

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
COURBEVOIE

①① N° de publication :

3 098 221

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

19 07557

⑤① Int Cl⁸ : **C 09 K 5/04** (2019.01), B 60 H 1/00

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 05.07.19.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 08.01.21 Bulletin 21/01.

⑤⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

⑦② Inventeur(s) : SCHMIDT Gregory.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société Anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE.

⑤④ Utilisation du 2,3,3,3-tétrafluoropropène pour le chauffage d'une batterie au lithium.

⑤⑦ L'invention concerne l'utilisation d'un fluide frigorigène
comprenant du 2,3,3,3-tétrafluoropropène pour le chauffage
d'une batterie d'un véhicule électrique comportant au moins
une cellule électrochimique comportant une électrode négative,
une électrode positive et un électrolyte, l'électrolyte
comprenant un sel de lithium et l'électrode négative comprenant
du lithium métallique en tant que matériau électrochimiquement
actif.

Pas de figure.

FR 3 098 221 - A1



Description

Titre de l'invention : Utilisation du 2,3,3,3-tétrafluoropropène pour le chauffage d'une batterie au lithium

Domaine de l'invention

[0001] La présente invention concerne l'utilisation du 2,3,3,3-tétrafluoropropène pour le chauffage d'une batterie au lithium, c'est-à-dire comportant un sel de lithium en tant qu'électrolyte.

Arrière-plan technique

[0002] Dans les véhicules, il est connu de recourir à un circuit de compression de vapeur pour fournir du chauffage ou du refroidissement. Un fluide frigorigène circule dans ce circuit et subit ainsi une évaporation, suivie d'une compression, d'une condensation et d'une détente pour compléter le cycle.

[0003] Le 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf) est une hydrofluorooléfine présentant des propriétés thermodynamiques et thermophysiques très favorables pour une utilisation comme fluide frigorigène, en particulier dans les applications de refroidissement, de climatisation, de production d'électricité (notamment au moyen des cycles de Rankine) et de pompes à chaleur. De plus, ce produit est particulièrement avantageux puisqu'il présente également un faible potentiel de réchauffement climatique (GWP).

[0004] Les véhicules électriques comportent une batterie comprenant des cellules électrochimiques. Chaque cellule électrochimique comporte une électrode négative, une électrode positive, un séparateur et un électrolyte. Selon la nature des matériaux présents dans les cellules, le fonctionnement de la batterie peut être plus ou moins affecté, voire même la batterie peut être plus ou moins dégradée, en fonction de la température.

[0005] Le document FR 2 937 906 décrit un procédé de chauffage et/ou de climatisation d'un habitacle de véhicule automobile à l'aide d'une boucle frigorigène réversible dans laquelle circule un fluide frigorigène comprenant du 2,3,3,3-tétrafluoropropène. Ce procédé convient également aux véhicules hybrides conçus pour fonctionner en alternance sur moteur thermique et moteur électrique.

[0006] Le document EP 2 880 739 divulgue un système de charge d'une batterie de véhicule électrique qui permet en même temps de contrôler la température de la batterie du véhicule ainsi que la température de l'habitacle.

[0007] Le document US 5,305,613 décrit un système de chauffage et de climatisation d'habitacle d'un véhicule électrique que l'on fait fonctionner avant le démarrage du véhicule pour augmenter le confort du conducteur.

- [0008] Le document US 2015/0191072 décrit un cycle de réfrigération permettant de remplir des fonctions de chauffage ou de climatisation, et permettant notamment de chauffer de l'air soufflé sur une batterie.
- [0009] Le document US 2011/0139397 décrit un procédé de contrôle de la température du compartiment d'un véhicule électrique, au moyen d'un circuit de fluide frigorigène. Le circuit de fluide frigorigène est notamment couplé avec la batterie.
- [0010] Il existe un besoin de fournir d'assurer un fonctionnement optimal des batteries de véhicules électriques et d'éviter leur dégradation.

Résumé de l'invention

- [0011] L'invention concerne en premier lieu l'utilisation d'un fluide frigorigène comprenant du 2,3,3,3-tétrafluoropropène pour le chauffage d'une batterie d'un véhicule électrique comportant au moins une cellule électrochimique comportant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte, l'électrolyte comprenant un sel de lithium et l'électrode négative comprenant du lithium métallique en tant que matériau électrochimiquement actif.
- [0012] Dans des modes de réalisation, le sel de lithium de l'électrolyte est choisi parmi le LiPF_6 , le LiFSI , le LiTDI , le LiPOF_2 , le $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, le $\text{LiF}_2\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, le LiBF_4 , le LiNO_3 , le LiClO_4 et les mélanges de ceux-ci.
- [0013] Dans des modes de réalisation, la batterie est maintenue à une température comprise entre une température minimale t_1 et une température maximale t_2 .
- [0014] Dans des modes de réalisation, la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 10°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 40°C , de préférence la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 15°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 30°C , et de préférence encore la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 16°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 28°C .
- [0015] Dans des modes de réalisation, le fluide frigorigène circule dans un circuit de compression de vapeur.
- [0016] Dans des modes de réalisation, le circuit de compression de vapeur est également adapté à chauffer l'habitacle du véhicule et/ou à climatiser l'habitacle du véhicule et/ou à refroidir la batterie du véhicule.
- [0017] Dans des modes de réalisation, le fluide frigorigène consiste essentiellement en du 2,3,3,3-tétrafluoropropène.
- [0018] Dans des modes de réalisation, le fluide frigorigène comprend environ 78,5 % en poids de 2,3,3,3-tétrafluoropropène et environ 21,5 % en poids de difluorométhane.
- [0019] L'invention concerne également un procédé de conditionnement de la batterie d'un véhicule électrique, ladite batterie comportant au moins une cellule électrochimique

comportant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte, l'électrolyte comprenant un sel de lithium et l'électrode négative comprenant du graphite ou un matériau contenant du lithium en tant que matériau électrochimiquement actif, le procédé comprenant :

- [0020] • le chauffage de la batterie par un fluide frigorigène comprenant du 2,3,3,3-tétrafluoropropène.
- [0021] Dans des modes de réalisation, le sel de lithium de l'électrolyte est choisi parmi le LiPF_6 , le LiFSI , le LiTDI , le LiPOF_2 , le $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, le $\text{LiF}_2\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, le LiBF_4 , le LiNO_3 , le LiClO_4 et les mélanges de ceux-ci.
- [0022] Dans des modes de réalisation, le procédé comprend :
- [0023] • le maintien de la batterie du véhicule à une température comprise entre une température minimale t_1 et une température maximale t_2 .
- [0024] Dans des modes de réalisation, la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 10°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 40°C , de préférence la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 15°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 30°C , et de préférence encore la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 16°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 28°C .
- [0025] Dans des modes de réalisation, le maintien de la batterie du véhicule à une température comprise entre t_1 et t_2 est effectué alternativement par refroidissement de la batterie par le fluide frigorigène et par chauffage de la batterie.
- [0026] Dans des modes de réalisation, le chauffage de la batterie est également effectué partiellement par une résistance électrique.
- [0027] Dans des modes de réalisation, le fluide frigorigène circule dans un circuit de compression de vapeur.
- [0028] Dans des modes de réalisation, le fluide frigorigène consiste essentiellement en du 2,3,3,3-tétrafluoropropène.
- [0029] Dans des modes de réalisation, le fluide frigorigène comprend environ 78,5 % en poids de 2,3,3,3-tétrafluoropropène et environ 21,5 % en poids de difluorométhane.
- [0030] La présente invention permet de répondre au besoin exprimé ci-dessus. Elle permet en effet d'assurer un fonctionnement optimal des batteries de véhicules électriques et d'éviter leur dégradation, et plus particulièrement des batteries dont les cellules électrochimiques comprennent un électrolyte à base de sel de lithium et une électrode négative comprenant du graphite ou un matériau contenant du lithium métallique en tant que matériau électrochimiquement actif. Ce matériau présente l'avantage de conférer une densité énergétique plus grande que les matériaux conventionnels des électrodes négatives. En effet le lithium métallique a une capacité d'environ 3860 mAh/g.

- [0031] Il a été constaté que, dans de telles cellules, à température relativement faible, du lithium métallique est susceptible de se déposer sur le graphite de l'électrode négative, ou de former des dendrites en cas de matériau. Ce phénomène est susceptible de provoquer des courts-circuits et d'entraîner d'irréversibles dommages à la batterie, et même de causer un incendie, voire une explosion.
- [0032] Il a été constaté que l'utilisation du 2,3,3,3-tétrafluoropropène dans un fluide frigorigène, pour le chauffage d'une telle batterie, est particulièrement efficace pour préserver le fonctionnement et l'intégrité de cette batterie.
- [0033] **Description de modes de réalisation de l'invention**
- [0034] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.
- [0035] Batterie du véhicule électrique
- [0036] Par « *véhicule électrique* » (optionnellement « *hybride* ») on entend un appareil motorisé susceptible de déplacer ou transporter des personnes ou du matériel, dont le moteur est alimenté en énergie électrique par une batterie motrice (de préférence en tout, mais éventuellement en partie seulement dans le cas d'un véhicule électrique hybride). La batterie motrice est appelée plus simplement « *batterie* » dans le cadre de la présente demande.
- [0037] Le véhicule électrique est de préférence une automobile électrique. Alternativement, il peut s'agir d'un camion électrique ou d'un bus électrique.
- [0038] La batterie comprend au moins une cellule électrochimique, et de préférence une pluralité. Chaque cellule électrochimique comporte une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte interposé entre l'électrode négative et l'électrode positive.
- [0039] Chaque cellule électrochimique peut aussi comprendre un séparateur, dans lequel est imprégné l'électrolyte.
- [0040] Les cellules électrochimiques peuvent être assemblées en série et/ou en parallèle dans la batterie.
- [0041] Par « *électrode négative* », on entend l'électrode qui fait office d'anode, quand la batterie débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office de cathode lorsque la batterie est en processus de charge.
- [0042] L'électrode négative comprend typiquement un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un matériau conducteur électronique, et éventuellement un liant.
- [0043] Par « *électrode positive* », on entend l'électrode qui fait office de cathode, quand la batterie débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office d'anode lorsque la batterie est en processus de charge.
- [0044] L'électrode positive comprend typiquement un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un matériau conducteur électronique, et éventuellement un liant.

- [0045] On entend par « *matériau électrochimiquement actif* », un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions.
- [0046] On entend par « *matériau conducteur électronique* » un matériau capable de conduire les électrons.
- [0047] L'électrode négative de la cellule électrochimique peut notamment comprendre, comme matériau électrochimiquement actif, du lithium métallique. Ce lithium métallique peut être sous forme essentiellement pure, ou sous forme d'un alliage. Parmi les alliages à base de lithium susceptibles d'être utilisés, on peut par exemple citer les alliages lithium-aluminium, les alliages lithium-silice, les alliages lithium-étain, Li-Zn, Li₃Bi, Li₃Cd et Li₃SB. Des mélanges des matériaux ci-dessus peuvent aussi être employés.
- [0048] L'électrode négative peut être sous forme de film ou de tige. Un exemple d'électrode négative peut comprendre un film de lithium vif préparé par laminage, entre des rouleaux, d'un feuillard de lithium.
- [0049] L'électrode positive comprend un matériau électrochimiquement actif, de préférence de type oxyde, et de préférence choisi parmi le dioxyde de manganèse (MnO₂), l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de nickel, les oxydes composites lithium-manganèse (par exemple Li_xMn₂O₄ ou Li_xMnO₂), les oxydes compositions lithium-nickel (par exemple Li_xNiO₂), les oxydes compositions lithium-cobalt (par exemple Li_xCoO₂), les oxydes composites lithium-nickel-cobalt (par exemple LiNi_{1-y}Co_yO₂), les oxydes composites lithium-nickel-cobalt-manganèse (par exemple LiNi_xMn_yCo_zO₂ avec $x+y+z = 1$), les oxydes composites lithium-nickel-cobalt-manganèse enrichis en lithium (par exemple Li_{1+x}(Ni_xMn_yCo_z)_{1-x}O₂), les oxydes composites de lithium et de métal de transition, les oxydes composites de lithium-manganèse-nickel de structure spinelle (par exemple Li_xMn_{2-y}Ni_yO₄), les oxydes de vanadium, et leurs mélanges.
- [0050] De préférence, l'électrode positive comprend un matériau électrochimiquement actif qui est un oxyde composite lithium-nickel-manganèse-cobalt à haut taux de nickel (LiNi_xMn_yCo_zO₂ avec $x+y+z = 1$, en abrégé NMC, avec $x>y$ et $x>z$), ou un oxyde composite lithium-nickel-cobalt-aluminium à haut taux de nickel (LiNi_xCo_yAl_z avec $x'+y'+z'=1$, en abrégé NCA, avec $x'>y'$ et $x'>z'$).
- [0051] Des exemples particuliers de ces oxydes sont le NMC532 (LiNi_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂), le NMC622 (LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O₂) et le NMC811 (LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O₂).
- [0052] Le matériau de chaque électrode peut aussi comprendre, outre le matériau électrochimiquement actif, un matériau conducteur électronique comme une source de carbone, incluant, par exemple, du noir de carbone, du carbone Ketjen®, du carbone Shawinigan, du graphite, du graphène, des nanotubes de carbone, des fibres de carbone (par exemple les fibres de carbone formées en phase gazeuse ou VGCF), du carbone non-poudreux obtenu par carbonisation d'un précurseur organique, ou une com-

binaison de deux ou plus de ceux-ci. D'autres additifs peuvent aussi être présents dans le matériau de l'électrode positive, comme des sels de lithium ou des particules inorganiques de type céramique ou verre, ou encore d'autres matériaux actifs compatibles (par exemple, du soufre).

- [0053] Le matériau de chaque électrode peut aussi comprendre un liant. Des exemples non-limitatifs de liants comprennent les liants polymères polyéthers linéaires, ramifiés et/ou réticulé (par exemple, des polymères basés sur le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), ou le poly(oxyde de propylène) (PPO) ou d'un mélange des deux (ou un co-polymère EO/PO), et comprenant éventuellement des unités réticulables), des liants solubles dans l'eau (tels que SBR (caoutchouc styrène-butadiène), NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), HNBR (NBR hydrogéné), CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ACM (caoutchouc d'acrylate)), ou des liants de type polymères fluorés (tels que PVDF (fluorure de polyvinylidène), PTFE (polytétrafluoroéthylène), et leurs combinaisons. Certains liants, comme ceux solubles dans l'eau, peuvent aussi comprendre un additif comme la CMC (carboxyméthylcellulose).
- [0054] Le séparateur peut être un film polymère poreux. A titre d'exemple non limitatif, le séparateur peut être constitué d'un film poreux de polyoléfine tel que des homopolymères d'éthylène, des homopolymères de propylène, des copolymères d'éthylène/butène, des copolymères d'éthylène/héxène, des copolymères éthylène/méthacrylate, ou des structures multicouches des polymères ci-dessus.
- [0055] L'électrolyte peut être constitué d'un ou plusieurs sels de lithium dissous dans un solvant ou un mélange de solvants avec un ou plusieurs additifs.
- [0056] A titre d'exemples non limitatifs, le sel de lithium ou les sels de lithium peuvent être choisis parmi le LiPF_6 (hexafluorophosphate de lithium), le LiFSI (bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium), le LiTDI (2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium), le LiPOF_2 , le $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, le $\text{LiF}_2\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, le LiBF_4 , le LiNO_3 , le LiClO_4 .
- [0057] Le ou les solvants peuvent être choisis parmi la liste non exhaustive suivante : les éthers, les esters, les cétones, les alcools, les nitriles et les carbonates.
- [0058] Parmi les éthers, on peut citer les éthers linéaires ou cycliques, tels que par exemple le diméthoxyéthane (DME), les éthers méthyliques des oligoéthylène glycols de 2 à 5 unités oxyéthylènes, le dioxolane, le dioxane, le dibutyle éther, le tétrahydrofurane, et leurs mélanges.
- [0059] Parmi les esters, on peut citer les esters d'acide phosphorique ou les esters de sulfite. On peut par exemple citer le formate de méthyle, l'acétate de méthyle, le propionate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, la gamma butyrolactone ou leurs mélanges.
- [0060] Parmi les cétones, on peut notamment citer la cyclohexanone.

- [0061] Parmi les alcools, on peut par exemple citer l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique.
- [0062] Parmi les nitriles, on peut citer par exemple l'acétonitrile, le pyruvonnitrile, le propionitrile, le méthoxypropionitrile, le diméthylaminopropionitrile, le butyronitrile, l'isobutyronitrile, le valéronitrile, le pivalonitrile, l'isovaléronitrile, le glutaronitrile, le méthoxyglutaronitrile, le 2-méthylglutaronitrile, le 3-méthylglutaronitrile, l'adiponitrile, le malononitrile, et leurs mélanges.
- [0063] Parmi les carbonates, on peut citer par exemple les carbonates cycliques tels que par exemple le carbonate d'éthylène (EC) (CAS : 96-49-1), le carbonate de propylène (PC) (CAS : 108-32-7), le carbonate de butylène (BC) (CAS : 4437-85-8), le carbonate de diméthyle (DMC) (CAS : 616-38-6), le carbonate de diéthyle (DEC) (CAS : 105-58-8), le carbonate de méthyle éthylique (EMC) (CAS : 623-53-0), le carbonate de diphenyle (CAS 102-09-0), le carbonate de méthyle phényle (CAS : 13509-27-8), le carbonate de dipropyle (DPC) (CAS : 623-96-1), le carbonate de méthyle et de propyle (MPC) (CAS : 1333-41-1), le carbonate d'éthyle et de propyle (EPC), le carbonate de vinylène (VC) (CAS : 872-36-6), le fluoroéthylène carbonate (FEC) (CAS : 114435-02-8), le trifluoropropylène carbonate (CAS : 167951-80-6) ou leurs mélanges.
- [0064] Le ou les additifs peuvent être choisis parmi le groupe constitué du carbonate de fluoroéthylène (FEC), du carbonate de vinylène, du 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one, de la pyridazine, de la vinyl pyridazine, de la quinoline, de la vinyl quinoline, du butadiène, du sébaconitrile, des alkyldisulfure, du fluorotoluène, du 1,4-diméthoxytétrafluorotoluène, du t-butylphénol, du di-t-butylphénol, du tris(pentafluorophenyl)borane, des oximes, des époxydes aliphatiques, des biphenyls halogénés, des acides métacryliques, du carbonate d'allyle éthylique, de l'acétate de vinyle, de l'adipate de divinyle, du propanesultone, de l'acrylonitrile, du 2-vinylpyridine, de l'anhydride maléique, du cinnamate de méthyle, des phosphonates, des composés silane contenant un vinyle, du 2-cyanofurane.
- [0065] Fluide frigorigène
- [0066] Dans le cadre de l'invention, le « *HFO-1234yf* » se réfère au 2,3,3,3-tétrafluoropropène.
- [0067] Par « *fluide frigorigène* », on entend un fluide susceptible d'absorber de la chaleur en s'évaporant à basse température et basse pression et de rejeter de la chaleur en se condensant à haute température et haute pression, dans un circuit de compression de vapeur, selon l'application considérée. De manière générale, un fluide frigorigène peut consister essentiellement en un seul composé ou être un mélange de plusieurs composés.
- [0068] L'invention utilise un fluide frigorigène comprenant du HFO-1234yf. D'autres composés de transfert de chaleur peuvent être présents ou non dans le fluide fri-

gorigène en association avec le HFO-1234yf.

- [0069] Le fluide frigorigène peut être associé à des lubrifiants et/ou des additifs, pour former une composition de transfert de chaleur.
- [0070] La composition de transfert de chaleur est présente et circule dans le circuit de compression de vapeur.
- [0071] Dans certains modes de réalisation, le fluide frigorigène de l'invention consiste essentiellement, voire consiste, en du HFO-1234yf.
- [0072] Dans d'autres modes de réalisation, ce fluide frigorigène comprend du HFO-1234yf en mélange avec un ou plusieurs autres composés de transfert de chaleur, tels que des hydrofluorocarbures et/ou hydrofluorooléfines et/ou hydrocarbures et/ou hydrochlorofluorooléfines et/ou du CO₂.
- [0073] Parmi les hydrofluorocarbures, on peut citer notamment le difluorométhane (HFC-32), le pentafluoroéthane (HFC-125), le 1,1,2,2-tétrafluoroéthane (HFC-134), le 1,1,1,2-tétrafluoroéthane (HFC-134a), le 1,1-difluoroéthane (HFC-152a), le fluoroéthane (HFC-161), le 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropane (HFC-227ea), le 1,1,1-trifluoropropane (HFC-263fb) et leurs mélanges.
- [0074] Parmi les hydrofluorooléfines on peut citer notamment le 1,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234ze), sous forme cis et/ou trans, et de préférence sous forme trans ; et le trifluoroéthylène (HFO-1123).
- [0075] Parmi les hydrochlorofluorooléfines, on peut citer notamment le 1-chloro-3,3,3-trifluoropropène (HCFO-1233zd), sous forme cis et/ou trans, et de préférence sous forme trans.
- [0076] Dans certains modes de réalisation, ce fluide frigorigène comprend au moins 50 % de HFO-1234yf, ou au moins 60 % de HFO-1234yf, ou au moins 70 % de HFO-1234yf, ou au moins 80 % de HFO-1234yf, ou au moins 90 % de HFO-1234yf, ou au moins 95 % de HFO-1234yf, en poids.
- [0077] Dans des modes de réalisation particuliers, le fluide frigorigène consiste essentiellement, voir consiste, en du HFO-1234yf et du HFC-32. La teneur en HFO-1234yf est de préférence d'environ 60 à environ 95 % en poids, de préférence encore d'environ 70 à environ 90 % en poids, de préférence encore d'environ 75 à environ 85 % en poids, de préférence encore d'environ 78,5 % en poids ; la teneur en HFC-32 est de préférence d'environ 5 à environ 40 % en poids, de préférence encore d'environ 10 à environ 30 % en poids, de préférence encore d'environ 15 à environ 25 % en poids, et de préférence encore d'environ 21,5 % en poids.
- [0078] Les additifs qui peuvent être ajoutés au fluide frigorigène pour former la composition de transfert de chaleur peuvent notamment être choisis parmi les nanoparticules, les stabilisants, les tensioactifs, les agents traceurs, les agents fluorescents, les agents odorants et les agents de solubilisation.

- [0079] La quantité totale en additifs, n'excède pas 5 % en poids, en particulier 4 %, en plus particulier 3 % et tout particulièrement 2 % en poids voire 1 % en poids du fluide frigorigène.
- [0080] Dans certains modes de réalisation, le HFO-1234yf contient des impuretés. Lorsqu'elles sont présentes, elles peuvent représenter moins de 1 %, de préférence moins de 0,5 %, de préférence moins de 0,1 %, de préférence moins de 0,05 % et de préférence moins de 0,01 % (en poids) par rapport au HFO-1234yf.
- [0081] Un ou plusieurs lubrifiants peuvent être présents dans la composition de transfert de chaleur. Ces lubrifiants peuvent être choisis parmi des esters de polyols (POE), des polyalkylène glycols (PAG), ou des polyvinyle éthers (PVE).
- [0082] Les lubrifiants peuvent représenter de 1 à 50 %, de préférence de 2 à 40 % et de préférence encore de 5 à 30 % (en poids) de la composition de transfert de chaleur.
- [0083] Circuit de compression de vapeur
- [0084] Le chauffage de la batterie selon l'invention est de préférence effectué (au moins partiellement) au moyen d'une installation, qui comprend un circuit de compression de vapeur. Le circuit de compression de vapeur contient le fluide frigorigène ci-dessus, qui assure le transfert de chaleur.
- [0085] Dans certains modes de réalisation, le circuit de compression de vapeur est également adapté à refroidir la batterie du véhicule.
- [0086] Dans certains modes de réalisation, le circuit de compression de vapeur est également adapté à chauffer l'habitacle du véhicule.
- [0087] Dans certains modes de réalisation, le circuit de compression de vapeur est également adapté à climatiser (refroidir) l'habitacle du véhicule.
- [0088] A cet effet le circuit de compression de vapeur peut comporter différentes branches dotées d'échangeurs de chaleur distincts, le fluide frigorigène circulant ou non dans ces branches, selon le mode de fonctionnement. Optionnellement, alternativement ou en complément, le circuit de compression de vapeur peut comporter des moyens de changement du sens de circulation du fluide frigorigène, comprenant par exemple une ou plusieurs vannes à trois voies ou à quatre voies.
- [0089] Les étapes principales du procédé de transfert de chaleur sont mises en œuvre de manière cyclique et comprennent :
- [0090] • l'évaporation du fluide frigorigène dans un évaporateur ;
- la compression du fluide frigorigène dans un compresseur ;
- la condensation du fluide frigorigène dans un condenseur ;
- la détente du fluide frigorigène dans un module d'expansion.
- [0091] L'évaporation du fluide frigorigène peut être effectuée à partir d'une phase liquide ou d'un mélange diphasique liquide / vapeur.
- [0092] Le compresseur peut être hermétique, semi-hermétique ou ouvert. Les compresseurs

hermétiques comprennent une partie moteur et une partie compression qui sont confinées dans une enceinte hermétique non démontable. Les compresseurs semi-hermétiques comprennent une partie moteur et une partie compression qui sont directement assemblées l'une contre l'autre. L'accouplement entre la partie moteur et la partie compression est accessible en dissociant les deux parties par démontage. Les compresseurs ouverts comprennent une partie moteur et une partie compression qui sont séparées. Ils peuvent fonctionner par entraînement par courroie ou par accouplement direct.

- [0093] A titre de compresseur, on peut utiliser notamment un compresseur dynamique, ou un compresseur à déplacement positif.
- [0094] Les compresseurs dynamiques comprennent les compresseurs axiaux et les compresseurs centrifuges, qui peuvent être à un ou plusieurs étages. Les mini-compresseurs centrifuges peuvent également être employés.
- [0095] Les compresseurs à déplacement positif comprennent les compresseurs rotatifs et les compresseurs alternatifs.
- [0096] Les compresseurs alternatifs comprennent les compresseurs à diaphragme et les compresseurs à piston.
- [0097] Les compresseurs rotatifs comprennent les compresseurs à vis, les compresseurs à lobes, les compresseurs scroll (ou à spirale), les compresseurs à anneau liquide, et les compresseurs à palette. Les compresseurs à vis peuvent être de préférence bi-vis ou mono-vis.
- [0098] La mise en œuvre de l'invention est particulièrement avantageuse lorsqu'un compresseur scroll est utilisé en raison de son bon rendement dans les conditions typiques d'un véhicule automobile.
- [0099] Dans l'installation qui est utilisée, le compresseur peut comprendre un dispositif d'injection de vapeur ou de liquide. L'injection consiste à faire introduire dans le compresseur du réfrigérant à l'état liquide ou vapeur à un niveau intermédiaire entre le début et la fin de compression.
- [0100] Dans l'installation qui est utilisée, le compresseur peut être entraîné par un moteur électrique ou par une turbine à gaz (par exemple alimentée par les gaz d'échappement d'un véhicule) ou par engrenage.
- [0101] L'évaporateur et le condenseur sont des échangeurs de chaleur. Il est possible d'utiliser tout type d'échangeur de chaleur dans l'invention, et notamment des échangeurs de chaleur à co-courant ou, de préférence, des échangeurs de chaleur à contre-courant.
- [0102] Par « *échangeur de chaleur à contre-courant* », on entend un échangeur de chaleur dans lequel de la chaleur est échangée entre un premier fluide et un deuxième fluide, le premier fluide à l'entrée de l'échangeur échangeant de la chaleur avec le deuxième

fluide à la sortie de l'échangeur, et le premier fluide à la sortie de l'échangeur échangeant de la chaleur avec le deuxième fluide à l'entrée de l'échangeur.

- [0103] Par exemple, les échangeurs de chaleur à contre-courant comprennent les dispositifs dans lesquels le flux du premier fluide et le flux du deuxième fluide sont dans des directions opposées, ou quasiment opposées. Les échangeurs fonctionnant en mode courant croisé à tendance contre-courant sont également compris parmi les échangeurs de chaleur à contre-courant.
- [0104] Les échangeurs de chaleur peuvent être en particulier des échangeurs à tubes en U, à faisceau tubulaire horizontal ou vertical, à spirales, à plaques ou à ailettes.
- [0105] L'installation peut également éventuellement comprendre au moins un circuit de fluide caloporteur utilisé pour transporter la chaleur (avec ou sans changement d'état) entre le circuit de la composition de transfert de chaleur et la batterie. De préférence, l'installation ne comprend pas de circuit de fluide caloporteur utilisé pour transporter la chaleur entre le circuit de composition de transfert de chaleur et la batterie. Il est également possible de prévoir qu'un échangeur de chaleur du circuit contenant la composition de transfert de chaleur assure un échange de chaleur entre le fluide frigorigène et de l'air, qui est ensuite soufflé sur la batterie pour assurer l'échange de chaleur avec la batterie elle-même. De préférence toutefois, un échangeur de chaleur du circuit contenant la composition de transfert de chaleur est en contact avec la batterie ou intégré à la batterie.
- [0106] L'installation peut également éventuellement comprendre deux circuits de compression de vapeur (ou plus), contenant des compositions de transfert de chaleur identiques ou distinctes. Par exemple, les circuits de compression de vapeur peuvent être couplés entre eux. De préférence toutefois, l'installation comprend un unique circuit de compression de vapeur.
- [0107] Selon l'invention, le fluide frigorigène peut être surchauffé entre l'évaporation et la compression, c'est-à-dire qu'il peut être porté à une température supérieure à la température de fin d'évaporation, entre l'évaporation et la compression.
- [0108] Par « *température de début d'évaporation* », on entend la température du fluide frigorigène à l'entrée de l'évaporateur.
- [0109] Par « *température de fin d'évaporation* », on entend la température du fluide frigorigène lors de l'évaporation de la dernière goutte de fluide frigorigène sous forme liquide (température de vapeur saturante ou température de rosée).
- [0110] Lorsque le fluide frigorigène est du HFO-1234yf seul ou un mélange azéotropique contenant du HFO-1234yf, la température de début d'évaporation est égale à la température de fin d'évaporation à pression constante.
- [0111] On désigne par « *surchauffe* » (équivalent ici à « *surchauffe à l'évaporateur* ») le différentiel de température entre la température maximale atteinte par le fluide frigorigène

avant la compression (c'est-à-dire la température maximale atteinte par le fluide frigorigène à l'issue de l'étape de surchauffe) et la température de fin d'évaporation. Cette température maximale est en général la température du fluide frigorigène à l'entrée du compresseur. Elle peut correspondre à la température du fluide frigorigène à la sortie de l'évaporateur. Alternativement, le fluide frigorigène peut être au moins en partie surchauffé entre l'évaporateur et le compresseur (par exemple au moyen d'un échangeur interne). La surchauffe peut être ajustée par un réglage adéquat des paramètres de l'installation, et notamment par un réglage du module d'expansion.

- [0112] Dans le procédé de l'invention, la surchauffe peut être de 1 à 25°C, de préférence de 2 à 10°C, de préférence de 3 à 7°C et de préférence encore de 4 à 6°C.
- [0113] Selon l'invention, le fluide frigorigène peut être sous-refroidi entre la condensation et la détente, c'est-à-dire qu'il peut être porté à une température inférieure à la température de fin de condensation, entre la condensation et la détente.
- [0114] Par « *température de début de condensation* » on entend la température du fluide frigorigène dans le condenseur lors de l'apparition de la première goutte liquide de fluide frigorigène, appelée température de saturation vapeur ou température de rosée.
- [0115] Par « *température de fin de condensation* », on entend la température du fluide frigorigène lors de la condensation de la dernière bulle de fluide frigorigène sous forme gazeuse, appelée température de saturation liquide ou température de bulle.
- [0116] On désigne par « *sous-refroidissement* » (équivalent ici à « *sous-refroidissement au condenseur* ») l'éventuel différentiel de température (en valeur absolue) entre la température minimale atteinte par le fluide frigorigène avant la détente (c'est-à-dire la température minimale atteinte par le fluide frigorigène à l'issue de l'étape de sous-refroidissement) et la température de fin de condensation. Cette température minimale est en général la température du fluide frigorigène à l'entrée du module d'expansion. Elle peut correspondre à la température du fluide frigorigène à la sortie du condenseur. Alternativement, le fluide frigorigène peut être au moins en partie sous-refroidi entre le condenseur et le module d'expansion (par exemple au moyen d'un échangeur interne).
- [0117] Dans le procédé de l'invention, le sous-refroidissement, lorsqu'il est présent, peut être de 1 à 50°C, de préférence de 1 à 40°C, de préférence de 1 à 30°C, de préférence de 1 à 20°C, de 1 à 15°C, de préférence de 1 à 10°C et de préférence encore de 1 à 5°C.
- [0118] Le module d'expansion peut être une vanne thermostatique appelée détendeur thermostatique ou électronique à un ou plusieurs orifices, ou un détendeur pressostatique qui règle la pression. Il peut également s'agir d'un tube capillaire dans lequel la détente du fluide est obtenue par la perte de charge dans le tube.
- [0119] Utilisation du fluide frigorigène
- [0120] L'invention concerne l'utilisation d'un fluide frigorigène comprenant du HFO-

1234yf pour le chauffage de la batterie ci-dessus.

- [0121] Par « *température de la batterie* », on entend généralement la température d'une paroi extérieure d'une ou de plusieurs de ses cellules électrochimiques.
- [0122] La température de la batterie peut être mesurée au moyen d'un capteur de température. Si plusieurs capteurs de température sont présents au niveau de la batterie, la température de la batterie peut être considérée comme étant la moyenne des différentes températures mesurées.
- [0123] Le chauffage ci-dessus peut être effectué lorsque la batterie du véhicule est en charge. Alternativement, il peut être effectué lorsque la batterie est en décharge, notamment lorsque le moteur du véhicule est allumé. Il permet d'éviter que la température de la batterie soit trop faible en raison de la température extérieure.
- [0124] Dans certains modes de réalisation, le chauffage en question permet d'élever la température de la batterie d'au moins 5°C, ou d'au moins 10°C, ou d'au moins 15°C, ou d'au moins 20°C, ou d'au moins 25°C ou d'au moins 30°C.
- [0125] Dans certains modes de réalisation, la température extérieure pendant le chauffage de la batterie est inférieure ou égale à 5°C, de préférence inférieure ou égale à 0°C, de préférence encore inférieure ou égale à -10°C, de préférence encore inférieure ou égale à -15°C, de préférence encore inférieure ou égale à -20°C.
- [0126] Par « *température extérieure* » on entend la température ambiante à l'extérieur du véhicule.
- [0127] Dans certains modes de réalisation, une résistance électrique contribue partiellement au chauffage de la batterie, soit à des moments différents par rapport au chauffage par le circuit de compression de vapeur, soit simultanément.
- [0128] Dans d'autres modes de réalisation, seul le circuit de compression de vapeur est responsable du chauffage de la batterie.
- [0129] Dans certains modes de réalisation, le chauffage de la batterie est continu sur une certaine durée.
- [0130] Dans certains modes de réalisation, le chauffage de la batterie alterne avec des périodes d'interruption, voire avec des périodes dans lesquelles la batterie est refroidie. Lorsque la batterie est refroidie, elle peut l'être notamment au moyen du circuit de compression de vapeur décrit ci-dessus.
- [0131] Dans certains modes de réalisation, le chauffage et optionnellement le refroidissement permettent de maintenir la température de la batterie dans une gamme de température optimale, en particulier lorsque le véhicule est en fonctionnement (moteur allumé), et notamment lorsque le véhicule se déplace. En effet, si la température de la batterie est trop élevée, la performance de celle-ci est susceptible de diminuer et la batterie de se dégrader.
- [0132] Dans certains modes de réalisation, la température de la batterie du véhicule est ainsi

maintenue entre une température minimale t_1 et une température maximale t_2 .

- [0133] Dans certains modes de réalisation, la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 10 °C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 40 °C, de préférence la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 15 °C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 30 °C, et de préférence encore la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 16 °C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 28 °C.
- [0134] Une boucle de rétroaction est avantageusement présente, pour modifier les paramètres de fonctionnement de l'installation en fonction de la température de la batterie qui est mesurée, afin d'assurer le maintien de la température souhaité.

Revendications

- [Revendication 1] Utilisation d'un fluide frigorigène comprenant du 2,3,3,3-tétrafluoropropène pour le chauffage d'une batterie d'un véhicule électrique comportant au moins une cellule électrochimique comportant une électrode négative, une électrode positive et un électrolyte, l'électrolyte comprenant un sel de lithium et l'électrode négative comprenant du lithium métallique en tant que matériau électrochimiquement actif.
- [Revendication 2] Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle le sel de lithium de l'électrolyte est choisi parmi le LiPF_6 , le LiFSI , le LiTDI , le LiPOF_2 , le $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, le $\text{LiF}_2\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, le LiBF_4 , le LiNO_3 , le LiClO_4 et les mélanges de ceux-ci.
- [Revendication 3] Utilisation selon l'une des revendications 1 à 2, dans laquelle la batterie est maintenue à une température comprise entre une température minimale t_1 et une température maximale t_2 .
- [Revendication 4] Utilisation selon la revendication 3, dans laquelle la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 10°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 40°C , de préférence la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 15°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 30°C , et de préférence encore la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 16°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 28°C .
- [Revendication 5] Utilisation selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle le fluide frigorigène circule dans un circuit de compression de vapeur.
- [Revendication 6] Utilisation selon la revendication 5, dans laquelle le circuit de compression de vapeur est également adapté à chauffer l'habitacle du véhicule et/ou à climatiser l'habitacle du véhicule et/ou à refroidir la batterie du véhicule.
- [Revendication 7] Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle le fluide frigorigène consiste essentiellement en du 2,3,3,3-tétrafluoropropène.
- [Revendication 8] Utilisation selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle le fluide frigorigène comprend environ 78,5 % en poids de 2,3,3,3-tétrafluoropropène et environ 21,5 % en poids de difluorométhane.
- [Revendication 9] Procédé de conditionnement de la batterie d'un véhicule électrique, ladite batterie comportant au moins une cellule électrochimique comportant une électrode négative, une électrode positive et un

électrolyte, l'électrolyte comprenant un sel de lithium et l'électrode négative comprenant du graphite ou un matériau contenant du lithium en tant que matériau électrochimiquement actif, le procédé comprenant :

- le chauffage de la batterie par un fluide frigorigène comprenant du 2,3,3,3-tétrafluoropropène.

[Revendication 10] Procédé selon la revendication 9, dans lequel le sel de lithium de l'électrolyte est choisi parmi le LiPF_6 , le LiFSI , le LiTDI , le LiPOF_2 , le $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, le $\text{LiF}_2\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, le LiBF_4 , le LiNO_3 , le LiClO_4 et les mélanges de ceux-ci.

[Revendication 11] Procédé selon l'une des revendications 9 à 10, comprenant :

- le maintien de la batterie du véhicule à une température comprise entre une température minimale t_1 et une température maximale t_2 .

[Revendication 12] Procédé selon la revendication 11, dans lequel la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 10°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 40°C , de préférence la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 15°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 30°C , et de préférence encore la température minimale t_1 est supérieure ou égale à 16°C et la température maximale t_2 est inférieure ou égale à 28°C .

[Revendication 13] Procédé selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le maintien de la batterie du véhicule à une température comprise entre t_1 et t_2 est effectué alternativement par refroidissement de la batterie par le fluide frigorigène et par chauffage de la batterie.

[Revendication 14] Procédé la revendication 13, dans lequel le chauffage de la batterie est également effectué partiellement par une résistance électrique.

[Revendication 15] Procédé selon l'une des revendications 9 à 14, dans lequel le fluide frigorigène circule dans un circuit de compression de vapeur.

[Revendication 16] Procédé selon l'une des revendications 9 à 15, dans lequel le fluide frigorigène consiste essentiellement en du 2,3,3,3-tétrafluoropropène.

[Revendication 17] Procédé selon l'une des revendications 9 à 15, dans lequel le fluide frigorigène comprend environ 78,5 % en poids de 2,3,3,3-tétrafluoropropène et environ 21,5 % en poids de difluorométhane.

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 873200
FR 1907557

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	WO 2018/142090 A1 (VALEO SYSTEMES THERMIQUES [FR]) 9 août 2018 (2018-08-09) * page 1, lignes 3-21 * * page 5, lignes 21-32 * -----	1-17	C09K5/04 B60H1/00 B60H1/32
X,D	US 2015/191072 A1 (INOUE SEIJI [JP] ET AL) 9 juillet 2015 (2015-07-09) * alinéas [0002], [0038] - [0043] * -----	1-17	
X,D	US 2011/240254 A1 (RACHED WISSAM [FR]) 6 octobre 2011 (2011-10-06) * alinéas [0001], [0009] - [0012], [0029] - [0030]; revendications * -----	1-17	
A	C. Arcus: "Exciting Developments In NMC 811 Lithium Battery Technology", CleanTechnica, 4 mars 2018 (2018-03-04), XP055687561, Extrait de l'Internet: URL:https://cleantechnica.com/2018/03/04/e xciting-developments-nmc-811-lithium-batte ry-technology/ [extrait le 2020-04-20] * page 1 * -----	1-15	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) C09K H01M B60H
A	CHRISTOPHER L BERHAUT ET AL: "LiTDI and LiFSI as substitutes for LiPF ₆ in Li-ion batteries electrolytes", 11E SÉMINAIRE JAPON-FRANCE SUR LES BATTERIES, 1 septembre 2016 (2016-09-01), XP055687816, * le document en entier * -----	1-15	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
21 avril 2020		Martinez Marcos, V	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 1907557 FA 873200

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **21-04-2020**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2018142090 A1	09-08-2018	FR 3062714 A1	10-08-2018
		WO 2018142090 A1	09-08-2018

US 2015191072 A1	09-07-2015	CN 104471327 A	25-03-2015
		DE 112013003562 T5	02-04-2015
		JP 6201434 B2	27-09-2017
		JP 2014037959 A	27-02-2014
		US 2015191072 A1	09-07-2015
		WO 2014013679 A1	23-01-2014

US 2011240254 A1	06-10-2011	CN 102203209 A	28-09-2011
		DK 2342302 T3	19-06-2017
		EP 2342302 A1	13-07-2011
		EP 3205699 A1	16-08-2017
		ES 2627319 T3	27-07-2017
		FR 2937906 A1	07-05-2010
		HU E034395 T2	28-02-2018
		IL 212354 A	31-03-2016
		JP 6258253 B2	10-01-2018
		JP 2012507682 A	29-03-2012
		JP 2015163836 A	10-09-2015
		JP 2018063108 A	19-04-2018
		JP 2020040663 A	19-03-2020
		PL 2342302 T3	31-08-2017
		PT 2342302 T	08-06-2017
		US 2011240254 A1	06-10-2011
		WO 2010061084 A1	03-06-2010
