

(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
14 janvier 2010 (14.01.2010)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2010/004012 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 10/40 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2009/058775

(22) Date de dépôt international :
9 juillet 2009 (09.07.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0854743 11 juillet 2008 (11.07.2008) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR]; 25, rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR). CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3 rue Michel Ange, F-75016 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : GIROUD, Nelly [FR/FR]; 11 B rue du Général Mangin, F-38100 Grenoble (FR). CHAINET, Eric [FR/FR]; Parc Belledonne - Rue Champs Elysées, F-38190 Froges (FR). ROUAULT, Hélène [FR/FR]; 246 rue Saint Exupéry, F-38420 Le Versoud (FR).

(74) Mandataires : AUGARDE, Eric et al.; Brevaux, 56 boulevard de l'Embouchure, B.P. 27519, F-31075 TOULOUSE Cedex 2 (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CL, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

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

(54) Title : IONIC LIQUID ELECTROLYTES THAT INCLUDE AN ANIONIC SURFACTANT AND ELECTROCHEMICAL DEVICES SUCH AS STORAGE BATTERIES COMPRISING THEM

(54) Titre : ÉLECTROLYTES LIQUIDES IONIQUES COMPRENANT UN SURFACTANT ANIONIQUE ET DISPOSITIFS ÉLECTROCHIMIQUES TELS QUE DES ACCUMULATEURS LES COMPRENANT.

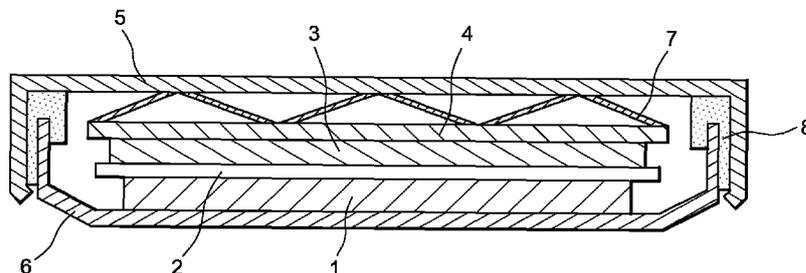


Figure unique

(57) Abstract : The invention relates to an ionic liquid electrolyte comprising at least one ionic liquid of formula C^+A^- , where C^+ represents a cation and A^- represents an anion, and at least one conducting salt, characterized in that it further includes at least one anionic surfactant. The invention also relates to an electrochemical system and an electrochemical storage battery, in particular a lithium storage battery, such as a button cell, comprising this electrolyte.

(57) Abrégé : L'invention concerne un électrolyte liquide ionique comprenant au moins un liquide ionique de formule C^+A^- - où C^+ représente un cation et A^- représente un anion, et au moins un sel conducteur, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un surfactant anionique. L'invention concerne également un système électrochimique et accumulateur électrochimique, en particulier accumulateur au lithium tel qu'une pile bouton, comprenant cet électrolyte.



WO 2010/004012 A1

ÉLECTROLYTES LIQUIDES IONIQUES COMPRENANT UN SURFACTANT ANIONIQUE ET DISPOSITIFS ÉLECTROCHIMIQUES TELS QUE DES ACCUMULATEURS LES COMPRENANT.

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un électrolyte liquide, plus particulièrement un électrolyte comprenant un solvant liquide ionique et un sel conducteur, et en outre un surfactant anionique.

L'électrolyte liquide selon l'invention peut ainsi être appelé électrolyte liquide ionique.

L'invention a plus particulièrement trait à un électrolyte pour accumulateurs rechargeables au lithium comprenant un solvant liquide ionique et un sel de lithium.

L'invention concerne, en outre, un dispositif ou système électrochimique tel qu'un accumulateur rechargeable, notamment un accumulateur au lithium primaire ou un accumulateur lithium ion, comprenant cet électrolyte.

L'invention peut notamment trouver son application dans le domaine du stockage électrochimique, des accumulateurs et, en particulier, des accumulateurs au lithium.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

De manière générale, le domaine technique de l'invention peut être défini comme celui de la formulation des électrolytes, et plus précisément comme

30

celui de la formulation des électrolytes liquides ioniques, c'est-à-dire des solutions comprenant un solvant liquide ionique et un soluté tel qu'un sel conducteur, où des mécanismes de conduction ionique sont mis en jeu.

Si l'on s'intéresse plus particulièrement aux accumulateurs au lithium, un accumulateur au lithium est généralement constitué par :

- deux électrodes, à savoir une électrode positive et une électrode négative. L'électrode positive comprend généralement, en tant que matière électrochimiquement active, des matériaux d'intercalation du lithium tels que des oxydes lamellaires de métaux de transition lithiés, des olivines (LiFePO_4) ou des spinelles (par exemple le spinelle $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$). L'électrode négative comprend généralement, en tant que matière électrochimiquement active, du lithium métal dans le cas des accumulateurs primaires, ou des matériaux d'intercalation tels que le carbone graphite (C_{gr}), ou de l'oxyde de titane lithié ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) dans le cas des accumulateurs basés sur la technologie lithium-ion,

- des collecteurs de courant, généralement en cuivre pour l'électrode négative, ou en aluminium pour l'électrode positive, qui permettent la circulation des électrons, et donc la conduction électronique, dans le circuit extérieur,

- un électrolyte où se produit la conduction ionique qui assure le passage des ions lithium d'une électrode à l'autre,

- un séparateur permettant d'empêcher le contact entre les électrodes et donc les courts-circuits. Ces séparateurs peuvent être des membranes polymères microporeuses.

5 L'accumulateur peut avoir notamment la forme d'une pile bouton telle décrite sur la figure 1.

Les électrolytes employés dans les accumulateurs lithium ou lithium ion actuels sont des électrolytes liquides constitués d'un mélange de solvants organiques, le plus souvent des carbonates, dans lequel est dissout un sel de lithium.

Les solvants organiques les plus courants sont ainsi des carbonates cycliques ou non, tels que le carbonate d'éthylène (CE), le carbonate de propylène (CP), le carbonate de diméthyle (CDM), le carbonate de diéthyle (CDE), et le carbonate de vinylène (CV). Bien que permettant un très bon rendement, ces électrolytes organiques posent des problèmes de sécurité. En effet, ils sont inflammables et volatiles, ce qui peut générer des feux et des explosions dans certains cas. En outre ces électrolytes ne peuvent être utilisés à des températures supérieures à 60°C car, du fait de leur volatilité, ils peuvent provoquer le gonflement de l'accumulateur au lithium et conduire à une explosion de celui-ci.

Les sels de lithium ajoutés aux électrolytes sont le plus souvent choisis parmi les sels suivants :

- o LiPF_6 : hexafluorophosphate de lithium,
- o LiBF_4 : tétrafluoroborate de lithium,
- o LiAsF_6 : hexafluoroarsenate de lithium,

- o LiClO₄ : perchlorate de lithium,
- o LiBOB : bis oxalatoborate de lithium,
- o LiTFSI : bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de lithium,
- 5 o LiBetI : bis (perfluoroéthylsulfonyl) imide de lithium,
- o LiFSI : bis (fluorosulfonyl) imidure de lithium,
- o ou les sels de formule générale
10 Li [N (SO₂C_nF_{2n+1}) (SO₂C_mF_{2m+1})], où n et m identiques ou différents sont des entiers naturels compris entre 1 et 10, préférentiellement entre 1 et 5.

Afin de surmonter les problèmes de sécurité
15 et notamment d'inflammation, et d'accumulation de gaz dus à la faible stabilité thermique, à la pression de vapeur élevée et au faible point éclair des solvants organiques de ces électrolytes liquides, il a été proposé de les remplacer par des liquides ioniques.

20 On peut définir les liquides ioniques comme des sels liquides comprenant un cation et un anion. Les liquides ioniques sont ainsi généralement composés d'un cation organique volumineux, leur donnant une charge positive, auquel est associé un anion inorganique qui
25 leur donne une charge négative. En outre, les liquides ioniques sont, comme leur nom l'indique, généralement liquides dans l'intervalle de température 0°C à 200°C, notamment autour de la température ambiante, et ils sont ainsi souvent dénommés « RTIL » (ou « Room
30 Temperature Ionic Liquids » en langue anglaise).

La diversité des liquides ioniques est telle qu'il est possible de mettre au point un grand nombre d'électrolytes. Toutefois, il existe des familles de liquides ioniques plus intéressantes. Ces familles sont classées selon le type de cation utilisé. On peut citer notamment les cations suivants :

- o cation imidazolium di ou tri substitué,
- o ammonium quaternaire,
- o dialkyle pipéridinium,
- 10 o dialkyle pyrrolidinium,
- o dialkyle pyrazolium,
- o alkyle pyridinium,
- o tétra-alkyle phosphonium,
- o trialkyle sulfonium.

Les anions associés le plus souvent sont des anions ayant une charge délocalisée, tels que BF_4^- , $\text{B}(\text{CN})_4^-$, CH_3BF_3^- , $\text{CH}_2\text{CHBF}_3^-$, CF_3BF_3^- , $m\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_3^-$, PF_6^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{COCF}_3)(\text{SOCF}_3)^-$, $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, SCN^- , SeCN^- , CuCl_2^- , AlCl_4^- etc.

L'électrolyte liquide ionique est alors composé d'un liquide ionique jouant le rôle de solvant et d'un sel conducteur tel qu'un sel de lithium.

Les électrolytes liquides ioniques sont intéressants du point de vue de la sécurité dans toutes sortes d'applications électrochimiques, car ils affichent une grande stabilité thermique -pouvant aller par exemple jusqu'à 450°C pour les mélanges de 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, BMIBF_4 , et de LiBF_4 - ils ont une large plage de phase liquide, ils ne sont pas inflammables, et ils ont une tension de vapeur très faible.

Le document [1] décrit des électrolytes comprenant du tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium qui est un liquide ionique à température ambiante, et du ferrocène, du
5 tétrathiafulvalène ou du LiBF_4 .

Il est possible de combiner dans l'électrolyte, un solvant organique liquide classique et un liquide ionique comme le décrit le document [2], qui a trait à un électrolyte pour accumulateur au
10 lithium-ion qui comprend un mélange de tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium qui est un liquide ionique à température ambiante, de gamma-butyrolactone, et de tétrafluoroborate de lithium.

Le document [3] mentionne l'utilisation d'électrolytes à base de tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium (BMIBF_4) et de tétrafluoroborate de 1-éthyl-3-méthylimidazolium (EMIBF_4) dans des
15 accumulateurs au lithium-ion à électrodes spinelle.

Toutefois, il se produit au sein des électrolytes comprenant un mélange de liquides ioniques et de sels conducteurs tels que des sels de lithium, des phénomènes complexes qui sont à l'origine d'un
20 certain nombre de problèmes et d'inconvénients.

Ainsi, lorsque la concentration en sel de lithium augmente, ceci s'accompagne d'une baisse de la conductivité ionique et d'une augmentation de la viscosité. De plus les coefficients de diffusion du lithium dans ces mélanges diminuent pour une teneur en
25 sel de lithium croissante. En fait il se produit une
30

structuration du mélange qui diminue la mobilité des ions lithium

Le coefficient de diffusion du lithium dans ces électrolytes est inférieur à celui du cation
5 composant le liquide ionique. Il existe donc une compétition entre les cations lithium et les cations du liquide ionique. Les cations du liquide ionique arrivent plus rapidement à la surface de l'électrode chargée négativement, et bloquent l'accès de la
10 surface aux ions lithium qui ne peuvent pas s'intercaler dans le matériau d'intercalation de l'électrode. La réaction électrochimique ne peut donc pas avoir lieu. Les performances de l'accumulateur mettant en œuvre l'électrolyte en sont donc affectées.
15 Ce phénomène est exposé dans le document [6].

Il existe donc, au vu de ce qui précède, un besoin pour un électrolyte liquide ionique c'est-à-dire un électrolyte comprenant un liquide ionique jouant le rôle de solvant et un sel conducteur tel qu'un sel de
20 lithium, qui lorsqu'il est mis en œuvre dans un système électrochimique n'affecte pas de manière négative la réaction électrochimique et son rendement.

Il existe en particulier un besoin pour un électrolyte liquide ionique, qui lorsqu'il est utilisé
25 dans un accumulateur tel qu'un accumulateur rechargeable au lithium ne détériore pas sa capacité.

En d'autres termes il existe un besoin pour un électrolyte liquide ionique, qui, tout en présentant tous les avantages des électrolytes liquides ioniques
30 notamment en terme de sécurité d'utilisation, n'en présente pas les inconvénients en ce qui concerne la

mobilité des ions tels que les ions lithium, le coefficient de diffusion des ions tels que les ions lithium, et donc les performances insuffisantes de l'accumulateur.

5

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Le but de la présente invention est de fournir un électrolyte liquide ionique comprenant un liquide ionique et un sel conducteur qui réponde entre
10 autres aux besoins énumérés plus haut.

Le but de la présente invention est encore de fournir un électrolyte liquide ionique qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des électrolytes liquides ioniques de
15 l'art antérieur et qui résolve les problèmes de l'art antérieur.

Ce but, et d'autres encore sont atteints, conformément à l'invention, par un électrolyte liquide ionique comprenant au moins un liquide ionique de
20 formule C^+A^- où C^+ représente un cation et A^- représente un anion, et au moins un sel conducteur, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un surfactant anionique.

Le surfactant anionique peut être choisi
25 parmi les alkyl et alkylaryl-sulfates ; les savons tels que les sels de sodium d'acides gras ; les alkyl benzène sulfonates (ABS) ; les alcools sulfatés ; les alcools alkylés sulfatés ; les phosphates ; les gommes cellulosiques telles que la carboxyméthylcellulose
30 sodique ; et leurs mélanges.

Les surfactants anioniques préférés sont choisis parmi les alkyl sulfates comme le dodécylsulfate de sodium (SDS), la carboxyméthylcellulose sodique, et le stéarate de sodium.

L'électrolyte liquide ionique selon l'invention peut ne comprendre qu'au moins un surfactant anionique mais il peut, en outre, comprendre au moins un autre surfactant qui n'est pas un surfactant anionique choisi parmi les surfactants cationiques, les surfactants non ioniques et les surfactants zwitterioniques.

Le surfactant non ionique peut être choisi parmi les alcools et alkyl (notamment en C₈-C₉) phénols (poly) éthoxylés et/ou (poly) propoxylés, les esters de polyol, les esters de saccharose, les alcanolamides grasses, les copolymères oxydes d'éthylène /oxyde de propylène, et leurs mélanges.

Les surfactants non ioniques préférés sont choisis parmi les TRITON[®] X tels que le Triton[®] X-100 dont la formule est donnée plus bas, qui sont des octylphénol polyéthoxylés, les Tergitol[®] L (DOW) qui sont des copolymères oxyde d'éthylène/oxyde de propylène et les Tergitol[®] NP (DOW) qui appartiennent à la famille des alkylphénol polyéthoxylés, plus précisément des nonylphénols polyéthoxylés.

L'électrolyte liquide ionique selon l'invention n'a jamais été décrit dans l'art antérieur.

L'électrolyte liquide ionique selon l'invention se distingue fondamentalement des

électrolytes ioniques liquides de l'art antérieur en ce qu'il comprend un surfactant, ou tensioactif anionique.

Des tensioactifs sont certes souvent utilisés dans l'élaboration des électrodes d'accumulateurs mais la mise en œuvre de tensioactifs spécifiquement de tensioactifs anioniques dans des électrolytes liquides, qui plus est des électrolytes liquides ioniques n'a jamais été décrite ou suggérée. Les électrodes sont constituées de matériaux totalement différents des électrolytes ioniques et les problèmes qui se posent dans les électrodes n'ont rien de commun avec les problèmes qui se posent dans les électrolytes et notamment dans les électrolytes liquides ioniques.

Il a été constaté de manière étonnante que l'addition d'un surfactant ou tensioactif anionique dans un électrolyte liquide ionique conduisait notamment à une augmentation surprenante de la mobilité du cation du sel conducteur tel que le cation lithium, ainsi que du coefficient de diffusion de ce cation, par rapport au même électrolyte liquide ionique ne comprenant pas de tensioactif anionique.

Les performances d'un système électrochimique, par exemple d'un accumulateur, utilisant l'électrolyte selon l'invention sont améliorées, en particulier en terme de capacité pratique lorsqu'on les compare aux performances d'un système électrochimique, par exemple d'un accumulateur, utilisant un électrolyte analogue mais sans tensioactif anionique.

L'électrolyte selon l'invention ne présente pas les inconvénients des électrolytes liquides

ioniques de l'art antérieur notamment quant à la dégradation des performances des dispositifs électrochimiques tels que des accumulateurs mettant en œuvre ces électrolytes.

5 L'électrolyte selon l'invention apporte une solution aux problèmes qui étaient rencontrés dans les électrolytes liquides ioniques de l'art antérieur tout en présentant toujours les avantages inhérents aux électrolytes dont le solvant est un liquide ionique
10 pour ce qui est de la sécurité, de la non inflammabilité, de la faible tension de vapeur etc.

Avantageusement le cation C^+ du liquide ionique est choisi parmi les cations organiques.

Ainsi, le cation C^+ du liquide ionique peut
15 être choisi parmi les cations hydroxonium, oxonium, ammonium, amidinium, phosphonium, uronium, thiouronium, guanidinium, sulfonium, phospholium, phosphorolium, Iodonium, carbonium ; les cations hétérocycliques tels que les cations pyridinium, quinolinium,
20 isoquinolinium, imidazolium, pyrazolium, , imidazolinium, triazolium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrrolidinium, thiazolium, oxazolium, pyrazinium, piperazinium, pipéridinium, pyrrolium, pyrizinium, indolium, quinoxalinium, thiomorpholinium,
25 morpholinium, et indolinium ; et les formes tautomères de ceux-ci.

Avantageusement, le cation C^+ du liquide ionique est choisi parmi les imidazoliums non substitués ou substitués tels que les di-, tri-, tétra-
30 et penta-alkyl imidazoliums, les ammoniums quaternaires, les pipéridiniums non substitués ou

substitués tels que les dialkylpiperidiniums, les pyrrolidiniums non substitués ou substitués tels que les dialkylpyrrolidiniums, les pyrazoliums non substitués ou substitués tels que les dialkylpyrazoliums, les pyridiniums non substitués ou substitués tels que les alkylpyridiniums, les phosphoniums tels que les tétraalkylphosphoniums, les sulfoniums tels que les trialkylsulfoniums, et les formes tautomères de ceux-ci.

De préférence le cation C^+ du liquide ionique est choisi parmi les pipéridiniums tels que les dialkylpipéridiniums ; les ammoniums quaternaires tels que les ammoniums quaternaires portant quatre groupes alkyles ; les imidazoliums tels que les imidazoliums di-, tri-, tétra-, et penta substitués comme les di-, tri-, tétra- et penta-alkyl, imidazoliums ; et les formes tautomères de ceux-ci.

L'anion A^- du liquide ionique peut être choisi parmi les halogénures tels que Cl^- , BF_4^- , $B(CN)_4^-$, $CH_3BF_3^-$, $CH_2CHBF_3^-$, $CF_3BF_3^-$, $m-C_nF_{2n+1}BF_3^-$ où n est un entier tel que $1 \leq n \leq 10$, PF_6^- , $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, $N(COCF_3)(SOCF_3)^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, SCN^- , $SeCN^-$, $CuCl_2^-$, et $AlCl_4^-$.

L'anion A^- du liquide ionique est choisi de préférence parmi BF_4^- et TFSI- ($N(SO_2CF_3)_2^-$).

Un liquide ionique préféré comprend un cation C^+ choisi parmi les pipéridiniums, les ammoniums quaternaires et les imidazoliums, associé à un anion choisi parmi BF_4^- et TFSI- ($N(SO_2CF_3)_2^-$).

Un liquide ionique particulièrement préféré est le BMIBF₄ ou 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate.

Avantageusement, le sel conducteur est
5 choisi parmi les sels de lithium.

Ainsi, le sel conducteur peut être choisi parmi le LiPF₆ : hexafluorophosphate de lithium, le LiBF₄ : tétrafluoroborate de lithium, le LiAsF₆ : hexafluoroarsenate de lithium, le LiClO₄ : perchlorate
10 de lithium, le LiBOB : bis oxalatoborate de lithium, le LiFSI : bis (fluorosulfonyl) imidure de lithium, les sels de formule générale Li [N (SO₂C_nF_{2n+1}) (SO₂C_mF_{2m+1})] où n et m identiques ou différents sont des entiers naturels compris entre 1 et 10 tels que le LiTFSI :
15 bis (trifluorométhylsulfonyl) imidure de lithium ou LiN(CF₃SO₂)₂, ou le LiBeti : bis (perfluoroéthylsulfonyl) imidure de lithium, le LiODBF, le LiB(C₆H₅), le LiCF₃SO₃, le LiC(CF₃SO₂)₃ (LiTFSM), et leurs mélanges.

De préférence, le sel conducteur est choisi
20 parmi LiTFSI, LiPF₆, LiFSI, LiBF₄, et leurs mélanges.

L'électrolyte selon l'invention peut comprendre de 0,001 à 0,5 moles de surfactant anionique par mole de solvant liquide ionique préférentiellement
25 autour de 0,1 mole.

Avantageusement, l'électrolyte selon l'invention peut comprendre de 0,1 à 10 mol/L de sel conducteur.

L'électrolyte selon l'invention peut
30 comprendre en outre au moins un solvant organique tel que ceux traditionnellement employés par l'homme du

métier dans les électrolytes. Le solvant organique optionnel permet notamment d'abaisser la viscosité de l'électrolyte.

5 Mais l'électrolyte selon l'invention peut n'être constitué que par le ou les électrolyte(s) ionique(s), le ou les sel(s) conducteur(s), et le ou les surfactant(s).

Un électrolyte liquide ionique particulièrement préféré selon l'invention comprend 1,6
10 mol/L de LiPF_6 dans un mélange équimolaire de solvant liquide ionique BMIBF_4 et de SDS.

L'invention a aussi trait à un dispositif ou système électrochimique qui comprend un électrolyte liquide ionique tel que décrit ci-dessus.

15 Ce système électrochimique peut être en particulier un accumulateur électrochimique rechargeable tel qu'un accumulateur au lithium comprenant l'électrolyte liquide ionique tel que décrit ci-dessus, une électrode positive, et une électrode
20 négative.

L'accumulateur peut avoir notamment la forme d'une pile bouton.

L'invention va maintenant être décrite de manière plus précise dans la description qui suit,
25 donnée à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins joints dans lesquels :

La figure 1 est une vue schématique en coupe verticale d'un accumulateur sous forme de pile bouton comprenant un électrolyte, par exemple un
30 électrolyte à tester, selon l'invention, tel que

l'électrolyte préparé dans l'Exemple 1 ou dans l'Exemple 2.

Cette description se réfère généralement plus particulièrement à un mode de réalisation dans lequel l'électrolyte liquide ionique est l'électrolyte liquide ionique d'un accumulateur rechargeable au lithium, mais il est bien évident que la description qui suit pourra facilement être étendue, le cas échéant, à tout électrolyte liquide ionique pouvant être mis en œuvre dans tout dispositif ou système électrochimique.

L'électrolyte liquide ionique selon l'invention comprend au moins un liquide ionique, jouant le rôle de solvant, de formule C^+A^- où C^+ représente un cation et A^- représente un anion, au moins un sel conducteur, et en outre au moins un surfactant anionique.

Par au moins un liquide ionique on entend que l'électrolyte selon l'invention peut comprendre un seul liquide ionique ou qu'il peut comprendre plusieurs de ces liquides ioniques qui peuvent différer par exemple par la nature du cation et/ou de l'anion les constituant.

De même, par au moins un sel conducteur et au moins un surfactant anionique on entend que l'électrolyte selon l'invention peut comprendre respectivement un seul ou plusieurs sel(s) conducteur(s) et un seul ou plusieurs surfactant(s) anionique(s).

Le liquide ionique de l'électrolyte selon l'invention joue le rôle de solvant pour le sel

conducteur. Par « liquide » on entend généralement que le solvant liquide ionique est liquide dans une plage de température de 0 à 200°C, et qu'il est notamment liquide au voisinage de la température ambiante à 5 savoir de 15 à 30°C, de préférence de 20 à 25°C.

Il n'existe aucune limitation quant au choix pour le cation C⁺ du liquide ionique.

De préférence, le cation C⁺ est choisi parmi les cations organiques, notamment les cations 10 organiques « volumineux », c'est-à-dire les cations comportant des groupes connus de l'homme du métier en chimie organique pour présenter un encombrement stérique important.

Ainsi, le cation C⁺ du liquide ionique peut 15 être choisi parmi les cations hydroxonium, oxonium, ammonium, amidinium, phosphonium, uronium, thiouronium, guanidinium, sulfonium, phospholium, phosphorolium, Iodonium, carbonium ; les cations hétérocycliques, et les formes tautomères de ces cations.

20 Par cations hétérocycliques on entend des cations issus d'hétérocycles c'est-à-dire des cycles comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisi(s) généralement parmi, N, O, P, et S.

Ces hétérocycles peuvent être saturés, 25 insaturés, ou aromatiques, et ils peuvent en outre être condensés avec un ou plusieurs autres hétérocycles et/ou un ou plusieurs autres cycles carbonés saturés, insaturés ou aromatiques.

En d'autres termes ces hétérocycles peuvent 30 être monocycliques ou polycycliques.

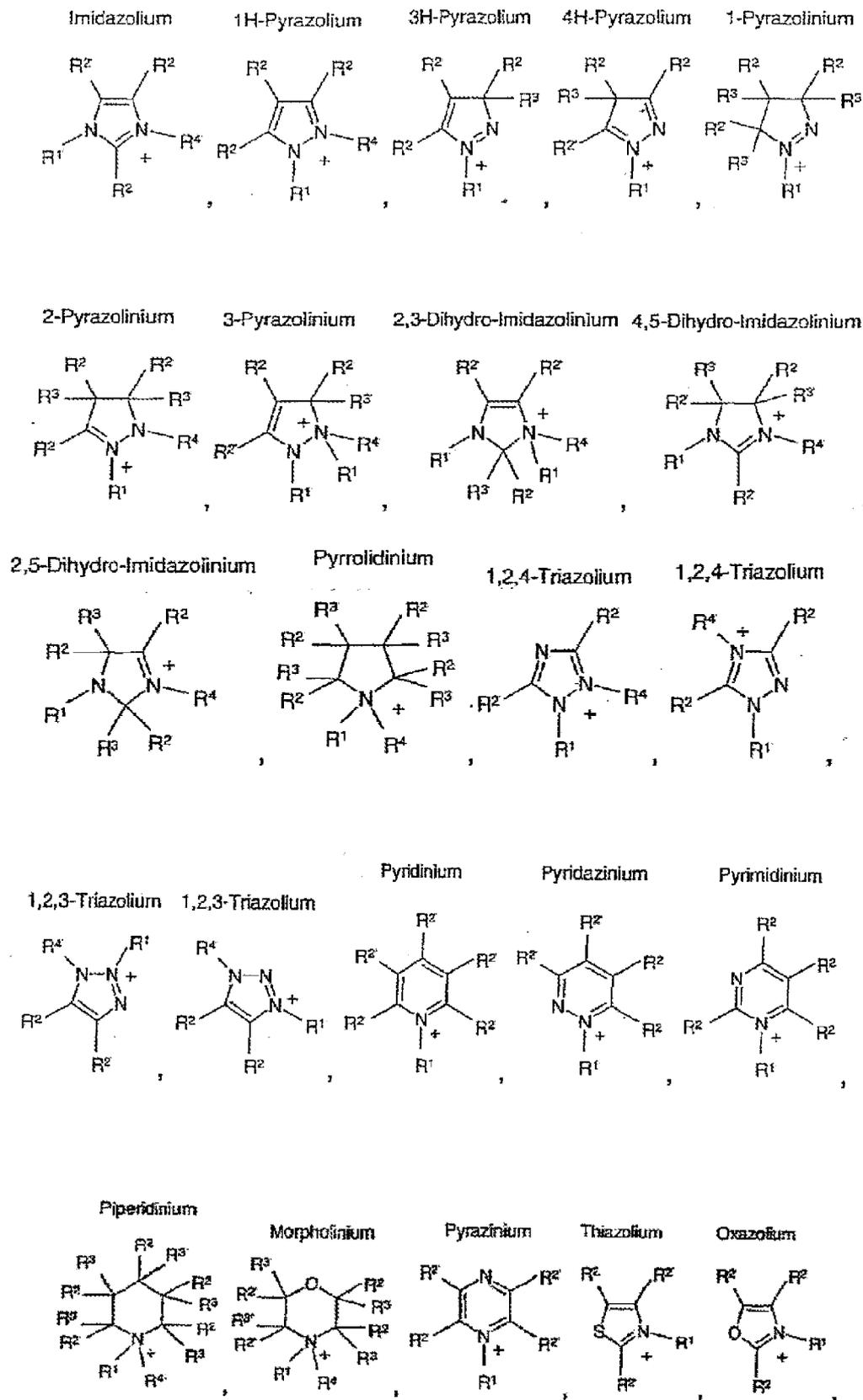
Ces hétérocycles peuvent en outre être substitués par un ou plusieurs substituants, choisi(s) de préférence parmi les groupes alkyle linéaires ou ramifiés de 1 à 20 atomes de carbone tels que les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, et t-butyle; les groupes cycloalkyle de 3 à 7C ; les groupes alcényles linéaires ou ramifiés de 1 à 20 atomes de carbone ; les groupes alcynyles linéaires ou ramifiés de 1 à 20 atomes de carbone ; les groupes aryle de 6 à 10 atomes de carbone tel que le groupe phényle ; les groupes alkyl (1 à 20 C) - aryle (6 à 10 C) tels que le groupe benzyle.

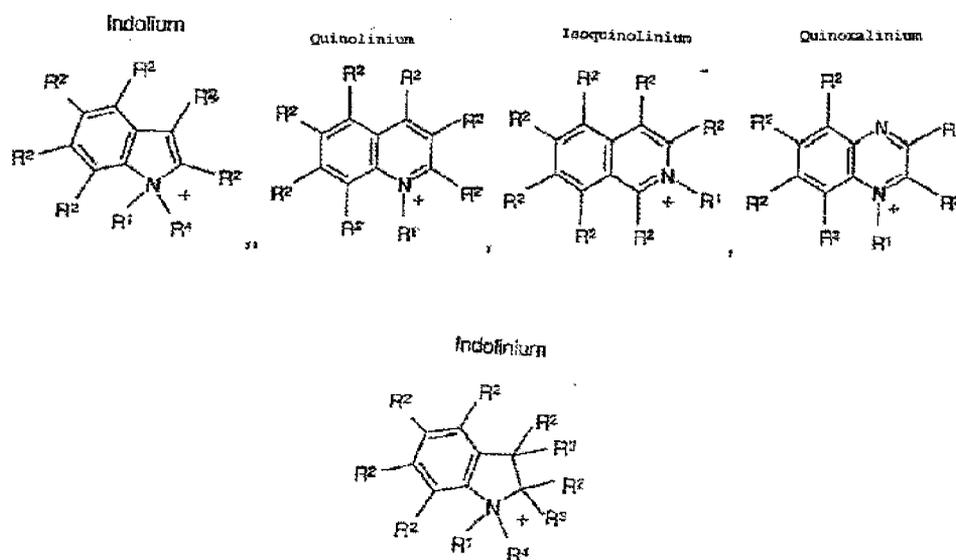
Les cations hétérocycliques pourront être choisis parmi les cations pyridinium, quinolinium, isoquinolinium, imidazolium, pyrazolium, imidazolinium, triazolium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrrolidinium, thiazolium, oxazolium, pyrazinium, piperazinium, pipéridinium, pyrrolium, pyrizinium, indolium, quinoxalinium, thiomorpholinium, morpholinium, et indolinium.

Ces cations pouvant être éventuellement substitués comme défini ci-dessus.

Les cations hétérocycliques incluent aussi les formes tautomères de ceux-ci.

On donne ci-dessous des exemples de cations hétérocycliques qui peuvent constituer le cation C^+ du solvant liquide ionique de l'électrolyte selon l'invention :





Dans ces formules les groupes R¹, R², R³ et
 5 R⁴, indépendamment les uns des autres, représentent un
 atome d'hydrogène ou un substituant choisi de
 préférence parmi les groupes déjà énumérés plus haut,
 notamment les groupes alkyle linéaires ou ramifiés de 1
 à 20 C.

10 La diversité des liquides ioniques est
 telle qu'il est possible de préparer un grand nombre
 d'électrolytes. Cependant, des familles de liquides
 ioniques sont plus intéressantes, notamment pour les
 applications plus particulièrement visées dans la
 présente. Ces familles de liquides ioniques sont
 15 définies par le type de cation C⁺ mis en œuvre.

Ainsi, de préférence, le cation C⁺ du
 liquide ionique de l'électrolyte selon l'invention sera
 choisi parmi les imidazoliums non substitués ou
 20 substitués tels que les di-, tri-, tétra- et penta-
 alkyl, imidazoliums, les ammoniums quaternaires, les
 pipéridiniums non substitués ou substitués tels que les

dialkylpipéridiniums, les pyrrolidiniums non substitués ou substitués tels que les dialkylpyrrolidiniums, les pyrazoliums non substitués ou substitués, les dialkylpyrazoliums, les pyridiniums non substitués ou substitués tels que les alkylpyridiniums, les phosphoniums les tétraalkylphosphoniums, et les sulfoniums tels que les trialkylsulfoniums.

De préférence le cation C^+ du liquide ionique est choisi parmi les pipéridiniums tels que les dialkylpipéridiniums, les ammoniums quaternaires tels que les ammoniums quaternaires portant quatre groupes alkyles, et les imidazoliums tels que les imidazoliums di-, tri-, terta-, et penta substitués comme les di-, tri-, tétra- et penta-alkyl, imidazoliums.

Comme on l'a déjà précisé plus haut, les groupes alkyle ont de 1 à 20 C et peuvent être linéaires ou ramifiés.

Parmi ces cations les dialkylpipéridinium, les ammoniums quaternaires portant quatre groupes alkyles, et les di-, tri-, tétra- et penta-alkyl, imidazoliums sont particulièrement préférés. Toutefois, en ce qui concerne les cations imidazolium les imidazolium di et trisubstitués présentent de meilleures propriétés physico-chimiques et électrochimiques et sont donc encore plus préférés.

Ces cations préférés ont été sélectionnés car le cation imidazolium possède les conductivités ioniques les plus grandes ainsi que la plus faible viscosité. Le cation pipéridinium montre lui une très grande stabilité électrochimique et des grandeurs de conductivité ionique et de viscosité moyenne. Enfin,

Les ammoniums quaternaires sont très stables électrochimiquement mais présentent des conductivités ioniques très faibles.

De même, Il n'existe aucune limitation
5 quant au choix pour l'anion A^- du liquide ionique.

De préférence le cation A^- du liquide ionique est choisi parmi les halogénures tels que Cl^- , BF_4^- , $B(CN)_4^-$, $CH_3BF_3^-$, $CH_2CHBF_3^-$, $CF_3BF_3^-$, $m-C_nF_{2n+1}BF_3^-$ (où n est un entier tel que $1 \leq n \leq 10$), PF_6^- , $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$,
10 $N(SO_2CF_3)_2^-$, $N(COCF_3)(SOCF_3)^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, SCN^- , $SeCN^-$, $CuCl_2^-$, et $AlCl_4^-$.

Des anions particulièrement préférés sont les anions BF_4^- et $TFSI^-(N(SO_2CF_3)_2^-)$.

Ces anions permettent en effet d'augmenter
15 la conductivité ionique et de diminuer la viscosité. De plus l'anion $TFSI^-$ est légèrement plus stable à haut potentiel. Il est bien évident que d'autres anions peuvent toutefois être choisis.

Un liquide ionique particulièrement préféré
20 pour l'électrolyte liquide ionique selon l'invention comprend en tant qu'anion un anion BF_4^- ou $TFSI^-(N(SO_2CF_3)_2^-)$ et en tant que cation un cation pipéridinium, ammonium quaternaire ou imidazolium. L'association d'un tel anion et d'un tel cation
25 communique à l'électrolyte liquide ionique des propriétés extrêmement avantageuses.

Un exemple de liquide ionique convenant particulièrement bien à une utilisation dans l'électrolyte liquide ionique selon l'invention est le
30 $BMIBF_4$ ou 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate.

D'autres exemples de liquides ioniques sont donnés dans les documents [4] et [5], à la description desquels on pourra se référer.

Il n'existe aucune limitation quant au choix du sel conducteur de l'électrolyte liquide ionique selon l'invention.

Le sel conducteur est de préférence un sel de lithium, notamment dans le cas où l'électrolyte liquide ionique selon l'invention est l'électrolyte d'un accumulateur rechargeable au lithium ou au lithium-ion.

Ce sel de lithium peut être choisi parmi le LiPF_6 : hexafluorophosphate de lithium, le LiBF_4 : tétrafluoroborate de lithium, le LiAsF_6 : hexafluoroarsenate de lithium, le LiClO_4 : perchlorate de lithium, le LiBOB : bis oxalatoborate de lithium, le LiFSI : bis (fluorosulfonyl) imidure de lithium, les sels de formule générale $\text{Li} [\text{N} (\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}) (\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})]$ où n et m identiques ou différents sont des entiers naturels compris entre 1 et 10, tels que le LiTFSI : bis (trifluorométhylsulfonyl) imidure de lithium ou $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, ou le LiBet : bis (perfluoroéthylsulfonyl) imidure de lithium, le LiODBF , le $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$, le LiCF_3SO_3 , le $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), et leurs mélanges.

Les sels de lithium à ajouter dans les liquides ioniques sont préférentiellement, dans l'ordre :

- o 1^{er} : LiTFSI ,
- o 2^{ème} : LiPF_6 ,
- o 3^{ème} : LiFSI ,

o 4^{ème} : LiBF₄.

En effet, les meilleures conductivités ioniques sont obtenues pour ces sels, et de plus avec LiTFSI la viscosité est la plus faible.

5 La concentration totale du ou des sels conducteur(s) dans les liquides ioniques peut être comprise entre 0,1 mol/l par litre de solvant liquide ionique jusqu'à leur limite de solubilité dans le solvant liquide ionique choisi, de préférence elle est
10 de 0,1 à 10 mol/l.

Le surfactant anionique peut être considéré comme le constituant essentiel, fondamental de l'électrolyte selon l'invention car c'est le constituant qui différencie l'électrolyte selon
15 l'invention des électrolytes de l'art antérieur et que c'est ce surfactant qui est à l'origine des propriétés surprenantes et avantageuses de l'électrolyte selon l'invention.

Rappelons tout d'abord qu'un surfactant,
20 aussi appelé agent dispersant, agent mouillant, ou tensioactif est un produit chimique possédant des propriétés amphiphiles c'est-à-dire qu'il présente deux parties de polarités différentes :

- o une partie lipophile apolaire qui
25 retient les matières 'grasses' (possédant une chaîne carbonée),
- o une partie hydrophile polaire.

De manière générale, ces agents dispersants permettent de fixer les particules hydrophobes (ou
30 lipophiles) contenues dans une solution hydrophile telle que l'eau ce qui permet de créer une dispersion.

De plus ils permettent de diminuer les interactions des surfaces car ils abaissent l'énergie libre.

Il existe quatre types de surfactants ou tensioactifs :

- 5 o Les tensioactifs anioniques dans lesquels la partie hydrophile polaire de la molécule est chargée négativement,
- 10 o Les tensioactifs cationiques dans lesquels la partie hydrophile est chargée positivement,
- o Les tensioactifs zwiterioniques ou amphotères qui comportent une charge positive et négative, la charge globale
15 de la partie polaire est nulle,
- o Les tensioactifs non ioniques dans lesquels la molécule ne comporte aucune charge nette.

20 Le surfactant, tensioactif, mis en œuvre dans l'électrolyte liquide ionique selon l'invention est un tensioactif anionique.

 Cependant, l'électrolyte liquide ionique selon l'invention peut, outre un ou plusieurs
25 surfactant(s) anionique(s), comprendre en outre un ou plusieurs surfactants qui ne sont pas des surfactants anioniques et qui est(sont) choisi(s) parmi les surfactants cationiques, non ioniques, et zwitterioniques.

30 Les liquides ioniques sont des solvants particuliers dans lesquels un grand nombre

d'interactions intra et intermoléculaires prennent place par exemple : interactions coulombiennes, interactions dipôle-dipôle, liaisons hydrogène, forces de Van Der Waals etc. et les inventeurs ont mis en évidence que l'addition d'un surfactant anionique à un électrolyte liquide ionique comprenant un solvant liquide ionique permet, sans vouloir être lié par aucune théorie, de réaliser deux actions :

- o Une première action est de diminuer l'encombrement stérique de la structure complexe autour du cation du sel conducteur, tel que l'ion lithium, et donc ainsi accroître la mobilité de ce cation tel que le cation lithium.
- o Une deuxième action est de piéger le cation du liquide ionique en l'associant à une molécule volumineuse chargée négativement avec laquelle il s'associe grâce à des interactions coulombiennes provoquant ainsi la diminution de son coefficient de diffusion et donc de sa mobilité dans le milieu.

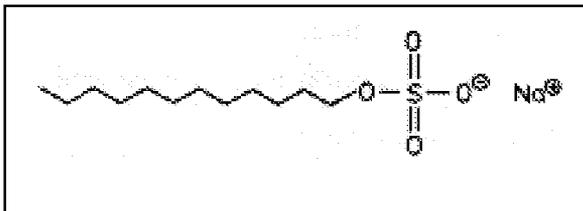
Le mode d'action des surfactants anioniques et des surfactants non ioniques éventuels est précisé ci-dessous.

Le surfactant anionique peut être choisi parmi les alkyl sulfates et alkyl aryl sulfates ; les savons tels que les sels de sodium d'acides gras ; les alkyl benzène sulfonates (ABS) ; les alcools sulfatés,

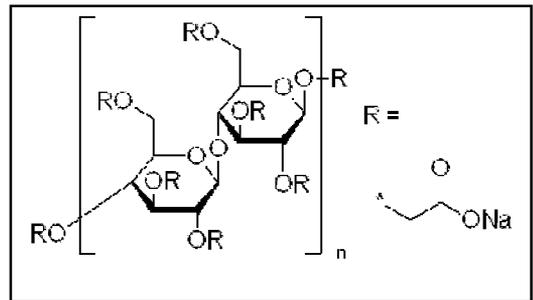
les alcools alkylés sulfatés ; les phosphates ; les gommes cellulosiques telles que la carboxyméthylcellulose sodique ; et leurs mélanges. De préférence il est choisi parmi les alkyl sulfates, dont le groupe alkyle comprend généralement de 1 à 20 C, tel que le dodécylsulfate de sodium (SDS) aussi appelé laurylsulfate de sodium (formule I ci-dessous) de formule chimique $\text{NaC}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4$; et la carboxyméthylcellulose sodique (formule II ci-dessous).

10

15



Formule I



Formule II

20

Le surfactant non ionique éventuel peut être choisi parmi les alcools et alkyl (notamment en $\text{C}_8\text{-C}_9$) phénols (poly) éthoxylés et/ou (poly) propoxylés, les esters de polyol, les esters de saccharose, les alcanolamides grasses, les copolymères oxydes d'éthylène/oxyde propylène, et leurs mélanges.

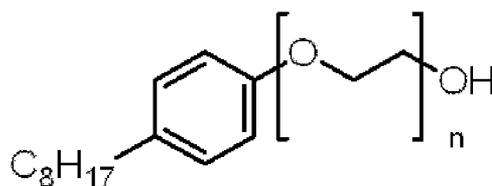
Les surfactants non ioniques éventuels préférés sont choisis parmi les TRITON® X tels que le Triton® X-100 dont la formule est donnée plus bas, qui sont des octylphénol polyéthoxylés, les Tergitol® L (DOW) qui sont des copolymères oxyde d'éthylène/oxyde

30

de propylène, aussi dénommés "Polyéther polyols", et les Tergitol[®] NP (DOW) qui appartiennent à la famille des alkylphénol polyéthoxylés, plus précisément des nonylphénols polyéthoxylés, et qui sont aussi dénommés
5 "Nonylphénol éthoxylés".

Le Triton[®] X-100 répond à la formule III ci-dessous dans laquelle n représente 9 ou 10. Le Triton[®] X-100 est disponible notamment auprès de la société Sigma Aldrich[®].

10



Formule III

L'électrolyte selon l'invention comprend
15 généralement de 0,001 à 0,5 moles de surfactant anionique par mole de solvant liquide ionique.

Ainsi, le nombre de moles de surfactant à ajouter peut être de moitié inférieure au nombre de moles du solvant liquide ionique. Toutefois des
20 quantités inférieures par exemple de 0,01 à 0,1 peuvent être ajoutées.

En ajoutant un surfactant anionique à un électrolyte liquide ionique, le nombre de porteurs de charges au sein de l'électrolyte liquide ionique va
25 augmenter, ce qui peut être gênant au niveau de la compétition entre les différents ions en solution. Cependant le surfactant anionique est généralement

composé d'une molécule anionique volumineuse associée à un petit cation. Il va se produire des interactions coulombiennes entre le cation du liquide ionique et l'anion du surfactant provoquant leur association. Il y
5 aura donc création de paires d'ions entre le cation du liquide ionique et l'anion du surfactant ce qui aura pour conséquence de freiner, de piéger, le cation du liquide ionique, qui présente au départ une mobilité plus grande que celle du cation du sel conducteur tel
10 que le cation lithium.

Le cation du liquide ionique diffusera alors dans le milieu moins rapidement. Il n'encombrera donc plus la surface de l'électrode chargée négativement vers laquelle ne diffuse pas le cation
15 lithium et dans laquelle il doit s'insérer pour assurer le passage du courant. La compétition entre les deux cations est donc réduite.

L'addition éventuelle d'un surfactant non ionique dans un mélange de liquides ioniques et d'un
20 soluté tel qu'un sel de lithium permet la formation de micelles qui limitent le pouvoir de solvation du liquide ionique. Ainsi l'ion tel que l'ion lithium dissout dans le liquide ionique voit sa couche de solvation («solvation» en anglais) réduite par
25 l'ajout du surfactant. Concrètement, le nombre de molécules de solvant, à savoir le nombre d'anions et de cations du liquide ionique, autour du cation tel que le cation lithium est plus faible, réduisant donc son encombrement stérique. La mobilité du cation tel que le
30 cation lithium va augmenter, de même que son coefficient de diffusion, et les performances du

dispositif, système électrochimique contenant l'électrolyte liquide ionique tel qu'un accumulateur vont être améliorées en terme de capacité pratique.

De plus le volume réel occupé par le lithium et sa sphère de solvatation étant plus faible, l'insertion dans les matériaux d'électrodes se trouve alors facilitée et l'échange électronique dans l'électrode est plus rapide.

Par ailleurs, plus la couche de solvatation est importante autour du cation tel que le cation lithium, plus les risques de détériorer les matériaux d'électrodes lors de son insertion sont importants, réduisant alors l'efficacité de l'électrode et donc les performances de l'accumulateur. En conséquence, réduire la couche de solvatation minimise le risque de détérioration de la structure de l'électrode.

Enfin, le surfactant anionique et le surfactant non ionique éventuel vont agir sur la couche de passivation de l'électrode négative. Cette couche en présence du surfactant va être plus fine et plus homogène, limitant la formation de dendrites et donc diminuant le risque de courts-circuits.

Il a été en outre constaté que l'ajout d'un surfactant anionique, tel que le dodécyl sulfate de sodium (SDS), à un électrolyte liquide ionique a généralement pour conséquence de diminuer la conductivité ionique dans l'électrolyte liquide ionique.

Cette diminution de la conductivité ionique peut sembler pénalisante. Toutefois, malgré cette diminution, et de manière étonnante, les performances

en cyclage de l'accumulateur contenant l'électrolyte liquide avec un surfactant anionique sont accrues, et la capacité pratique de l'accumulateur est meilleure.

En pratique, il a été observé une augmentation de capacité de 5% sur les premiers cycles pour l'électrolyte avec un additif surfactant anionique ; de plus il y a moins de capacité irréversible au premier cycle, par rapport à un système sans surfactant.

De plus l'ajout d'un surfactant anionique tel que le SDS, s'accompagne d'une structuration de l'électrolyte et d'une augmentation de sa viscosité.

En effet, il se forme un gel d'électrolyte liquide ionique. Ceci prouve qu'il existe des interactions dans le volume de l'électrolyte.

En résumé on peut dire que l'électrolyte ionique selon l'invention présente notamment les avantages suivants :

- o L'électrolyte liquide ionique avec un surfactant anionique en tant qu'additif permet d'augmenter la capacité pratique de l'accumulateur par rapport à un accumulateur contenant un électrolyte liquide ionique sans additif surfactant anionique.
- o L'électrolyte selon l'invention permet de diminuer la solvatation des ions non organiques en solution.
- o L'électrolyte favorise l'insertion du lithium dans les matériaux d'intercalation.

- o L'électrolyte selon l'invention est stable à haute température et peut donc être utilisé à des températures bien supérieures à 60°C.
- 5 o L'électrolyte favorise la diffusion du cation lithium.

L'électrolyte selon l'invention peut ne contenir que le ou les liquide(s) ionique(s), que le ou les sel(s) conducteur(s) et que le ou les surfactants(s), en d'autres termes l'électrolyte
10 selon l'invention peut être constitué par le ou les liquide(s) ionique(s), le ou les sel(s) conducteur(s), le ou les surfactant(s) anioniques et le ou les autres surfactant(s) (non anionique(s))
15 éventuel(s).

L'électrolyte selon l'invention peut contenir en outre d'autres composants tels que des solvants organiques. Par exemple l'électrolyte liquide ionique selon l'invention peut en outre
20 comprendre un ou plusieurs solvants organiques « classiques » (c'est-à-dire des solvants qui ne sont pas des liquides ioniques) tels que les solvants couramment utilisés dans les électrolytes comme les carbonates, dans une proportion de 5 à 20 % en masse
25 de la masse de l'électrolyte, notamment afin d'abaisser la viscosité de l'électrolyte.

L'électrolyte liquide ionique décrit plus haut peut être utilisé dans tout système électrochimique mettant en œuvre un électrolyte.

30 Ce système électrochimique peut être notamment un accumulateur électrochimique rechargeable

à électrolyte non aqueux tel qu'un accumulateur ou batterie au lithium, qui outre l'électrolyte liquide ionique tel que défini plus haut comprend une électrode positive et une électrode négative.

5 Les électrodes comprennent un liant qui est généralement un polymère organique, une matière électrochimiquement active d'électrode positive ou négative, éventuellement un ou des additif(s) conducteur(s) électronique(s), et un collecteur de
10 courant.

Dans l'électrode positive la matière électrochimiquement active peut être choisie parmi les composés déjà cités plus haut dans la présente description; et parmi LiCoO_2 ; les composés dérivés de
15 LiCoO_2 obtenus par substitution de préférence par Al, Ti, Mg, Ni et Mn, par exemple $\text{LiAl}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ou $x < 0,5$ et $y < 1$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$; LiMn_2O_4 ; LiNiO_2 ; les composés dérivés de LiMn_2O_4 obtenus par substitution de préférence par Al, Ni et Co; LiMnO_2 ; les composés
20 dérivés de LiMnO_2 obtenus par substitution de préférence par Al, Ni, Co, Fe, Cr et Cu, par exemple $\text{LiNi}_{0,5}\text{O}_2$; les olivines LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LiMnPO_4 , LiCoPO_4 ; les phosphates et sulfates de fer hydratés ou non; $\text{LiFe}_2(\text{PO}_4)_3$; les phosphates et les sulfates de
25 vanadyle hydratés ou non, par exemple VOSO_4 et Li_xVOPO_4 ; $n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 3$, $0 < n < 2$); $\text{Li}_{(1+x)}\text{V}_3\text{O}_8$, $0 < x < 4$; $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $n\text{H}_2\text{O}$, avec $0 < x < 3$ et $0 < n < 2$; et leurs mélanges.

Dans l'électrode négative, la matière électrochimiquement active peut être choisie parmi les
30 composés déjà cités plus haut dans la présente description; et parmi les composés carbonés tels que

les graphites naturels ou synthétiques et les carbones désordonnés ; les alliages de lithium de type Li_xM avec $\text{M}=\text{Sn}, \text{Sb}, \text{Si}$; les composés $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ avec $0 < x < 13$; les borates de fer ; les oxydes simples à décomposition réversible par exemple $\text{CoO}, \text{Co}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3$; les pnictures, par exemple $\text{Li}_{(3-x-y)}\text{Co}_y\text{N}, \text{Li}_{(3-x-y)}\text{Fe}_y\text{N}, \text{Li}_x\text{MnP}_4, \text{Li}_x\text{FeP}_2$; Li_xFeSb_2 ; et les oxydes à insertion tels que les titanates par exemple $\text{TiO}_2, \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}, \text{Li}_x\text{NiP}_2, \text{Li}_x\text{NiP}_3, \text{MoO}_3$ et WO_3 et leurs mélanges, ou tout matériau connu de l'homme du métier dans ce domaine de la technique.

L'additif conducteur électronique éventuel peut être choisi parmi les particules métalliques telles que les particules d'Ag, le graphite, le noir de carbone, les fibres de carbone, les nanofils de carbone, les nanotubes de carbone et les polymères conducteurs électroniques, et leurs mélanges.

Les collecteurs de courant sont généralement en cuivre pour l'électrode négative, ou en aluminium pour l'électrode positive.

L'accumulateur peut avoir notamment la forme d'une pile bouton.

Les différents éléments d'une pile bouton, en acier inoxydable 316L, sont décrits sur la figure 1.

Ces éléments sont les suivants :

- les parties supérieure (5) et inférieure (6) du boîtier en inox,
- le joint en polypropylène (8),
- les cales en inox (4), qui servent à la fois éventuellement à la découpe du lithium métal puis, plus tard, à assurer le bon contact des collecteurs

de courant avec les parties externes de la pile,

- un ressort (7), qui assure le contact entre tous les éléments,
- 5 - un séparateur microporeux (2),
- des électrodes (1) (3).

L'invention va maintenant être décrite en référence à l'exemple suivant, donné à titre illustratif et non limitatif.

10

Exemple :

On prépare un électrolyte conforme à l'invention comprenant un liquide ionique, un sel de lithium et un surfactant anionique.

15

o Le liquide ionique est le BMIBF₄ ou 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate.

o Le sel de lithium est le LiPF₆, ou hexafluorophosphate de lithium.

20

o Le surfactant est le sodium dodecyl sulfate ou SDS.

L'électrolyte est formulé en dissolvant 1,6 mol/l de LiPF₆ dans un mélange équimolaire de solvant liquide ionique BMIBF₄ et de SDS.

25

L'électrolyte préparé ci-dessus dans l'exemple a ensuite été testé en cellule format pile bouton.

On a testé dans les mêmes conditions le même électrolyte sans surfactant anionique.

30

Chaque pile bouton est montée en respectant scrupuleusement le même protocole. Sont ainsi empilés à

partir du fond du boîtier de la pile comme cela est montré sur la figure 1 :

- 5 - une électrode négative (1) Ø 14 mm, il s'agit pour ces tests d'une électrode dont la matière active est du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, mais on pourrait utiliser toute autre matière active d'électrode négative choisie notamment parmi les matières actives classiques utilisées dans la technique pour une électrode négative en milieu non aqueux ;
- 10 - 200 µl d'électrolyte tel que préparé dans l'exemple ou bien l'électrolyte sans surfactant anionique ;
- 15 - un séparateur qui est une membrane microporeuse en polyoléfine, plus précisément une membrane microporeuse en polypropylène Celgard® (2) Ø 16,5 mm ;
- 20 - une électrode positive dont la matière active est du $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, mais on pourrait utiliser une pastille de lithium ou tout autre type de matière active d'électrode positive choisie notamment parmi les matières actives classiques utilisées dans la technique pour une électrode positive en milieu non aqueux ;
- 25 - un disque ou cale en inox (4),
- 30 - un couvercle en inox (5) et un fond en inox (6),

- un ressort en inox (7) et un joint en polypropylène (8).

Le boîtier en inox est alors fermé à l'aide d'une sertisseuse, le rendant parfaitement étanche à l'air. Pour vérifier si les piles sont opérationnelles, celles-ci sont contrôlées par la mesure de la tension à l'abandon.

Du fait de la forte réactivité du lithium et de ses sels à l'oxygène et à l'eau, la mise en pile bouton se fait en boîte à gants. Celle-ci est maintenue en légère surpression sous atmosphère d'argon anhydre. Des capteurs permettent de surveiller continuellement la concentration en oxygène et en eau. Typiquement, ces concentrations doivent rester inférieures au ppm.

L'électrolyte préparé dans l'exemple et l'électrolyte sans surfactant anionique, sont montés dans les piles boutons conformément à la procédure décrite ci-dessus et subissent des cyclages, c'est-à-dire des charges et des décharges à courant constant à différents régimes pendant 20 cycles pour évaluer la capacité pratique de la pile.

Une fois la pile bouton faite, on lui fait subir des charges et décharges à courant constant à différents régimes pendant 20 cycles pour évaluer la capacité pratique de la pile.

Il a été observé une augmentation de capacité de 5% sur les premiers cycles pour l'électrolyte avec l'additif surfactant anionique ; de plus il y a moins de capacité irréversible au premier cycle, par rapport à un système sans surfactant.

RÉFÉRENCES

- [1] J. FULLER et al, J.Electrochem. Soc., Vol. 144, No 11, November 1997, 3881 - 3886.
- [2] A. CHAGNES et al, Journal of Power Sources 145 (2005), 82 - 88.
- [3] E. MARKEVICH et al, Electrochemistry Communications 8 (2006), 1331 - 1334.
- [4] EP-A1-1 734 047
- [5] WO-A2-2007/068822
- [6] S-Y. LEE et al, J. Phys. Chem. B 2005, 109, 13663-13667.

REVENDICATIONS

1. Électrolyte liquide ionique comprenant au moins un liquide ionique de formule C^+A^- où C^+ 5 représente un cation et A^- représente un anion, et au moins un sel conducteur, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins un surfactant anionique.

2. Électrolyte selon la revendication 1 10 dans lequel le surfactant anionique est choisi parmi les alkyl et alkylaryl sulfates ; les savons tels que les sels de sodium d'acides gras ; les alkyl benzène sulfonates (ABS) ; les alcools sulfatés ; les alcools alkylés sulfatés ; les phosphates ; les gommes 15 cellulosiques telles que la carboxyméthylcellulose sodique ; et leurs mélanges.

3. Electrolyte selon la revendication 2 dans lequel le surfactant anionique est choisi parmi 20 les alkyl sulfates comme le dodécylsulfate de sodium (SDS), la carboxyméthylcellulose sodique, et le stéarate de sodium.

4. Electrolyte selon l'une quelconque des 25 revendications 1 à 3 qui comprend en outre au moins un autre surfactant choisi parmi les surfactants cationiques, les surfactants non ioniques et les surfactants zwitterioniques.

30 5. Électrolyte selon la revendication 4 dans lequel le surfactant non ionique est choisi parmi les alcools et alkyl (notamment en C_8-C_9) phénols (poly)

éthoxylés et/ou (poly) propoxylés, les esters de polyol, les esters de saccharose, les alcanolamides grasses, les copolymères oxyde d'alkylène/oxyde de propylène, et leurs mélanges.

5

6. Electrolyte selon la revendication 5 dans lequel le surfactant non ionique est choisi parmi les TRITON[®] X tels que le Triton[®] X-100, les Tergitol[®] L et les Tergitol[®] NP.

10

7. Électrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le cation C⁺ du liquide ionique est choisi parmi les cations organiques.

15

8. Électrolyte selon la revendication 7, dans lequel le cation C⁺ du liquide ionique est choisi parmi les cations hydroxonium, oxonium, ammonium, amidinium, phosphonium, uronium, thiouronium, guanidinium, sulfonium, phospholium, phosphorolium, iodonium, carbonium ; et les cations hétérocycliques tels que les cations pyridinium, quinolinium, isoquinolinium, imidazolium, pyrazolium, imidazolinium, triazolium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrrolidinium, thiazolium, oxazolium, pyrazinium, piperazinium, pipéridinium, pyrrolium, pyrizinium, indolium, quinoxalinium, thiomorpholinium, morpholinium, et indolinium ; et les formes tautomères de ceux-ci.

25
30

9. Électrolyte selon la revendication 8 dans lequel le cation C⁺ du liquide ionique est choisi parmi les imidazoliums non substitués ou substitués

tels que les di-, tri-, tétra- et penta-alkyl imidazoliums, les ammoniums quaternaires, les pipéridiniums non substitués ou substitués tels que les dialkylpipéridiniums, les pyrrolidiniums non substitués
5 ou substitués tels que les dialkylpyrrolidiniums, les pyrazoliums non substitués ou substitués tels que les dialkylpyrazoliums, les pyridiniums non substitués ou substitués tels que les alkylpyridiniums, les phosphoniums tels que les tétraalkylphosphoniums, les
10 sulfoniums tels que les trialkylsulfoniums ; et les formes tautomères de ceux-ci.

10. Électrolyte selon la revendication 9, dans lequel le cation C^+ du liquide ionique est choisi
15 parmi les pipéridiniums tels que les dialkylpipéridiniums ; les ammoniums quaternaires tels que les ammoniums quaternaires portant quatre groupes alkyles ; les imidazoliums tels que les imidazoliums di-, tri-, tétra-, et penta substitués comme les di-,
20 tri-, tétra- et penta-alkylimidazoliums ; et les formes tautomères de ceux-ci.

11. Électrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel l'anion A^- du
25 liquide ionique est choisi parmi les halogénures tels que Cl^- , BF_4^- , $B(CN)_4^-$, $CH_3BF_3^-$, $CH_2CHBF_3^-$, $CF_3BF_3^-$, $m-C_nF_{2n+1}BF_3^-$ où n est un entier tel que $1 \leq n \leq 10$, PF_6^- , $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, $N(COCF_3)(SOCF_3)^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, SCN^- , $SeCN^-$, $CuCl_2^-$, et $AlCl_4^-$.

12. Electrolyte selon la revendication 11 dans lequel l'anion A^- du liquide ionique est choisi parmi BF_4^- et $TFSI-(N(SO_2CF_3)_2^-)$.

5 13. Électrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le liquide ionique comprend un cation C^+ choisi parmi les pipéridiniums, les ammoniums quaternaires et les imidazoliums, associé à un anion A^- choisi parmi BF_4^- et
10 $TFSI-(N(SO_2CF_3)_2^-)$.

14. Électrolyte selon la revendication 13 dans lequel le liquide ionique est le BMIBF₄ ou 1-butyl-3-méthylimidazolium tétrafluoroborate.

15 15. Électrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le sel conducteur est choisi parmi les sels de lithium.

20 16. Électrolyte selon la revendication 15 dans lequel le sel conducteur est choisi parmi le LiPF₆ : hexafluorophosphate de lithium, le LiBF₄ : tétrafluoroborate de lithium, le LiAsF₆ : hexafluoroarsenate de lithium, le LiClO₄ : perchlorate
25 de lithium, le LiBOB : bis oxalatoborate de lithium, le LiFSI : bis (fluorosulfonyl) imidure de lithium, les sels de formule générale Li [N (SO₂C_nF_{2n+1}) (SO₂C_mF_{2m+1})] où n et m identiques ou différents sont des entiers naturels compris entre 1 et 10, tels que le LiTFSI :
30 bis (trifluorométhylsulfonyl) imidure de lithium ou LiN(CF₃SO₂)₂, ou le LiBeti : bis (perfluoroéthylsulfonyl) imidure de lithium, le LiODBF,

le $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$, le LiCF_3SO_3 , le $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), et leurs mélanges.

17. Électrolyte selon la revendication 16 dans lequel le sel conducteur est choisi parmi LiTFSI, LiPF_6 , LiFSi, LiBF_4 , et leurs mélanges.

18. Électrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes qui comprend de 0,001 à 0,5 moles de surfactant anionique par mole de solvant liquide ionique.

19. Électrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes qui comprend de 0,1 à 10 mol/L de sel conducteur.

20. Électrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes qui comprend en outre au moins un solvant organique.

21. Électrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 19 constitué par le ou les électrolyte(s) ionique(s), le ou les sel(s) conducteur(s), le ou les surfactant(s) anionique(s), et le ou les autres surfactant(s) éventuel(s).

22. Électrolyte liquide selon l'une quelconque des revendications précédentes qui comprend 1,6 mol/l de LiPF_6 dans un mélange équimolaire de solvant liquide ionique BMIBF₄ et de SDS.

23. Système électrochimique comprenant un électrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 22.

5 24. Accumulateur électrochimique rechargeable, en particulier accumulateur au lithium comprenant un électrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, une électrode positive et une électrode négative.

10 25. Accumulateur selon la revendication 24 qui est une pile bouton.

1 / 1

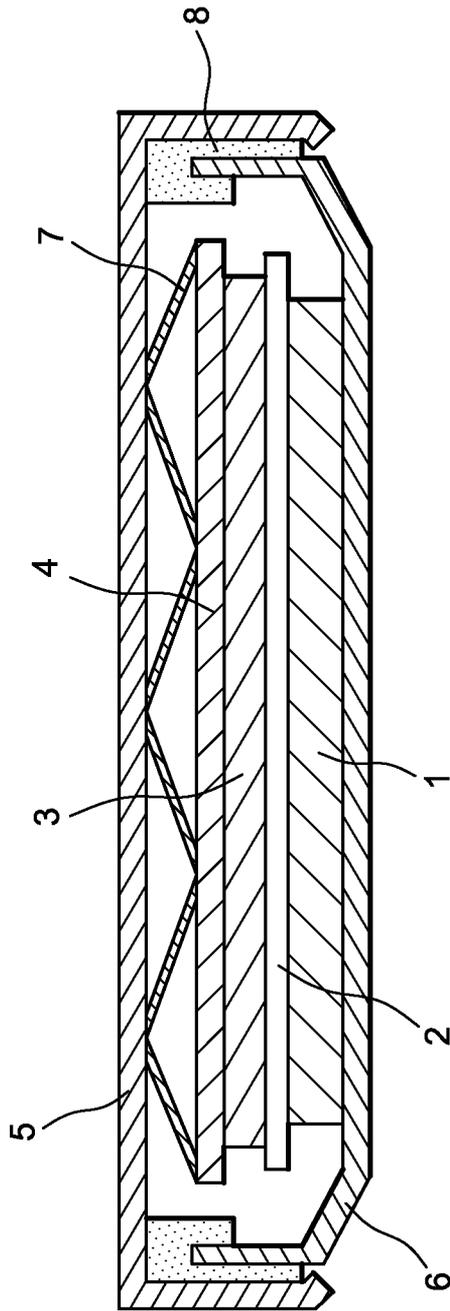


Figure unique

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/058775

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. H01M10/40		
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 practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2007/026318 A1 (KISHI TAKASHI [JP]; SARUWATARI HIDESATO [JP]; KUBOKI TAKASHI [JP]) 1 February 2007 (2007-02-01)	1-3, 7-25
Y	paragraphs [0014] - [0023], [0033], [0034], [0070] - [0074], [0105] - [0110]	4-6
Y	JP 2006 339010 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO; CENTRAL GLASS CO LTD) 14 December 2006 (2006-12-14) paragraphs [0006] - [0013], [0017] - [0019]	4-6
----- /--		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 document 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	
28 August 2009	03/09/2009	
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Crottaz, Olivier	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/058775

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>TANG J; LI D; SUN C; ZHENG L; LI J: "Temperature dependant self-assembly of surfactant Brij 76 in room temperature ionic liquid" COLLOIDS AND SURFACES. A, PHYSICACHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 273, no. 1-3, 1 February 2006 (2006-02-01), pages 24-28, XP025136380 ISSN: 0927-7757 [retrieved on 2006-02-01] page 24, column GAUCHE, paragraph 1 - page 25, column GAUCHE, paragraph 3</p>	1-25
A	<p>JP 2006 339009 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 14 December 2006 (2006-12-14) paragraphs [0032] - [0040]</p>	1-25
A	<p>US 5 869 070 A (DIXON THOMAS JEFFERSON [US]; SCHMIDT ROBERT RAYMOND [US]; KACHER MARK) 9 February 1999 (1999-02-09) column 12, lines 52-59</p>	1-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/058775

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007026318 A1	01-02-2007	JP 2007035413 A	08-02-2007
JP 2006339010 A	14-12-2006	NONE	
JP 2006339009 A	14-12-2006	NONE	
US 5869070 A	09-02-1999	CN 1173127 A	11-02-1998
		EP 0796083 A1	24-09-1997
		WO 9617591 A1	13-06-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2009/058775

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
 INV. H01M10/40

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

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2007/026318 A1 (KISHI TAKASHI [JP]; SARUWATARI HIDESATO [JP]; KUBOKI TAKASHI [JP]) 1 février 2007 (2007-02-01)	1-3, 7-25
Y	alinéas [0014] - [0023], [0033], [0034], [0070] - [0074], [0105] - [0110]	4-6
Y	JP 2006 339010 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO; CENTRAL GLASS CO LTD) 14 décembre 2006 (2006-12-14) alinéas [0006] - [0013], [0017] - [0019]	4-6
	----- -/--	

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

 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

28 août 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

03/09/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

 Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Crottaz, Olivier

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/EP2009/058775

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	<p>TANG J; LI D; SUN C; ZHENG L; LI J: "Temperature dependant self-assembly of surfactant Brij 76 in room temperature ionic liquid" COLLOIDS AND SURFACES. A, PHYSICACHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 273, no. 1-3, 1 février 2006 (2006-02-01), pages 24-28, XP025136380 ISSN: 0927-7757 [extrait le 2006-02-01] page 24, colonne GAUCHE, alinéa 1 - page 25, colonne GAUCHE, alinéa 3</p>	1-25
A	<p>JP 2006 339009 A (TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO) 14 décembre 2006 (2006-12-14) alinéas [0032] - [0040]</p>	1-25
A	<p>US 5 869 070 A (DIXON THOMAS JEFFERSON [US]; SCHMIDT ROBERT RAYMOND [US]; KACHER MARK) 9 février 1999 (1999-02-09) colonne 12, ligne 52-59</p>	1-25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2009/058775

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2007026318 A1	01-02-2007	JP 2007035413 A	08-02-2007
JP 2006339010 A	14-12-2006	AUCUN	
JP 2006339009 A	14-12-2006	AUCUN	
US 5869070 A	09-02-1999	CN 1173127 A EP 0796083 A1 WO 9617591 A1	11-02-1998 24-09-1997 13-06-1996