du type styrène-butadiène (connu sous l'abréviation SBR) ou avec de l'acide polyacrylique (connu sous l'abréviation PAA) ainsi que un ou plusieurs adjuvants conducteurs de l'électricité, qui peuvent être des matériaux carbonés comme du noir de carbone.

Aussi, d'un point de vue structural, l'électrode peut se présenter sous forme d'un matériau composite comprenant une matrice en liant(s) polymérique(s), tel(s) que du PVDF (par exemple, à hauteur de 1 à 10 % de l'encre déposée sur le collecteur et précurseur du matériau composite), au sein de laquelle sont dispersées des charges constituées par le matériau actif (par exemple, à hauteur de 80 à 95% de masse de l'encre déposée sur le collecteur et précurseur du matériau composite) et éventuellement le ou les adjuvants conducteurs de l'électricité, tel que du noir de carbone (par exemple, à hauteur de 1 à 8% de la masse de l'encre déposée sur le collecteur et précurseur du matériau composite), ledit matériau composite étant déposé sur un collecteur de courant.

Le collecteur de courant peut être un collecteur en cuivre, lorsque l'électrode est une électrode négative, tandis que le collecteur de courant peut être un collecteur en aluminium, lorsque l'électrode est une électrode positive.

Plus spécifiquement, l'électrode comprenant du graphite peut être l'électrode négative, auquel cas le dispositif de stockage électrochimique peut être avantageusement un accumulateur du type lithium-ion.

5 Dans ce cas, l'électrode positive peut comprendre, comme matériau actif, du LiMnO_2 , du LiMn_2O_4 , du LiCoO_2 , du LiNiO_2 , du $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_4$ avec $0 < x < 1$, du $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ avec $0 < x < 1$, du $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $0 < x, y, z < 1$ et $x+y+z=1$ ou du LiFePO_4 .

Selon une autre variante, l'électrode comprenant du graphite peut être l'électrode positive.

10 Dans ce cas, l'électrode négative peut être une feuille métallique, telle qu'une feuille de lithium, ce qui signifie, dans ce cas, que l'électrode ne se présentera pas sous forme d'un matériau composite.

En alternative, l'électrode négative peut comprendre, comme matériau actif, du LiTiO_2 ou du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, cette électrode négative pouvant se présenter, dans ce cas, sous forme d'un matériau composite, comme cela est défini plus haut.

Le séparateur peut être en un matériau poreux, tel qu'un matériau polymérique ou un matériau en fibres de verre, apte à accueillir dans sa porosité les électrolytes de l'invention. Il est entendu que le séparateur doit être mouillable et insoluble dans les électrolytes de l'invention. Un exemple de séparateur peut être du Celgard 2400®.

25 Plus spécifiquement, un dispositif conforme à l'invention est un dispositif, dans lequel l'électrode positive comprend, comme matériau actif, du graphite et dans lequel l'électrode négative est une électrode en lithium métallique.

L'électrolyte peut être quant à lui un électrolyte comprenant :

- un liquide ionique de formule (VI) telle que définie ci-dessus ;
- un liquide ionique de formule (X) telle que définie ci-dessus ;

-un sel de lithium *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium.

Avec ce type de dispositif, les performances suivantes peuvent être atteintes :

5 -Capacité de première décharge supérieure à 25% de la capacité théorique de l'électrode négative ;

-Perte de capacité sur 10 cycles inférieure à 50% de la capacité du premier cycle ;

10 -Efficacité coulombique (énergie restituée à la décharge) d'au moins 90% au dixième cycle.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront du complément de description qui suit et qui se rapporte à des modes de réalisation particuliers.

15 Bien entendu, ce complément de description n'est donné qu'à titre d'illustration de l'invention et n'en constitue en aucun cas une limitation.

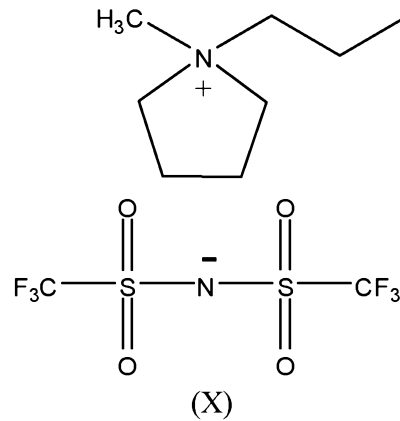
EXPOSÉ DÉTAILLÉ DE MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

EXEMPLE 1

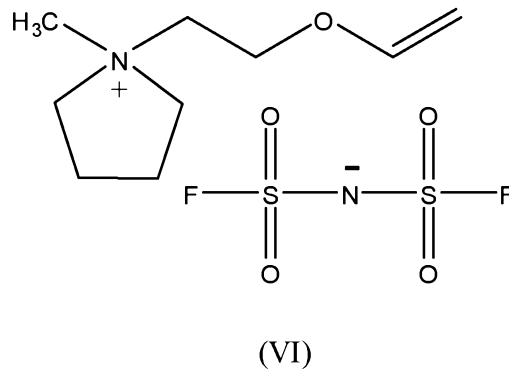
20 Cet exemple illustre la préparation d'un électrolyte conforme à l'invention.

Cet exemple illustre la préparation d'un électrolyte conforme à l'invention.

25 Cet électrolyte est réalisé en boîte à gants par mise en commun de 0,9 mL de *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure de N,N-méthylpropylpyrrolidinium de formule (X) suivante :



avec 0,1 mL de *bis*(fluorosulfonyl)imidure de N,N-méthyl-(2-vinyloxyéthyl)pyrrolidinium de formule (VI) suivante :



5 et 0,2871 g de *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI).

EXEMPLE COMPARATIF 1

10 Cet exemple illustre la préparation d'un électrolyte non conforme à l'invention.

Cet électrolyte est réalisé en boîte à gants par mise en commun de 1,0 mL de *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure de N,N-méthylpropylpyrrolidinium avec 0,2871 g de *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI).

15

EXEMPLE 2

Dans cet exemple, les performances des électrolytes mentionnés à l'exemple 1 et l'exemple comparatif 1 sont évaluées pour une application en stockage électrochimique. Pour ce faire, des cellules de tests (plus
5 spécifiquement, des piles boutons de format 2032) sont préalablement assemblées en boîte à gants selon le protocole suivant :

- Mise en place d'un carter de pile 2032 (capot inférieur) muni d'un joint d'étanchéité ;
- Insertion d'un disque en inox d'un diamètre ajusté au diamètre
10 intérieur de la pile ;
- Insertion d'un disque de diamètre de 16 mm d'une électrode positive comprenant, comme matériau actif, du graphite (96 %), du noir de carbone Super P (1 %), un liant comprenant du carboxyméthylcellulose (1 %) et un caoutchouc styrène/butadiène (2 %), d'une capacité de 1,4 mAh/cm², dont la
15 face comprenant du matériau est tournée vers le haut ;
- Insertion d'un séparateur Whatman de 16,5 mm de diamètre préalablement imbibé de 150 µL de l'un des électrolytes susmentionnés ;
- Insertion d'un disque de lithium de diamètre 16 mm, qui fait office d'électrode négative ;
- Insertion d'un second disque en inox et d'un ressort de
20 compression ;
- Ajout d'un capot supérieur puis sertissage par pressage de l'ensemble.

Une fois réalisées, les piles boutons sont introduites dans un
25 banc de cyclage de type Biologic™ positionné dans une étuve. Les conditions de cyclage suivantes sont ensuite appliquées :

- Température de test consignée à 45 °C ;
- Réalisation de 10 cycles successifs de charge/décharge par chronopotentiométrie selon les paramètres suivants :

- Charge de 1,5 V à 0,02 V en 10 heures (taux de charge C/10) ;
 - Décharge de 0,02 V à 1,5 V en 10 heures (taux de décharge D/10) ;
 - Réalisation de 10 cycles successifs de charge/décharge par chronopotentiométrie selon les paramètres suivants :
- 5
- Charge de 1,5 V à 0,02 V en 5 heures (taux de charge C/5) ;
 - Décharge de 0,02 V à 1,5 V en 5 heures (taux de décharge D/5).

L'évolution des capacités de piles mesurées lors de ce protocole, ainsi que l'efficacité de restitution de l'énergie stockée (efficacité coulombique), sont retranscrites dans les tableaux suivants pour les différents électrolytes testés.

10

*Cyclages à 45 °C, à un taux de décharge de D/10 (décharge complète en 10 heures)

Electrolyte	% de la capacité de l'électrode graphite* (cycle 1 / cycle 10)	Perte de capacité** (%)	Efficacité coulombique*** (%)
Exemple comparatif 1	3,2 / 0,9	71,7	97
Exemple 1	71,4 / 71,4	0	100

- * capacité de l'électrode en graphite = 1,4 mAh/cm²
- 15 ** mesurée entre les cycles 1 et 10
- *** au cycle 10

*Cyclages à 45 °C, à un taux de décharge de D/5 (décharge complète en 5 heures)

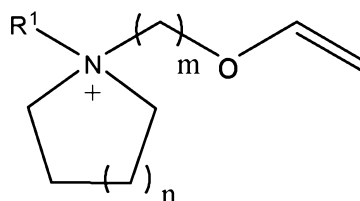
Electrolyte	% de la capacité de l'électrode graphite* (cycle 1 / cycle 10)	Perte de capacité** (%)	Efficacité coulombique*** (%)
Exemple comparatif 1	0,7 / 0,6	15,2	99
Exemple 1	70,3 / 69,3	1,5	100

- * capacité de l'électrode en graphite = 1,4 mAh/cm²
- 20 ** mesurée entre les cycles 1 et 10
- *** au cycle 10

Au regard de ces résultats, de par la capacité de cellule la plus proche possible de la capacité de l'électrode en graphite (jusqu'à 71,4 %), les faibles pertes de capacité mesurées (jusqu'à 0% sur 10 cycles) et l'efficacité coulombique supérieure à 90%, l'électrolyte de l'invention fait état de performances en rupture par rapport aux électrolytes à base de liquides ioniques conventionnels, ce qui confirme l'intérêt présenté par les électrolytes de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Electrolyte comprenant au moins un sel de lithium et au moins deux liquides ioniques, dont au moins l'un est un liquide ionique résultant de l'association d' au moins un cation répondant à la formule (I) suivante :



(I)

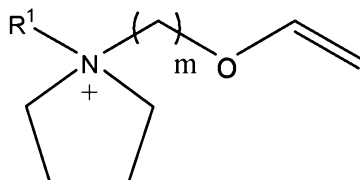
10

dans laquelle :

- R¹ est un groupe hydrocarboné acyclique ;
 - n est un entier allant de 0 à 3 ;
 - m est un entier allant de 1 à 4 ;
- et d'au moins anion Y.

15

2. Electrolyte selon la revendication 1, dans lequel le cation de formule (I) répond à la formule spécifique (Ib) suivante :



dans laquelle R¹ et m sont tels que définis à la revendication 1.

20

3. Electrolyte selon la revendication 1 ou 2, dans lequel R¹ est un groupe alkyle comprenant de 1 à 4 atomes de carbone.

4. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel m est égal à 2.

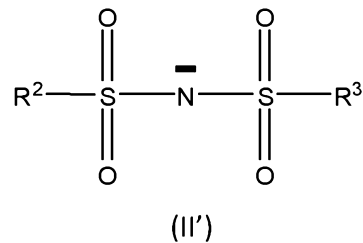
25

5. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel Y est un anion choisi parmi un anion nitrate, un anion phosphate, les anions imidures.

5

6. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel Y est un anion choisi parmi les anions imidures.

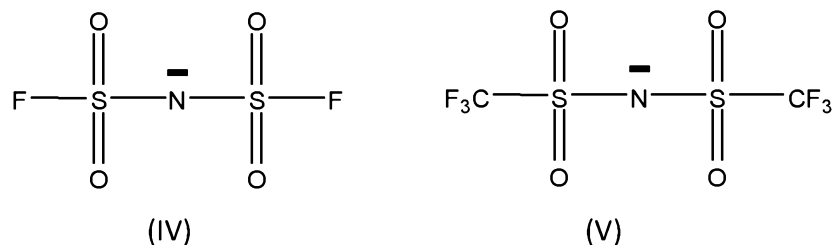
7. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'anion Y est un anion imidure répondant à la formule (II') suivante :



dans laquelle R² et R³ représentent, indépendamment l'un de l'autre, un atome de fluor, un groupe perfluorocarboné.

15

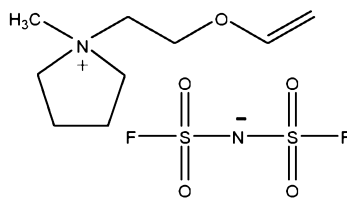
8. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'anion Y est un anion répondant à l'une des formules suivantes :



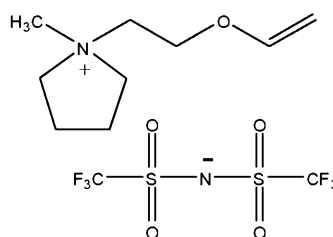
20

9. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le liquide ionique résultant de l'association d'un cation

de formule (I) et d'un anion Y est un liquide ionique qui répond à l'une des formules (VI) et (VII) suivantes :



(VI)



(VII)

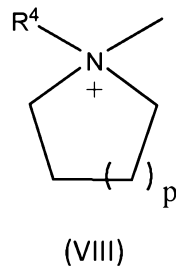
5 10. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'un au moins des liquides ionique est un liquide ionique résultant de l'association d'un cation phosphonium, sulfonium, azétidinium, pyrrolidinium ou pipéridinium et d'un anion halogénure, phosphate, nitrate ou imidure, étant entendu que, lorsque le cation est un cation azétidinium, pyrrolidinium ou pipéridinium, le cation ne répond pas à la formule (I) définie à la revendication 1.

10

11. Electrolyte selon la revendication 10, dans lequel le cation est un cation pyrrolidinium ou pipéridinium.

15

12. Electrolyte selon la revendication 10 ou 11, dans lequel le cation répond à la formule (VIII) suivante :



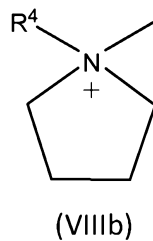
dans laquelle :

-R⁴ est un groupe hydrocarboné acyclique ; et

5

-p est un entier allant de 0 à 2.

13. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications 10 à 12, dans lequel le cation répond à la formule (VIIIb) :



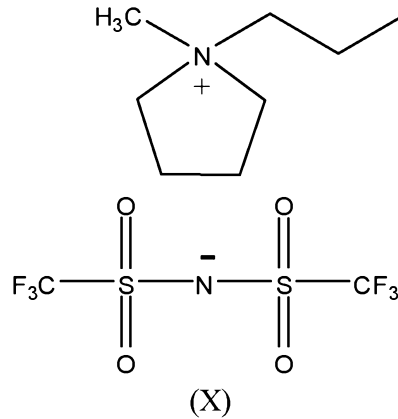
10

dans laquelle R⁴ est tel que défini à la revendication 12.

14. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications 10 à 13, dans lequel l'anion est un anion imidure.

15

15. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications 10 à 14, dans lequel le liquide ionique répond à la formule (X) suivante :



16. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le sel de lithium est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4), le *bis*(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium (connu sous l'abréviation LiTFSI), l'hexafluoroarsénate de lithium (LiAsF_6), le nitrate de lithium (LiNO_3) ou encore le perchlorate de lithium (LiClO_4).

17. Dispositif de stockage électrochimique comprenant au moins une cellule comprenant une électrode positive et une électrode négative séparées l'une de l'autre par un séparateur comprenant, un électrolyte tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 16.

18. Dispositif de stockage électrochimique selon la revendication 17, dans lequel l'une au moins des électrodes est une électrode comprenant, comme matériau actif, du graphite.

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

NEANT

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

US 2015/340738 A1 (NOHMS TECHNOLOGIES INC.) 26 novembre 2015 (2015-11-26)

FR 3 002 086 A1 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET ENERGIES ALTERNATIVES; C.N.R.S.) 15 août 2014 (2014-08-15)

EP 2 549 577 A1 (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.; KANSAI UNIV.) 23 janvier 2013 (2013-01-23)

WO 2010/023185 A1 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE ET ENERGIES ALTERNATIVES; C.N.R.S.) 4 mars 2010 (2010-03-04)

S. SEKI ET AL: "Compatibility of N-Methyl-N-propylpyrrolidinium Cation Room-Temperature Ionic Liquid Electrolytes and Graphite Electrodes", JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C, vol. 112, no. 42, 1 octobre 2008 (2008-10-01), pages 16708-16713, XP007906837, ISSN: 1932-7447, DOI: 10.1021/JP805403E [extrait le 2008-10-01]

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

NEANT