(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
23 mai 2019 (23.05.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/097189 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/13 (2010.01) ***H01M 10/0568*** (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/136* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/40* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2018/052896

(22) Date de dépôt international :
19 novembre 2018 (19.11.2018)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1760903 20 novembre 2017 (20.11.2017) FR

(71) Déposant : **BLUE SOLUTIONS** [FR/FR] ; Odet, 29500 ERGUE-GABERIC (FR).

(72) Inventeurs : **DESCHAMPS, Marc** ; 9 allée Georges Macé, 29000 QUIMPER (FR). **LECUYER, Margaud** ; Kerbernes, 29120 COMBRIT (FR). **BOUCHET, Renaud** ; Résidence du Doyen Gosse, 2 rue Fontaire, 38700 LA TRONCHE (FR). **ROLLAND, Julien** ; 239bis/A23 rue du Jardin des Plantes, 59000 LILLE (FR).

(74) Mandataire : **GOULARD, Sophie** et al. ; IPSILON, Le Centralis, 63 avenue du Général Leclerc, 92340 BOURG-LA-REINE (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA,

(54) Title: USE OF A SALT MIXTURE AS AN ADDITIVE IN A LITHIUM-GEL BATTERY

(54) Titre : UTILISATION D'UN MELANGE DE SELS A TITRE D'ADDITIF DANS UNE BATTERIE AU LITHIUM GELIFIEE

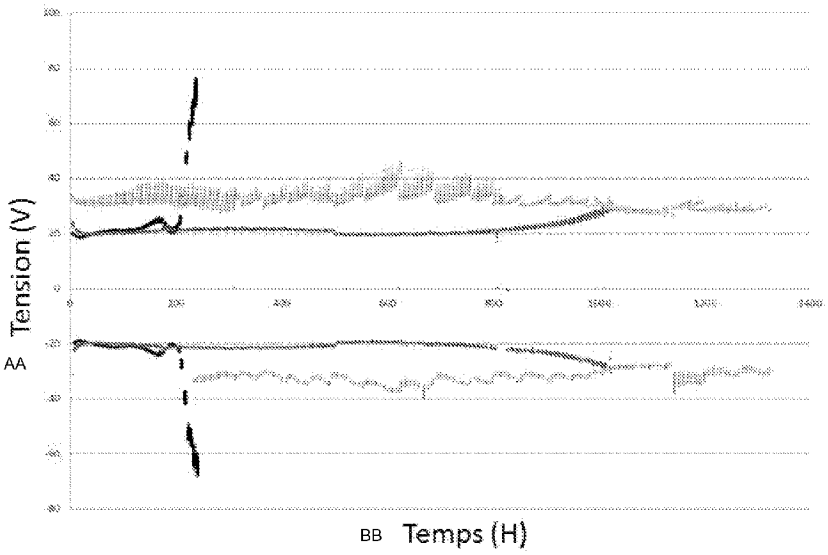


FIG.1

AA Voltage (V)
BB Time (H

(57) **Abstract:** The invention relates to the simultaneous use of a first salt comprising a nitrate anion (NO_3^-) and a second salt comprising an anion other than nitrate, wherein at least one of the first and second salts is a lithium salt, as ionic conductivity promoters in a rechargeable lithium-metal-gel battery. The invention also relates to a lithium-gel battery comprising a mixture of said first salt and said second salt, to a non-aqueous gel electrolyte comprising such a mixture, and to a positive electrode for a lithium battery comprising said mixture.

(57) **Abrégé :** L'invention est relative à l'utilisation simultanée d'un premier sel comprenant un anion nitrate (NO_3-) et

WO 2019/097189 A1

[Suite sur la page suivante]

CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

d'un second sel comprenant un anion différent du nitrate, l'un au moins du premier et du second sel étant un sel de lithium, à titre de promoteurs de conductivité ionique dans une batterie rechargeable gélifiée au lithium métallique. L'invention est également relative à une batterie gélifiée au lithium comprenant un mélange dudit premier sel et dudit second sel, à un électrolyte gélifié non-aqueux comprenant un tel mélange et à une électrode positive pour batterie au lithium comprenant ledit mélange.

UTILISATION D'UN MELANGE DE SELS A TITRE D'ADDITIF DANS UNE BATTERIE AU LITHIUM GELIFIEE

La présente invention se rapporte au domaine technique général des batteries au lithium.

Plus particulièrement, l'invention est relative à l'utilisation d'ions nitrates en tant que co-anions dans une batterie rechargeable gélifiée au lithium métallique ne comprenant pas d'ions polysulfures. En particulier, l'invention est relative à l'utilisation simultanée d'un premier sel comprenant un anion nitrate (NO_3^-) et d'un second sel comprenant un anion différent du nitrate, l'un au moins du premier et du second sel étant un sel de lithium, à titre de promoteurs de conductivité ionique dans une batterie rechargeable gélifiée au lithium métallique. L'invention est également relative à une batterie gélifiée au lithium comprenant un mélange dudit premier sel et dudit second sel, à un électrolyte gélifié non-aqueux comprenant un tel mélange et à une électrode positive pour batterie au lithium comprenant ledit mélange.

Les batteries au lithium sont particulièrement destinées aux véhicules automobiles ainsi qu'au stockage stationnaire de l'énergie électrique.

Parmi les batteries au lithium, les batteries Lithium-métal-polymère (ou LMP) sont des batteries « tout solide » se présentant généralement sous forme d'un assemblage de films minces superposés. Quatre films fonctionnels entrent dans leur composition : i) une électrode négative (anode) en lithium métallique ou en alliage de lithium assurant la fourniture des ions lithium lors de la décharge de la batterie, ii) un électrolyte polymère solide conducteur des ions lithium, iii) une électrode positive (cathode) composée d'un matériau actif d'électrode agissant comme un réceptacle où les ions lithium viennent s'intercaler, et enfin iv) un collecteur de courant en contact avec l'électrode positive permettant d'assurer la connexion électrique.

L'électrolyte polymère solide est généralement composé d'un polymère à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et d'au moins un sel de lithium ; l'électrode positive est habituellement un matériau dont le potentiel de travail est inférieur à 4V vs Li^+/Li tel que par exemple un oxyde de métal (comme par exemple V_2O_5, LiV_3O_8, $LiCoO_2$, $LiNi_yMn_xCo_zO_2$ (avec x+y+z=1), (par exemple les composés 1/3,1/3,1/3, et 0,6, 0,2, 0,2)), $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$ et $LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O_{2...}$) ou un phosphate de type $LiMPO_4$, où M représente un cation métal sélectionné parmi le groupe Fe, Mn, Co, Ni et Ti, ou des combinaisons de ces cations, comme par exemple $LiFePO_4$, et contient également du carbone et un

polymère ; et le collecteur de courant est généralement constitué d'une feuille de métal. La conductivité des ions est assurée par la dissolution du sel de lithium dans le polymère entrant dans la composition de l'électrolyte solide.

Les batteries au lithium, et particulièrement les batteries LMP, présentent un certain nombre d'avantages.

En premier lieu, la densité massique des batteries LMP est de l'ordre de 120 à 180 Wh/kg soit une densité d'énergie au minimum 2,5 fois plus élevée que les batteries au plomb de voiture thermique (30-50 Wh/kg). Les batteries LMP n'ont par ailleurs pas d'effet mémoire et il est donc inutile de les décharger complètement avant de les recharger, comme dans les cas de certaines autres technologies (Ni-Cd). Enfin, avec une tension identique à celles des batteries au Lithium-ion (de l'ordre de 3,4 V), les batteries LMP ne demandent aucun entretien et ont une durée de vie de près de 10 ans, ce qui est intéressant d'un point de vue commercial et ce qui les rend pertinentes pour des applications nécessitant des tractions électriques.

Les batteries LMP présentent néanmoins un inconvénient important. En effet, pour les utiliser, elles doivent être maintenues à une température d'environ 60-80°C, ce qui impose quasiment de les maintenir en charge en laissant le véhicule branché sur le secteur quand il ne roule pas. A défaut, les batteries LMP se vident en quelques jours de par leur maintien en température.

Une des solutions pour surmonter ce problème, est l'utilisation de batteries au lithium comportant, tout comme dans les batteries LMP, une électrode négative constituée d'une feuille de lithium métallique ou d'un alliage de lithium et une électrode positive en un matériau capable d'insérer les ions lithium, mais dans lesquelles l'électrolyte polymère est remplacé par un électrolyte gélifié (batteries lithium-métal-gel). Ces batteries présentent en effet des températures de fonctionnement plus basses que celles de batteries LMP, en particulier de l'ordre de 0 à 60°C. Cependant lors du fonctionnement de ces batteries, il se forme une mousse de lithium à la surface de l'électrode négative. Cette mousse de lithium est due à un électrodépôt de mauvaise qualité sur l'électrode négative, ce qui a pour conséquence d'affecter la durée de vie de telles batteries, en particulier, en raison d'un manque de robustesse de la couche de passivation sur la surface de l'électrode au lithium.

En effet, lors du fonctionnement de la batterie, une couche dite de passivation (connue également sous l'appellation anglophone « *Solid Electrolyte Interface* » ou SEI) se forme sur l'électrode négative. Cette couche de passivation est notamment produite par réduction de l'électrolyte à la

surface de l'électrode négative dès le premier cycle de la batterie, consommant une partie des ions lithium présents dans l'électrolyte. Cette couche de passivation est indispensable au bon fonctionnement de l'électrode négative et sa qualité est déterminante pour ses performances futures et celles de la batterie la comprenant. Elle doit présenter un certain nombre de qualités : i) être suffisamment conductrice des ions lithium, ii) non conductrice des électrons et iii) présenter une bonne résistance mécanique. En effet, lorsque la qualité de la couche de passivation n'est pas suffisante, on observe une perte progressive de capacité et/ou de rendement coulombique de la batterie et une diminution de sa durée de vie.

Diverses solutions ont déjà été proposées pour améliorer la qualité de la couche de passivation dans les batteries au lithium comprenant une électrode négative au lithium métallique, en particulier l'ajout d'additifs, notamment dans la composition de l'électrolyte.

A titre d'exemple, on peut notamment mentionner l'ajout de vinylène carbonate comme décrit par exemple par H. Ota *et al.* (Electrochimica Acta, 2004, 49, 565-572).

Cependant, ces solutions ne sont pas entièrement satisfaisantes, en particulier parce que les sels de lithium habituellement utilisés dans les batteries au lithium restent couteux et que les cyclabilités, même en présence de tels additifs, sont limitées à moins de 100 cycles.

Il est par ailleurs connu d'utiliser du nitrate de lithium comme additif dans l'électrolyte des batteries lithium-soufre. Les batteries lithium-soufre comprennent une électrode négative à base de lithium métallique ou d'un alliage à base de lithium, une électrode positive généralement en carbone poreux et comprenant une matière active d'électrode positive à base de soufre ou d'un composé organique contenant du soufre, lesdites électrodes étant séparées par un séparateur imprégné d'un électrolyte comprenant des ions lithium en solution dans un solvant. Les batteries lithium-soufre sont un des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie les plus prometteurs, de telles batteries pouvant atteindre théoriquement une capacité spécifique et une densité massique d'énergie élevées respectivement de 1675 mAh/g_{soufre} et de 2600 Wh/kg_{soufre}. L'intérêt pour les batteries lithium-soufre est cependant tempéré par un certain nombre de problèmes parmi lesquels figure le problème de la navette redox (connu également sous l'appellation anglophone « *redox shuttle* ») due à la présence notamment d'ions polysulfures générés par réduction du soufre au sein de l'électrode positive. Les ions polysulfures formés

à l'électrode positive sont solubles dans la majorité des électrolytes liquides. Ceux-ci migrent donc vers l'électrode négative où ils sont à nouveau réduits. Ce phénomène ralentit considérablement la charge de ce type de batteries en consommant une partie du courant pour alimenter la navette redox. Pour lutter contre ce phénomène, il a déjà été proposé, notamment par Li W. *et al.* (Nature Communications, DOI : 10, 1038/ncomms8436, 2015, p : 1-8), d'ajouter de petites quantités (de l'ordre de 0,15 M ou 0,75M environ) de nitrate de lithium à titre d'additif dans l'électrolyte de batteries lithium-soufre contenant un sel de lithium et des ions polysulfures afin de générer un effet synergique entre lesdits ions polysulfures et le nitrate de lithium pour former une couche de passivation stable, censée réduire le phénomène de navette redox. Cette solution n'est cependant pas transposable aux batteries ne comportant pas d'électrode positive à base de soufre et donc pas d'ions polysulfures dans l'électrolyte.

Les inventeurs se sont donc donné pour but de proposer une solution qui permette de remédier aux problèmes rencontrés dans les batteries au lithium gélifiées. En particulier, les inventeurs se sont fixé pour but de proposer une solution qui permette d'améliorer la durée de vie des batteries au lithium gélifiées.

De façon tout à fait contre intuitive, les inventeurs ont découvert que l'utilisation à titre d'additif dans une batterie rechargeable gélifiée au lithium métallique ne comprenant pas d'ions polysulfures, d'un mélange comprenant au moins deux sels, mélange dans lequel un premier sel comprend un anion nitrate (NO_3^-) et un second sel comprend un anion différent du nitrate, l'un au moins du premier et du second sel étant un sel de lithium, et ce dans des proportions particulières, permet d'améliorer la qualité de la couche de passivation, notamment par l'amélioration de la qualité du dépôt de lithium sur l'électrode négative, et ainsi la durée de vie de ladite batterie.

La présente invention a donc pour premier objet l'utilisation simultanée :

i) d'un premier sel S1 de formule $M_\alpha(NO_3)_\beta$ en un nombre de moles n1, et

ii) d'un second sel S2 de formule $M'_\gamma A_\delta$ en un nombre de moles n2,

pour lesquels :

- M et M' sont des cations organiques ou inorganiques, étant entendu que l'un au moins de M et M' est un cation lithium, et

- A est un anion,

- α, β, γ et δ sont tels que l'électroneutralité des composés de formules $M_\alpha(NO_3)_\beta$ et $M'_\gamma A_\delta$ est respectée,

étant entendu que :

- le rapport molaire des sels S1 et S2 ($RM_{S1/S2}$), défini par l'équation (1) suivante $\frac{\beta.n_1}{\delta.n_2}$ (1), est supérieur à 1,5,

à titre de promoteurs de conductivité ionique dans une batterie rechargeable gélifiée au lithium métallique comprenant au moins une électrode positive, au moins un électrolyte non aqueux et au moins une électrode négative à base de lithium métallique ou d'un alliage de lithium, ladite électrode positive et ledit électrolyte étant l'un et/ou l'autre gélifié(s) et formant un complexe {électrolyte + électrode positive}, et ladite batterie étant exempte d'ions polysulfures.

La présence des sels S1 et S2 tels que définis ci-dessus dans ladite batterie permet, de façon avantageuse, d'en améliorer la durée de vie.

Au sens de la présente invention, on entend par complexe {électrolyte + électrode positive}, l'ensemble des éléments constituant l'électrolyte et l'électrode positive.

Selon cette utilisation, les sels S1 et S2 peuvent être présents, avant le premier cycle de charge/décharge de ladite batterie, indifféremment dans l'électrolyte et/ou dans l'électrode positive, sous réserve que le rapport molaire $RM_{S1/S2}$ défini ci-dessus soit respecté.

Ainsi, les variantes suivantes constituent des formes de réalisation de ladite utilisation :

1) l'électrolyte contient au moins un sel S1 et au moins un sel S2 et l'électrode positive ne contient ni sel S1 ni sel S2, ou

2) l'électrolyte ne contient ni sel S1 ni sel S2 et l'électrode positive contient au moins un sel S1 et au moins un sel S2, ou

3) l'électrolyte contient uniquement un sel S1 et l'électrode positive contient uniquement un sel S2, ou

4) l'électrolyte contient uniquement un sel S2 et l'électrode positive contient uniquement un sel S1, ou

5) l'électrolyte et l'électrode positive contiennent chacun au moins un sel S1 et au moins un sel S2, les rapports molaires des sels S1 et S2 au sein de l'électrolyte ($RM_{S1/S2\ Electrolyte}$) et au sein de l'électrode positive ($RM_{S1/S2\ Elect.\ Positive}$)

pouvant être identiques ou différents entre eux sous réserve que le rapport molaire $RM_{S1/S2}$ au sein de la batterie et tel que défini ci-dessus soit respecté, c'est-à-dire soit supérieur à 1,5, ou

6) l'électrolyte contient uniquement l'un des sels S1 et S2 et l'électrode positive contient au moins un sel S1 et au moins un sel S2, ou

7) l'électrolyte contient au moins un sel S1 et au moins un sel S2 et l'électrode positive contient uniquement l'un des sels S1 et S2.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le rapport molaire $RM_{S1/S2}$ est supérieur ou égal à 10, et encore plus préférentiellement il varie de 10 à 30.

La quantité totale en sels S1 et S2 présents au sein de ladite batterie peut également être définie en % massique. Dans ce cas, la quantité totale en sels S1 et S2 est exprimée par rapport à la masse totale du complexe comprenant l'électrolyte et l'électrode positive (complexe {électrolyte +électrode positive}) et non par rapport à la masse totale de ladite batterie.

Ainsi, selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la masse totale en sels S1 et S2 au sein de ladite batterie varie de 0,5 à 30 % en masse, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 15 % en masse, par rapport à la masse totale dudit complexe {électrolyte +électrode positive}.

Les cations M et M' des sels S1 et S2 peuvent notamment être choisis parmi les métaux alcalins, en particulier parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium et le francium. Bien entendu, et comme indiqué précédemment, au moins un des cations M et M' est un cation lithium.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, M et M' sont tous deux des cations lithium.

Ainsi, selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le sel S1 est le nitrate de lithium ($LiNO_3$).

L'anion A peut notamment être choisi parmi les anions triflate, perchlorate, perfluorate, hexafluorophosphate (PF_6^-), bis(trifluorométhanesulfonyl)imide ($TFSI^-$), bis(fluorosulfonyl)imide (FSI^-), bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imide ($BETI^-$), tetrafluoroborate (BF_4^-), et bis(oxalato)borate.

Parmi les sels S2, on peut en particulier citer le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) et le

bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI), ces deux sels S2 étant particulièrement préférés selon l'invention.

Selon une forme de réalisation particulièrement préférée de l'invention, le mélange comprend du nitrate de lithium à titre de sel S1 et du LiTFSI ou du LiFSI à titre de sel S2.

Ainsi que détaillé ci-dessus pour le premier objet de l'invention, selon la variante 1) de réalisation de l'utilisation, l'électrolyte comprend au moins un sel S1 et au moins un sel S2.

L'invention a donc également pour deuxième objet un électrolyte non aqueux gélifié pour batterie au lithium gélifiée, ledit électrolyte étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins un solvant, au moins un polymère gélifiant et au moins un mélange :

i) d'un premier sel S1 de formule $M_\alpha(NO_3)_\beta$ en une concentration molaire C1 et un nombre de moles n1, et

ii) d'un second sel S2 de formule $M'_\gamma A_\delta$ en une concentration molaire C2 et un nombre de moles n2, pour lesquels :

- M et M' sont des cations organiques ou inorganiques, étant entendu que l'un au moins de M et M' est un cation lithium, et

- A est un anion,

- α, β, γ et δ sont tels que l'électroneutralité des composés de formules $M_\alpha(NO_3)_\beta$ et $M'_\gamma A_\delta$ est respectée,

- la concentration molaire totale [C1 + C2] en sels S1 et S2 varie de 0,5 à 10 mol/L, et

- le rapport molaire des sels S1 et S2 ($RM_{S1/S2}$), défini par l'équation (1) suivante $\frac{\beta.n_1}{\delta.n_2}$ (1), est supérieur à 1,5.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la concentration molaire C1 en sel S1 dans ledit électrolyte est supérieure ou égale à 1 mol/L, et encore plus préférentiellement ladite concentration molaire C1 varie de 1,5 à 5 mol/L.

Le ou les solvants de l'électrolyte non aqueux gélifié peuvent être choisis parmi les éthers linéaires ou cycliques, les carbonates, les solvants soufrés tels que la sulfolane et le diméthylsulfoxyde, les esters linéaires ou cycliques (lactones), les nitriles, etc…

Parmi de tels solvants, on peut en particulier mentionner le diméthyléther, les diméthyléther de polyéthylène glycols (ou PEGDME) tels que le diméthyléther de tetraéthylèneglycol (TEGDME), le dioxolane, l'éthylènecarbonate (EC), le propylènecarbonate (PC), le diméthylcarbonate (DMC), le diéthylcarbonate (DEC), le méthyl-isopropyl carbonate (MiPC), l'acétate d'éthyle, l'éthylbutyrate (EB), et leurs mélanges.

De préférence, le ou les solvants représentent de 20 à 89,5 % en masse, en encore plus préférentiellement de 35 à 75 % en masse, par rapport à la masse totale de l'électrolyte non aqueux gélifié.

Le ou les polymères gélifiants de l'électrolyte non aqueux gélifié peuvent être choisis parmi les polyoléfines telles que les homopolymères ou les copolymères d'éthylène et de propylène, ou un mélange d'au moins deux de ces polymères ; les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène (e.g. POE, copolymère du POE), d'oxyde de méthylène, d'oxyde de propylène, d'épichlorhydrine ou d'allylglycidyléther, et leurs mélanges ; les polymères halogénés tels que les homopolymères et les copolymères de chlorure de vinyle, de fluorure de vinylidène (PVdF), de chlorure de vinylidène, de tetrafluorure d'éthylène, ou de chlorotrifluoroéthylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et d'hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP) et leurs mélanges ; les homopolymères et les copolymères de styrène et leurs mélanges ; les polymères vinyliques ; les polymères non conducteurs électroniques de type anionique tels que le poly(styrène sulfonate), le poly(acide acrylique), le poly(glutamate), l'alginate, la pectine, la carraghénane et leurs mélanges ; les polyacrylates ; l'acétate de cellulose ; les polyamides ; les polyesters ; le polyuréthane ; le polyalcool vinylique ; et l'un de leurs mélanges.

Selon l'invention, le ou les polymères représentent de préférence de 10 à 60 % en masse, et encore plus préférentiellement de 15 à 50 % en masse, par rapport à la masse totale de la solution électrolytique non aqueuse gélifiée.

Comme indiqué précédemment, et selon la variante 2), l'électrode positive peut contenir au moins un sel S1 et au moins un sel S2, le mélange des sels S1 et S2 étant donc un ingrédient du matériau constituant l'électrode positive de la batterie avant son premier cycle de charge/décharge.

L'invention a donc pour troisième objet, une électrode composite positive gélifiée pour batterie gélifiée au lithium, ladite électrode composite étant caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une matière active d'électrode positive capable d'insérer des ions lithium de manière réversible, au moins un

liant polymère, au moins un solvant, au moins un polymère gélifiant et au moins un mélange :

i) d'un premier sel S1 de formule $M_\alpha(NO_3)_\beta$ en une concentration molaire C1 et un nombre de moles n1, et

ii) d'un second sel S2 de formule $M'_\gamma A_\delta$ en une concentration molaire C2 et un nombre de moles n2, pour lesquels :

- M et M' sont des cations organiques ou inorganiques, étant entendu que l'un au moins de M et M' est un cation lithium, et

- A est un anion,

- α, β, γ et δ sont tels que l'électroneutralité des composés de formules $M_\alpha(NO_3)_\beta$ et $M'_\gamma A_\delta$ est respectée,

ledit mélange étant tel que :

- la concentration molaire totale [C1 + C2] en sels S1 et S2 varie de 0,5 à 10 mol/L, et

- le rapport molaire des sels S1 et S2 ($RM_{S1/S2}$), défini par l'équation (1) suivante $\frac{\beta.n_1}{\delta.n_2}$ (1), est supérieur à 1,5.

Le ou les solvants ainsi que le ou les polymères gélifiants sont tels que définis selon le deuxième objet de l'invention.

Selon le troisième objet de l'invention le mélange des sels S1 et S2 représente de préférence de 0,5 à 10% en masse, et encore plus préférentiellement de 2 à 6 % en masse, par rapport à la masse totale de ladite électrode positive.

La matière active d'électrode positive peut notamment être choisie parmi les phosphates de fer lithiés, les oxydes de vanadium VO_x ($2 \leq x \leq 2,5$), LiV_3O_8, $Li_yNi_{1-x}Co_xO_2$ ($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$), $LiNi_yMn_xCo_zO_2$ ((avec x+y+z=1), tels que par exemple les composés dans lesquels x=1/3, y=1/3 et z=1/3, ou x=0,6, y=0,2 et z=0,2), les spinelles de manganèse $Li_yMn_{1-x}M_xO_4$ (M = Cr, Al, V, Ni, $0 \leq x \leq 0,5$; $0 \leq y \leq 1$), utilisés seuls ou en mélanges.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la matière active du matériau d'électrode positive est choisie parmi les phosphates de fer lithiés, tels qu'en particulier le $LiFePO_4$.

La matière active d'électrode représente de préférence de 55 à 90 % en masse, et encore plus préférentiellement de 70 à 90 % en masse environ, par rapport à la masse totale du matériau d'électrode positive.

Le liant polymère peut être choisi parmi le PVdF, un copolymère du PVdF, le polyoxyéthylène (POE), un copolymère du POE, un polymère conducteur de type cationique, les polyoléfines telles qu'en particulier le polyéthylène, les copolymères de polyoléfines tels qu'en particulier les copolymères de polyéthylène, le polyuréthane, les polyamides, l'acétate de cellulose, les polyesters, le polyalcool vinylique et l'un de leurs mélanges.

Le liant polymère représente de préférence de 2 à 20% en masse environ, et encore plus préférentiellement de 3 à 15 % en masse, par rapport à la masse totale du matériau d'électrode positive.

L'électrode composite positive peut en outre renfermer au moins un additif de conduction électronique. Dans ce cas, un tel additif peut notamment être choisi parmi les charges carbonées telles que le noir de carbone, le graphite, les fibres et nanofibres de carbone, les nanotubes de carbone et le graphène ; les particules d'au moins un métal conducteur tel que l'aluminium, le platine, le fer, le cobalt et le nickel ; et l'un de leurs mélanges.

L'additif de conduction électronique représente de préférence de 0 à 10 % en masse, et encore plus préférentiellement de 0 à 3 % en masse, par rapport à la masse totale du matériau d'électrode positive.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, l'électrode positive est déposée sur un collecteur de courant. Le collecteur de l'électrode positive est alors de préférence en aluminium, éventuellement revêtu d'une couche carbonée.

Enfin, l'invention a pour quatrième objet une batterie gélifiée au lithium comprenant une électrode positive, une électrode négative à base de lithium métallique ou d'un alliage de lithium, un électrolyte disposé entre ladite électrode positive et ladite électrode négative, ladite batterie étant caractérisée en ce que :

elle est exempte d'ions polysulfures, et

elle comprend :

i) un premier sel S1 de formule $M_\alpha(NO_3)_\beta$ en un nombre de moles n1, et

ii) un second sel S2 de formule $M'_\gamma A_\delta$ en un nombre de moles n2,

pour lesquels :

- M et M' sont des cations organiques ou inorganiques, étant entendu que l'un au moins de M et M' est un cation lithium, et

- A est un anion,

- α, β, γ et δ sont tels que l'électroneutralité des composés de formules $M_\alpha(NO_3)_\beta$ et $M'_\gamma A_\delta$ est respectée,

- le rapport molaire des sels S1 et S2 ($RM_{S1/S2}$), défini par l'équation (1) suivante $\frac{\beta.n_1}{\delta.n_2}$ (1), est supérieur à 1,5,

lesdits sels S1 et S2, indépendamment l'un de l'autre, étant indifféremment présents, avant le premier cycle de charge/décharge de ladite batterie, au sein de l'électrolyte et/ou au sein de l'électrode positive,

ladite électrode positive et ledit électrolyte étant l'un et/ou l'autre gélifié(s).

Ainsi, selon l'invention, les sels S1 et S2 sont introduits avant la première charge de la batterie, soit sous forme d'un mélange dans l'électrolyte et/ou dans l'électrode positive, soit chacun des sels est introduit séparément dans l'électrolyte ou l'électrode positive de la batterie.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, la quantité totale de mélange des sels S1 et S2 dans l'ensemble des éléments constituant le complexe {électrolyte + électrode positive}, varie de 0,5 à 30 % en masse, et encore plus préférentiellement de 0,5 à 15 % en masse, par rapport à la masse totale de ladite batterie.

Dans la batterie au lithium selon la présente invention, l'épaisseur des différents éléments de la batterie est en général de l'ordre de 1 à une centaine de micromètres.

La présente invention est illustrée par les exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

EXEMPLES

L'avantage d'utiliser un mélange des sels S1 et S2 tel que défini selon la présente invention dans la composition de l'électrolyte et/ou de l'électrode positive peut être mesuré par caractérisation de l'électrodépôt du lithium dans une cellule symétrique lithium/électrolyte/lithium et par suivi du cyclage de cellules complètes.

Exemple 1 : Mise en évidence de l'effet du mélange des sels S1 et S2 sur la qualité de l'électrodépôt de lithium

La qualité de l'électrodépôt de lithium a pu être évaluée par cyclage en cellules symétriques lithium/électrolyte/lithium. Ces essais ont permis de caractériser la stabilité d'électrolytes non-aqueux gélifiés conformes à l'invention comparativement à un électrolyte non-aqueux gélifié ne faisant pas partie de la présente invention.

Les évaluations ont été réalisées avec du lithium métallique ; la solution électrolytique seule a été évaluée par imprégnation d'un séparateur en polyoléfine vendu sous la dénomination commerciale BPF Bolloré Porous Film par la société Bolloré.

Des solutions électrolytiques ont été préparées en utilisant du LiTFSI à titre de sel S2 (vendu par la société 3M), du $LiNO_3$ à titre de sel S1 (vendu par la société Alfa Aesar) et du diméthyléther de polyéthylène glycol (PEGDME 250 g/mol vendu par la société Sigma Aldrich). Les solutions électrolytiques ont été préparées par dissolution des sels de lithium dans le PEGDME, sous agitation magnétique à température ambiante.

Trois solutions électrolytiques A, B et C ayant la composition indiquée dans le tableau 1 ci-dessous ont été évaluées :

TABLEAU 1

Solutions	**A (*)**	**B**	**C**
PEGDME (% en masse)	88,00	55,00	69,00
$LiNO_3$ (% en masse)	3,60	13,50	24,80
LiTFSI (% en masse)	8,40	31,50	6,20
Concentration totale en sels (en mol/L)	0,9	4,2	4,8
Rapport molaire $[NO_3^-]/[TFSI^-]$	1,8	1,8	16,7
Concentration en NO_3^- (en mol/L)	0,6	2,7	4,5

(*) solutions électrolytique comparative, ne faisant pas partie de l'invention.

Seules les solutions B et C sont conformes à la présente invention. En particulier, la solution A comparative présente le même rapport molaire $[NO_3^-]/[TFSI^-]$ que la solution B conforme à l'invention, mais une teneur en sels totale inférieure à 1 mol/L.

Trois cellules complètes ont ensuite été préparées, chacune utilisant une des solutions électrolytiques A, B ou C telles que préparées ci-dessus.

Le séparateur a été trempé dans la solution électrolytique, l'excès de solution étant ôté avec du papier absorbant puis intercalé entre deux feuilles de lithium métallique, chacune ayant une épaisseur de 50 µm. On a ainsi obtenu trois cellules, respectivement dénommées cellules A, B et C.

Les cellules ont été testées en cyclage galvanostatique (courant constant) à 40°C, à 300 µA/cm² pendant 4 heures, puis inversion du sens du courant pendant 4 heures.

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure 1 annexée sur laquelle l'évolution de la tension (en V) est fonction du temps en heure. Sur cette figure, la courbe en trait noir correspond à la cellule **A** comprenant la solution électrolytique **A** (cellule non conforme à l'invention), la courbe en trait gris foncé correspond à la cellule **B** comprenant la solution électrolytique **B** et la courbe en trait gris clair correspond à la cellule **C** comprenant la solution électrolytique **C**.

Ces résultats montrent la bonne stabilité de la polarisation en cyclage des cellules B et C conformes à l'invention alors que la cellule A ne faisant pas partie de l'invention présente une très mauvaise stabilité. Ces résultats montrent également que plus la concentration molaire en $NO3^-$ est élevée, plus la polarisation est stable cycles après cycles.

Exemple 2 : Préparation d'une batterie au lithium gélifiée conforme à la présente invention

On a préparé une cellule complète ayant la constitution suivante :

Electrolyte gélifié (selon le deuxième objet de l'invention) :

- 20 g soit 40 % en masse d'une solution comprenant 13,75% en masse de $LiNO_3$ (soit 2,45 mol/L) (Alfa Aesar) et 13,75 % en masse de LiTFSI (soit 0,59 mol/L) (société 3M) dans du diméthyléther de polyéthylène glycol (PEGDME 250 g/mol vendu par la société Aldrich) ;

- 20 g soit 40 % en masse de PVdF Solef 21510 (Solvay) ;

- 10 g soit 20 % en masse de polyoxyéthylène (POE 1L vendu par la société Sumitomo Seika).

Les différents constituants de l'électrolyte gélifié ont été mélangés dans un mélangeur vendu sous la dénomination commerciale Plastograph® par la

société Brabender® à une température de 110°C. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été laminé à 110°C sous la forme d'un film d'électrolyte gélifié ayant une épaisseur d'environ 20 µm.

L'électrolyte gélifié ainsi préparé présentait les caractéristiques résumées dans le tableau 2 ci-après :

TABLEAU 2

Constituants	
PEGDME (% en masse)	29,00
$LiNO_3$ (% en masse)	5,5
LiTFSI (% en masse)	5,5
Concentration totale en sels (en mol/L)	3,04
Rapport molaire $[NO_3^-]/[TFSI^-]$	4,16
Concentration en NO_3^- (en mol/L)	2,45

Electrode positive gélifiée (Electrode positive gélifiée comprenant un mélange de $LiNO_3$ et de LiTFSI selon le troisième objet de l'invention) :

- 74 % en masse de $LiFePO_4$ vendu sous la dénomination commerciale LFP P600A par la société Pulead ;

- 16 % en masse d'une solution électrolytique comprenant 13,75 % en masse (soit 2,45 mol/L) de $LiNO_3$ (Alfa Aesar) et 13,75 % en masse (soit 0,49 mol/L) de LiTFSI (société 3M) dans du diméthyléther de polyéthylène glycol (PEGDME 250 g/mol vendu par la société Aldrich) ;

- 8 % en masse de polyoxyde d'éthylène (POE 1L vendu par la société Sumitomo) ;

- 2 % en masse de noir de carbone vendu sous la dénomination commerciale Ketjenblack® EC600JD par la société Akzo Nobel.

Les différents constituants de l'électrode positive ont été mélangés dans un mélangeur vendu sous la dénomination commerciale Plastograph® par la société Brabender® à une température de 110°C. Le mélange ainsi obtenu a ensuite été laminé à 80°C sous la forme d'un film d'électrode positive gélifiée ayant une épaisseur d'environ 30 µm.

Assemblage des cellules :

Un feuillard de lithium métallique d'une épaisseur de 50 µm a été utilisé comme électrode négative.

Un collecteur de courant en aluminium comportant un revêtement carboné (Armor) a été utilisé comme collecteur de courant pour l'électrode positive. Les différentes couches Lithium/électrolyte gélifié/électrode positive gélifiée/collecteur ont été laminées sous 5 bars de pression à une température de 80°C pour fabriquer la batterie. Le laminage a été réalisé sous atmosphère contrôlée (point de rosée - 40°C).

Les cellules ainsi préparées ont ensuite été emprisonnées dans un emballage étanche thermoscellable pour les protéger de l'humidité.

La batterie ainsi préparée a été testée en cyclage galvanostatique (courant constant) à 40°C. Le premier cycle a été effectué à C/10 (charge en 10 heures) et D/10 (décharge en 10 heures) et les cycles suivants à C/4 (charge en 4 heures) et D/2 (décharge en 2 heures).

Le profil de tension (en V) en fonction de la capacité de décharge de la batterie (en mA.h/g) est reporté sur la figure 2 annexée. Sur cette figure la courbe en trait continu correspond au cycle 1 (C/10 ; D/10) et la courbe en trait pointillé correspond au cycle 2 (C/4 ; D/2).

L'évolution de la capacité de décharge de la batterie (en mAh/g) et du rendement coulombique (en %) en fonction du nombre de cycles est reportée sur la figure 3 annexée. Sur cette figure, la courbe avec les ronds pleins et le trait plein correspond à la capacité de décharge et la courbe avec les ronds vides et le trait discontinu correspond au rendement coulombique.

Il ressort de ces résultats que le profil de tension montre une polarisation faible en cyclage traduisant de bonnes cinétiques au sein de la batterie. Par ailleurs, la capacité et le rendement sont stables ce qui traduit une bonne réversibilité du processus électrochimique.

REVENDICATIONS

1. Utilisation simultanée :

i) d'un premier sel S1 de formule $M_\alpha(NO_3)_\beta$ en un nombre de moles n1,

ii) d'un second sel S2 de formule $M'_\gamma A_\delta$ en un nombre de moles n2,

pour lesquels :

- M et M' sont des cations organiques ou inorganiques, étant entendu que l'un au moins de M et M' est un cation lithium, et

- A est un anion,

- α, β, γ et δ sont tels que l'électroneutralité des composés de formules $M_\alpha(NO_3)_\beta$ et $M'_\gamma A_\delta$ est respectée,

étant entendu que :

- le rapport molaire des sels S1 et S2 ($RM_{S1/S2}$), défini par l'équation (1) suivante $\frac{\beta.n_1}{\delta.n_2}$ (1), est supérieur à 1,5,

à titre de promoteurs de conductivité ionique dans une batterie rechargeable gélifiée au lithium métallique comprenant au moins une électrode positive, au moins un électrolyte non aqueux et au moins une électrode négative à base de lithium métallique ou d'un alliage de lithium, ladite électrode positive et ledit électrolyte étant l'un et/ou l'autre gélifié(s) et formant un complexe {électrolyte + électrode positive}, et ladite batterie étant exempte d'ions polysulfures.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que :

1) l'électrolyte contient au moins un sel S1 et au moins un sel S2 et l'électrode positive ne contient ni sel S1 ni sel S2, ou

2) l'électrolyte ne contient ni sel S1 ni sel S2 et l'électrode positive contient au moins un sel S1 et au moins un sel S2, ou

3) l'électrolyte contient uniquement un sel S1 et l'électrode positive contient uniquement un sel S2, ou

4) l'électrolyte contient uniquement un sel S2 et l'électrode positive contient uniquement un sel S1, ou

5) l'électrolyte et l'électrode positive contiennent chacun au moins un sel S1 et au moins un sel S2, les rapports molaires des sels S1 et S2 au sein de l'électrolyte ($RM_{S1/S2\ Electrolyte}$) et au sein de l'électrode positive ($RM_{S1/S2\ Elect.\ Positive}$)

pouvant être identiques ou différents entre eux sous réserve que le rapport molaire $RM_{S1/S2}$ au sein de la batterie soit supérieur à 1,5, ou

6) l'électrolyte contient uniquement l'un des sels S1 et S2 et l'électrode positive contient au moins un sel S1 et au moins un sel S2, ou

7) l'électrolyte contient au moins un sel S1 et au moins un sel S2 et l'électrode positive contient uniquement l'un des sels S1 et S2.

3. Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le rapport molaire $RM_{S1/S2}$ est supérieur ou égal à 10.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que la teneur totale en sels S1 et S2 varie de 0,5% à 30% en masse, par rapport à la masse dudit complexe {électrolyte + électrode positive}.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que les cations M et M' des sels S1 et S2 sont choisis parmi les métaux alcalins.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée en ce que les métaux alcalins sont choisis parmi le lithium, le sodium, le potassium, le rubidium, le césium et le francium.

7. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que M et M' sont tous deux des cations lithium.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le sel S1 est le nitrate de lithium.

9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que l'anion A est choisi parmi les anions triflate, perchlorate, perfluorate, bis(trifluorométhanesulfonyl)imide, bis(fluorosulfonyl)imide, bis(pentafluoroéthylsulfonyl)imide, tetrafluoroborate et bis(oxalato)borate.

10. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que le sel S2 est choisi parmi le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium et le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium.

11. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le mélange comprend du nitrate de lithium à titre de sel S1 et du bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de lithium ou du bis(fluorosulfonyl)imide de lithium à titre de sel S2.

12. Electrolyte non aqueux gélifié pour batterie au lithium gélifiée, ledit électrolyte étant caractérisé en ce qu'il comprend au moins un solvant, au moins un polymère gélifiant et au moins un mélange :

i) d'un premier sel S1 de formule $M_\alpha(NO_3)_\beta$ en une concentration molaire C1 et un nombre de moles n1, et

ii) d'un second sel S2 de formule $M'_\gamma A_\delta$ en une concentration molaire C2 et un nombre de moles n2, pour lesquels :

- M et M' sont des cations organiques ou inorganiques, étant entendu que l'un au moins de M et M' est un cation lithium, et

- A est un anion,

- α, β, γ et δ sont tels que l'électroneutralité des composés de formules $M_\alpha(NO_3)_\beta$ et $M'_\gamma A_\delta$ est respectée,

- la concentration molaire totale [C1 + C2] en sels S1 et S2 varie de 0,5 à 10 mol/L, et

- le rapport molaire des sels S1 et S2 ($RM_{S1/S2}$), défini par l'équation (1) suivante $\frac{\beta.n_1}{\delta.n_2}$ (1), est supérieur à 1,5.

13. Electrolyte selon la revendication 12, caractérisé en ce que la concentration molaire C1 en sel S1 dans ledit électrolyte est supérieure ou égale à 1 mol/L.

14. Electrolyte selon la revendication 12 ou 13, caractérisé en ce que le ou les solvants sont choisis parmi les éthers linéaires ou cycliques, les carbonates, les solvants soufrés, les esters linéaires ou cycliques et les nitriles.

15. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce que le ou les polymères gélifiants sont choisis parmi les polyoléfines ; les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène et leurs mélanges ; les polymères halogénés ; les homopolymères et les copolymères de styrène et leurs mélanges ; les polymères vinyliques ; les polymères non conducteurs électroniques de type anionique ; les polyacrylates ; l'acétate de cellulose ; les polyamides ; les polyesters ; le polyuréthane ; le polyalcool vinylique ; et l'un de leurs mélanges.

16. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que le ou les polymères gélifiants représentent de 10 à 60 % en masse par rapport à la masse totale de ladite solution électrolytique.

17. Electrode composite positive gélifiée pour batterie gélifiée au lithium, ladite électrode composite étant caractérisée en ce qu'elle comprend au moins une matière active d'électrode positive capable d'insérer des ions lithium de manière réversible, au moins un liant polymère, au moins un solvant, au moins un polymère gélifiant et au moins un mélange :

i) d'un premier sel S1 de formule $M_\alpha(NO_3)_\beta$ en une concentration molaire C1 et un nombre de moles n1 et, et

ii) d'un second sel S2 de formule $M'_\gamma A_\delta$ en une concentration molaire C2 et un nombre de moles n2 et, pour lesquels :

- M et M' sont des cations organiques ou inorganiques, étant entendu que l'un au moins de M et M' est un cation lithium, et

- A est un anion,

- α, β, γ et δ sont tels que l'électroneutralité des composés de formules $M_\alpha(NO_3)_\beta$ et $M'_\gamma A_\delta$ est respectée,

ledit mélange étant tel que :

- la concentration molaire totale [C1 + C2] en sels S1 et S2 varie de 0,5 à 10 mol/L, et

- le rapport molaire des sels S1 et S2 ($RM_{S1/S2}$), défini par l'équation (1) suivante $\frac{\beta.n_1}{\delta.n_2}$ (1), est supérieur à 1,5.

18. Electrode selon la revendication 17, caractérisée en ce que le mélange des sels S1 et S2 représente de 0,5 à 10 % en masse, par rapport à la masse totale de ladite électrode positive.

19. Electrode selon la revendication 17 ou 18, caractérisée en ce que la matière active d'électrode positive représente de 55 à 90 % en masse par rapport à la masse totale du matériau d'électrode positive.

20. Electrode selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, caractérisée en ce qu'elle est déposée sur un collecteur de courant.

21. Electrode selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisée en ce que la matière active d'électrode positive est choisie parmi les phosphates de fer lithiés.

22. Batterie gélifiée au lithium comprenant une électrode positive, une électrode négative à base de lithium métallique ou d'un alliage de lithium, un

électrolyte disposé entre ladite électrode positive et ladite électrode négative, ladite batterie étant caractérisée en ce que :

elle est exempte d'ions polysulfures, et

elle comprend :

i) un premier sel S1 de formule $M_\alpha(NO_3)_\beta$ en un nombre de moles n1, et

ii) un second sel S2 de formule $M'_\gamma A_\delta$ en un nombre de moles n2,

pour lesquels :

- M et M' sont des cations organiques ou inorganiques, étant entendu que l'un au moins de M et M' est un cation lithium, et

- A est un anion,

- α, β, γ et δ sont tels que l'électroneutralité des composés de formules $M_\alpha(NO_3)_\beta$ et $M'_\gamma A_\delta$ est respectée,

- le rapport molaire des sels S1 et S2 ($RM_{S1/S2}$), défini par l'équation (1) suivante $\frac{\beta.n_1}{\delta.n_2}$ (1), est supérieur à 1,5,

lesdits sels S1 et S2, indépendamment l'un de l'autre, étant indifféremment présents, avant le premier cycle de charge/décharge de ladite batterie, au sein de l'électrolyte et/ou au sein de l'électrode positive,

ladite électrode positive et ledit électrolyte étant l'un et/ou l'autre gélifié(s).

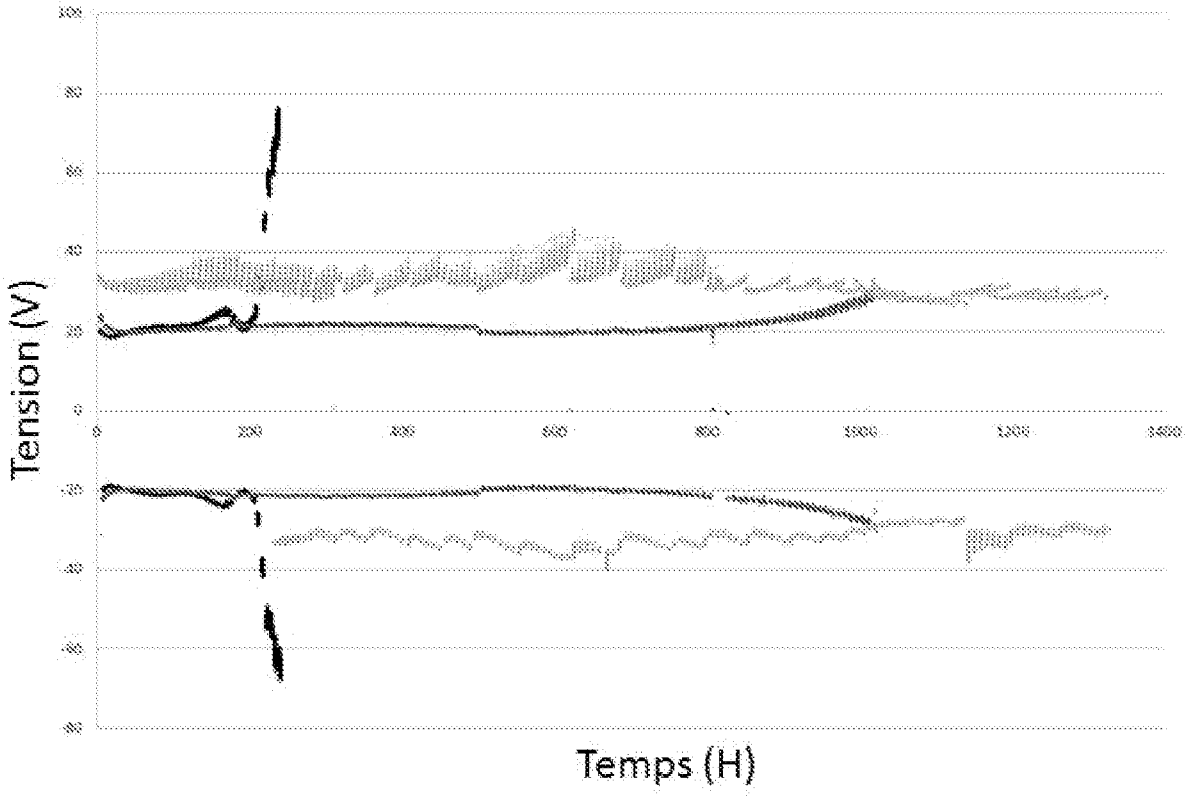

Tension (V)
Temps (H)

FIG.1

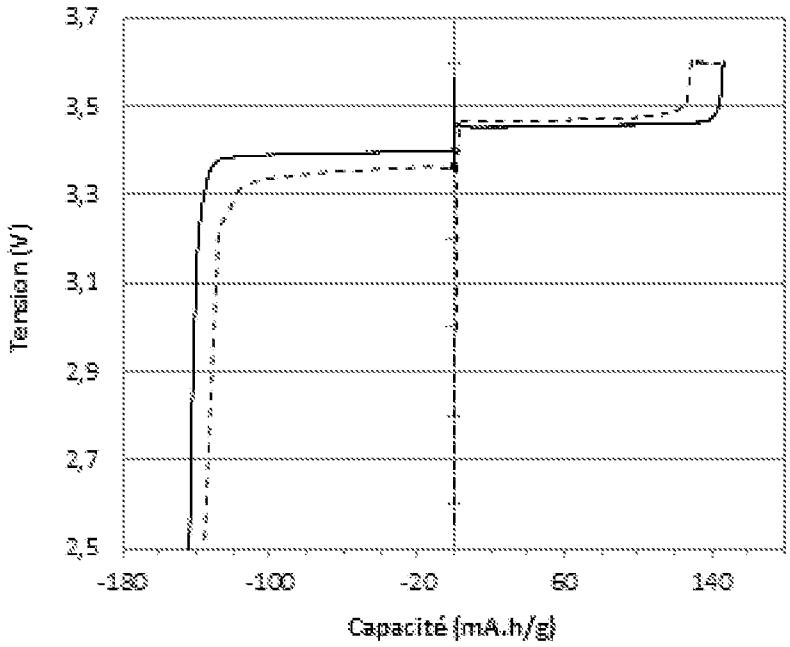

3,7
3,5
3,3
3,1
2,9
2,7
2,5
Tension (V)
-180
-100
-20
60
140
Capacité (mA.h/g)

FIG.2

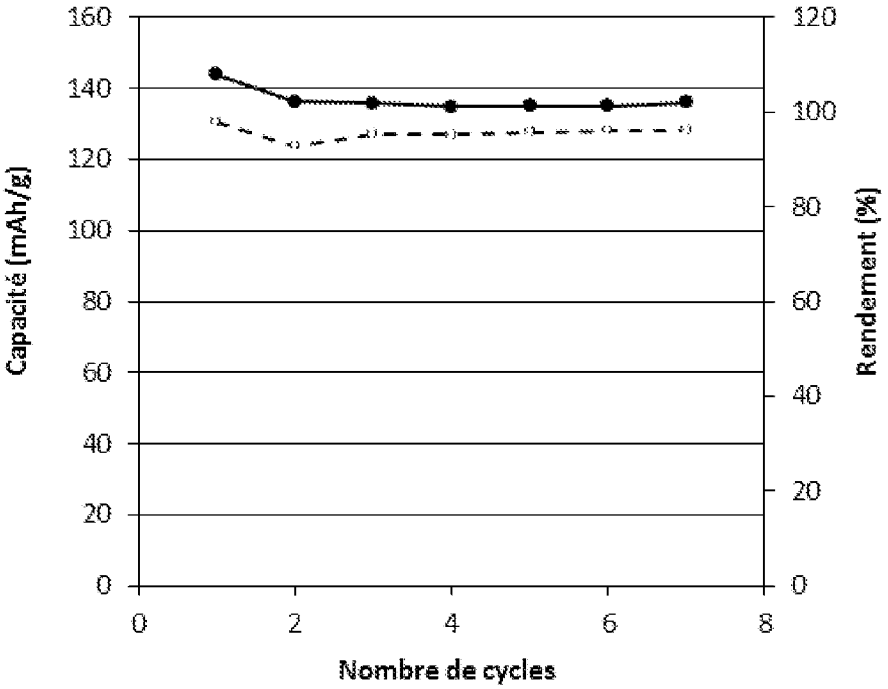

160
140
120
100
80
60
40
20
0
120
100
80
60
40
20
0
0
2
4
6
8
Capacité (mAh/g)
Rendement (%)
Nombre de cycles

FIG.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052896

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01M4/13 H01M4/38 H01M4/62 H01M10/052 H01M10/0565 H01M10/0568
ADD. H01M4/136 H01M4/40 H01M4/58
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 2 562 865 A1 (NOVOLYTE TECHNOLOGIES (SUZHOU) CO., LTD.) 27 February 2013 (2013-02-27)	12-16
A	paragraph [0005] - paragraph [0014] examples 1, 3 claims 1-3, 11, 13, 16 -----	1-11, 17-22
A	EP 3 206 248 A1 (LG CHEM, LTD.) 16 August 2017 (2017-08-16) paragraph [0011] - paragraph [0019] paragraph [0038] paragraph [0041] - paragraph [0052] examples 1-4 claims 1, 3, 5, 7, 8 ----- -/--	1-22

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
31 January 2019	14/02/2019

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Masson, Jean-Pierre

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2018/052896

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2015/280277 A1 (SION POWER CORP.; BASF SE) 1 October 2015 (2015-10-01) paragraph [0026] paragraph [0029] - paragraph [0041] paragraph [0164] - paragraph [0172] paragraph [0196] paragraph [0208] - paragraph [0248] paragraph [0264] - paragraph [0265] paragraph [0415] paragraph [0421] claims 1, 11, 15, 16 -----	1-22
A	US 2015/188187 A1 (WILDCAT DISCOVERY TECHNOLOGIES, INC.) 2 July 2015 (2015-07-02) paragraph [0012] - paragraph [0017] paragraph [0033] - paragraph [0037] paragraph [0048] - paragraph [0049] claims 1-5, 7, 10, 11, 13, 14, 17, 19 -----	1-22

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/FR2018/052896

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 2562865 A1	27-02-2013	CN 101807717 A	18-08-2010
		CN 103098287 A	08-05-2013
		EP 2562865 A1	27-02-2013
		JP 6005626 B2	12-10-2016
		JP 2013525958 A	20-06-2013
		KR 20130119841 A	01-11-2013
		US 2014050990 A1	20-02-2014
		WO 2011131018 A1	27-10-2011
EP 3206248 A1	16-08-2017	CN 107078344 A	18-08-2017
		EP 3206248 A1	16-08-2017
		KR 20160051652 A	11-05-2016
		KR 20170058344 A	26-05-2017
		US 2017263978 A1	14-09-2017
US 2015280277 A1	01-10-2015	CN 106104897 A	09-11-2016
		EP 3123542 A1	01-02-2017
		JP 6254328 B2	27-12-2017
		JP 2017510053 A	06-04-2017
		KR 20160137623 A	30-11-2016
		US 2015280277 A1	01-10-2015
		WO 2015144738 A1	01-10-2015
US 2015188187 A1	02-07-2015	US 2015188187 A1	02-07-2015
		US 2018261877 A1	13-09-2018

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052896

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01M4/13 H01M4/38 H01M4/62 H01M10/052 H01M10/0565 H01M10/0568
ADD. H01M4/136 H01M4/40 H01M4/58
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 2 562 865 A1 (NOVOLYTE TECHNOLOGIES (SUZHOU) CO., LTD.) 27 février 2013 (2013-02-27)	12-16
A	alinéa [0005] - alinéa [0014] exemples 1, 3 revendications 1-3, 11, 13, 16 -----	1-11, 17-22
A	EP 3 206 248 A1 (LG CHEM, LTD.) 16 août 2017 (2017-08-16) alinéa [0011] - alinéa [0019] alinéa [0038] alinéa [0041] - alinéa [0052] exemples 1-4 revendications 1, 3, 5, 7, 8 -----	1-22
	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
31 janvier 2019	14/02/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Masson, Jean-Pierre

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US 2015/280277 A1 (SION POWER CORP.; BASF SE) 1 octobre 2015 (2015-10-01) alinéa [0026] alinéa [0029] - alinéa [0041] alinéa [0164] - alinéa [0172] alinéa [0196] alinéa [0208] - alinéa [0248] alinéa [0264] - alinéa [0265] alinéa [0415] alinéa [0421] revendications 1, 11, 15, 16 -----	1-22
A	US 2015/188187 A1 (WILDCAT DISCOVERY TECHNOLOGIES, INC.) 2 juillet 2015 (2015-07-02) alinéa [0012] - alinéa [0017] alinéa [0033] - alinéa [0037] alinéa [0048] - alinéa [0049] revendications 1-5, 7, 10, 11, 13, 14, 17, 19 -----	1-22

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2018/052896

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 2562865 A1	27-02-2013	CN 101807717 A	18-08-2010
		CN 103098287 A	08-05-2013
		EP 2562865 A1	27-02-2013
		JP 6005626 B2	12-10-2016
		JP 2013525958 A	20-06-2013
		KR 20130119841 A	01-11-2013
		US 2014050990 A1	20-02-2014
		WO 2011131018 A1	27-10-2011
EP 3206248 A1	16-08-2017	CN 107078344 A	18-08-2017
		EP 3206248 A1	16-08-2017
		KR 20160051652 A	11-05-2016
		KR 20170058344 A	26-05-2017
		US 2017263978 A1	14-09-2017
US 2015280277 A1	01-10-2015	CN 106104897 A	09-11-2016
		EP 3123542 A1	01-02-2017
		JP 6254328 B2	27-12-2017
		JP 2017510053 A	06-04-2017
		KR 20160137623 A	30-11-2016
		US 2015280277 A1	01-10-2015
		WO 2015144738 A1	01-10-2015
US 2015188187 A1	02-07-2015	US 2015188187 A1	02-07-2015
		US 2018261877 A1	13-09-2018