

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.06.23.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la demande : 03.01.25 Bulletin 25/01.

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

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : VERKOR Société Anonyme à dire-
toire — FR.

72 Inventeur(s) : LASSAGNE Adrien, PETRISSANS
Xavier, DELOBEL Bruno et BARCHASZ Céline.

73 Titulaire(s) : VERKOR Société Anonyme à directoire.

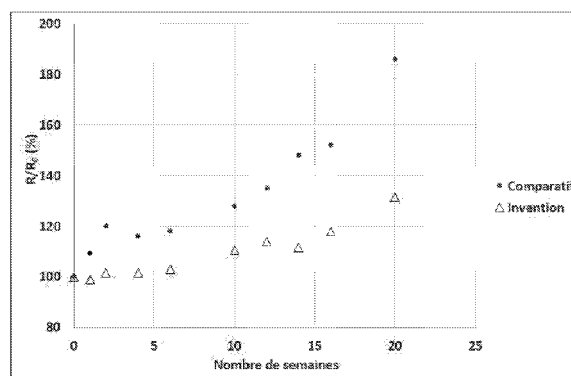
74 Mandataire(s) : CABINET GERMAIN ET MAUREAU.

54 Electrolyte et accumulateur lithium-ion.

57 Electrolyte et accumulateur lithium-ion
L'invention concerne un électrolyte pour accumulateur li-
thium-ion qui comprend, en pourcentages massiques expri-
més par rapport à la masse dudit électrolyte : - entre 8%
et 20% d'un sel de lithium, - entre 0,25% et 2% de méthyl-
ène méthane disulfonate, - un additif complémentaire,
dont le pourcentage massique n'excède pas 5%, - Qsp
d'un solvant organique non-aqueux.

L'invention concerne également un accumulateur li-
thium-ion comprenant cet électrolyte.

Figure pour l'abrégé : Fig. 2.



Description

Titre de l'invention : Electrolyte et accumulateur lithium-ion

- [0001] La présente invention concerne un électrolyte et un accumulateur lithium-ion comprenant cet électrolyte.
- [0002] Dans le cadre de la présente invention, un accumulateur lithium-ion est un appareil utilisé pour le stockage électrochimique de l'énergie et la restitution de celle-ci au fur et à mesure des besoins. Par référence à la dénomination anglophone « battery », le terme de « batterie lithium-ion » est également employé pour désigner ce type d'accumulateur électrique. Il s'agit d'un générateur électrique constitué de deux conducteurs électriques (à savoir les électrodes) au contact d'un conducteur ionique (l'électrolyte) pouvant être sous forme de liquide, gel ou solide.
- [0003] Le principe de l'accumulateur lithium-ion repose sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une cathode (généralement un oxyde de métal de transition lithié tel que le dioxyde de cobalt ou manganèse) et une anode (généralement en graphite) pendant les cycles de charge et de décharge, et ce avec une très bonne tenue en cyclage. L'électrolyte est aprotique (généralement un sel d'hexafluorophosphate de lithium, ci-après abrégé « LiPF₆ », dissous) pour passiver l'anode et éviter de dégrader les électrodes très réactives.
- [0004] L'accumulateur lithium-ion présente notamment les avantages suivants :
- une haute densité d'énergie grâce aux propriétés du lithium,
 - une bonne cyclabilité,
 - une faible auto-décharge.
- [0005] C'est pourquoi, l'accumulateur lithium-ion est largement plébiscité pour les applications mobiles (téléphonie, automobile) et dans les systèmes exploitant les énergies renouvelables (solaire, éolien).
- [0006] Plus précisément, avec l'augmentation de la consommation d'appareils électroniques nomades, de véhicules électriques et le stockage des énergies renouvelables, la mise au point d'accumulateurs lithium-ion présentant une densité d'énergie et une puissance élevées, sûrs et à faibles coûts est devenue essentielle. Les recherches et développements se sont donc essentiellement concentrés sur l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes mais également de nouvelles compositions d'électrolytes pour obtenir des accumulateurs lithium-ion toujours plus performants.
- [0007] Avec le temps et le nombre de cycles de charge et décharge, la capacité d'un accumulateur lithium-ion a tendance à se dégrader et sa résistance interne à augmenter, si bien qu'il devient inutilisable.
- [0008] Le phénomène physico-chimique à l'origine de ce vieillissement de l'accumulateur lithium-ion est le suivant : lorsque le graphite de l'électrode est en contact avec

l'électrolyte, notamment lors de la 1^{ère} charge de l'accumulateur, une couche de passivation se dépose sur l'électrode réduisant naturellement la quantité disponible d'ions lithium en solution dans l'électrolyte. Cette couche dite « de passivation » isole électriquement l'électrode de l'électrolyte, ce qui empêche et/ou restreint une réaction ultérieure de l'électrode avec l'électrolyte. Cela diminue légèrement la capacité de l'accumulateur et augmente sa résistance interne. Cette couche de passivation s'épaissit avec le temps et le nombre de cycles, ce qui augmente la résistance interne et diminue d'autant la capacité de l'accumulateur lithium-ion.

[0009] Ainsi, l'augmentation de la résistance interne de l'accumulateur lithium-ion au cours des cycles de charge et décharge ou lors de son stockage à l'état chargé est un des problèmes qui contribue à amoindrir les performances dudit accumulateur lithium-ion.

[0010] Les inventeurs de la présente invention ont cherché à surmonter cet inconvénient en mettant au point une nouvelle composition d'électrolyte d'accumulateur lithium-ion pour lequel l'augmentation de la résistance interne au cours des cycles de charge et décharge ou lors de son stockage est nettement réduite par rapport aux accumulateurs lithium-ion connus de l'état de l'art.

[0011] Dans le cadre de l'exposé de la présente invention, les abréviations suivantes sont utilisées :

- BS pour butane sultone ;
- CMC pour carboxyméthylcellulose ;
- DEC pour carbonate de diéthyle ;
- DMC pour carbonate de diméthyle ;
- DTD pour éthylène sulfate ;
- EC pour carbonate d'éthylène ;
- EMC pour carbonate d'éthyle et de méthyle ;
- FEC pour carbonate de fluoroéthylène ;
- LCO pour LiCoO_2 ;
- LiBOB pour bis(oxalato)borate de lithium ;
- LiDFOB pour difluoro(oxalato)borate de lithium ;
- LFP pour LiFePO_4 ;
- LiFSI pour lithium bis(fluorosulfonyl) imide ;
- LiPF_6 pour hexafluorophosphate de lithium ;
- LiTFSI pour $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$;
- LMO pour LiMn_2O_4 ;
- MMDS pour méthylène méthane disulfonate ;
- NCA pour $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$;
- NMC pour $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$;
- NMP pour N-méthyl-2-pyrrolidone ;

- PC pour carbonate de propylène ;
- PES pour prop-1-ene-1,3-sultone ;
- PS pour 1,3-propane sultone ;
- PVDF pour fluorure de polyvinylidène ;
- SBR pour styrène-butadiène ;
- TMS pour triméthylène sulfate ;
- VEC pour carbonate de vinyléthylène ;
- VC pour carbonate de vinylène.

- [0012] L'invention a pour premier objet un électrolyte qui est caractérisé en ce qu'il comprend, en pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse dudit électrolyte :
- entre 8% et 20%, de préférence entre 11% et 16%, d'au moins un sel de lithium,
 - entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%, de MMDS,
 - au moins un additif complémentaire, dont le pourcentage massique n'excède pas 5%, de préférence 2,5%, et si l'additif complémentaire est du FEC ou du DTD, le pourcentage massique en FEC ou en DTD est inférieur à 0,5%, de préférence inférieur à 0,25%,
 - Qsp d'au moins un solvant organique non-aqueux.
- [0013] « Qsp » est l'acronyme pour « Quantité suffisante pour » pour signifier que le pourcentage massique de solvant dans la composition d'électrolyte est tel qu'additionné aux pourcentages de tous les autres constituants de ladite composition d'électrolyte, on obtienne un total de 100%.
- [0014] Les inventeurs ont découvert de manière tout à fait surprenante que l'association de MMDS en une quantité telle que son pourcentage massique soit compris entre 0,25% et 2% avec au moins un additif complémentaire dont le pourcentage massique n'excède pas 5% et s'il s'agit de FEC ou de DTD, ledit pourcentage massique est inférieur à 0,5%, dans la composition d'un électrolyte permettait d'obtenir un accumulateur lithium-ion dont la résistance interne augmente de manière très modérée au cours des cyclages ou du stockage, et ce par comparaison avec les accumulateurs lithium-ion connus de l'état de l'art.
- [0015] En d'autres termes, la sélection d'un pourcentage massique compris entre 0,25% et 2% de MMDS en association avec au moins un additif complémentaire à une teneur massique telle que décrite ci-dessus dans la composition d'électrolyte d'un accumulateur lithium-ion a un effet sur la résistance interne de celui-ci, ou plus précisément sur le contrôle de la résistance interne. En effet, cette sélection en synergie avec le ou les additifs complémentaires, permet de modérer l'augmentation de la résistance interne au cours des cyclages ou du stockage de l'accumulateur lithium-ion. Cela est très bénéfique pour les performances de l'accumulateur lithium-ion qui a donc une

durée de vie et des performances en puissance augmentées comparées à celle des accumulateurs lithium-ion connus de l'état de l'art.

- [0016] La présence d'additifs complémentaires dans l'électrolyte selon l'invention permet la formation de couches de passivation aux électrodes peu résistives et suffisamment protectrices, de telle sorte qu'elles permettent de limiter l'augmentation de la résistance interne au cours du temps, c'est-à-dire au cours du cyclage et lors du stockage de l'accumulateur, notamment à l'état chargé et/ou à une température supérieure à la température ambiante.
- [0017] L'additif complémentaire peut être avantageusement choisi dans le groupe constitué par PS, VC, FEC, VEC, PES, BS, TMS et DTD, pris seul ou en mélange de ceux-ci.
- [0018] De manière tout à fait préférée, l'additif complémentaire est le PS et/ou le VC. En effet, des tests mettant en œuvre des électrolytes selon l'invention comprenant du PS et/ou du VC ont été très concluants. Le VC passive l'électrode de graphite. Le PS limite la génération de gaz (dont on souhaite s'affranchir).
- [0019] Comme décrit ci-dessus, le pourcentage massique total en le ou les additifs complémentaires n'excède pas 5%, de préférence 2,5%. Si l'additif complémentaire est du FEC ou du DTD, le pourcentage massique en FEC ou DTD est inférieur à 0,5%, de préférence inférieur à 0,25%.
- [0020] Pour les additifs complémentaires autres que le FEC et le DTD, le pourcentage massique de chacun des additifs complémentaires peut être avantageusement compris entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%. En d'autres termes :
- le pourcentage massique en PS peut être compris entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%,
 - le pourcentage massique en VC peut être compris entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%,
 - le pourcentage massique en VEC peut être compris entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%,
 - le pourcentage massique en BS peut être compris entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%,
 - le pourcentage massique en TMS peut être compris entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%,
 - le pourcentage massique en PES peut être compris entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%.
- [0021] Dans un mode de réalisation de l'invention, le pourcentage massique total en le ou les additifs complémentaires peut être compris entre 0,25% et 5%, de préférence entre 1% et 2,5%.
- [0022] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'électrolyte comprend en tant qu'additifs complémentaires du PS et du VC selon les pourcentages massiques

suivants :

- entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5% de PS,
- entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5% de VC.

[0023] Le sel de lithium permet d'assurer la conductivité ionique des ions lithium au sein de l'accumulateur lithium-ion.

[0024] Le sel de lithium peut être choisi dans le groupe constitué par LiFSI, LiPF₆, LiBF₄, LiTFSI, LiClO₄, LiAsF₆, LiBOB et LiDFOB, pris seul ou en mélange de ceux-ci.

[0025] Le sel de lithium LiPF₆ offre le meilleur compromis entre la stabilité électrochimique et thermique, la conductivité ionique et la passivation du feuillard d'aluminium servant de collecteur de courant pour l'électrode positive.

[0026] De préférence, le sel de lithium est un mélange de LiFSI et de LiPF₆.

[0027] Dans un mode de réalisation de l'invention, en ce qui concerne le sel de lithium, l'électrolyte comprend en pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse dudit électrolyte :

- entre 1,5% et 4%, de préférence entre 2% et 3,5% de LiFSI,
- entre 8,5% et 16%, de préférence entre 10% et 14% de LiPF₆.

[0028] L'électrolyte selon l'invention peut comprendre un ou plusieurs solvants organiques non-aqueux. Il permet le bon fonctionnement de l'accumulateur lithium-ion et d'optimiser la conductivité de l'électrolyte.

[0029] Il peut par exemple s'agir d'un ou plusieurs solvants organiques non-aqueux choisis parmi les esters de carbonate cycliques ou à chaîne linéaire. Ces esters de carbonate cycliques ou à chaîne linéaire permettent d'ajuster la conductivité et la viscosité de l'électrolyte selon l'invention de manière à améliorer les performances en cyclage et en puissance de l'accumulateur lithium-ion.

[0030] Plus précisément, l'ester de carbonate cyclique peut être choisi dans le groupe constitué par EC, PC, carbonate de 1,2-butylène et carbonate de 2,3-butylène.

[0031] L'ester de carbonate à chaîne linéaire peut être choisi dans le groupe constitué par DMC, DEC, carbonate de dipropyle, carbonate de dibutyle, EMC, carbonate de méthyle et de propyle, carbonate de méthyle et d'isopropyle, carbonate de méthyle et de butyle et carbonate d'éthyle et de propyle.

[0032] Ainsi, le solvant organique non-aqueux peut être choisi dans le groupe constitué par EC, PC, carbonate de 1,2-butylène, carbonate de 2,3-butylène, DMC, DEC, carbonate de dipropyle, carbonate de dibutyle, EMC, carbonate de méthyle et de propyle, carbonate de méthyle et d'isopropyle, carbonate de méthyle et de butyle et carbonate d'éthyle et de propyle, pris seul ou en mélange de ceux-ci.

[0033] De préférence, le solvant organique non-aqueux est choisi dans le groupe constitué par EC, EMC et DMC, pris seul ou en mélange de ceux-ci. Ces solvants permettent à la fois une bonne conductivité ionique de l'électrolyte et n'induisent pas de dé-

gradation des matériaux d'électrode (notamment le graphite), et ce en synergie avec les additifs complémentaires décrits ci-dessus et dans les pourcentages massiques détaillés ci-dessus.

- [0034] Dans un mode de réalisation de l'invention, le solvant organique non-aqueux est un mélange comprenant, en pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse totale dudit solvant :
- 30% EC,
 - 70% EMC.
- [0035] Dans un mode de réalisation de l'invention, le solvant organique non-aqueux est un mélange comprenant, en pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse totale dudit solvant :
- 30% EC,
 - 40% EMC,
 - 30% DMC.
- [0036] Le solvant organique non-aqueux peut en outre comprendre au moins un ester d'acide carboxylique pour améliorer la conductivité de l'électrolyte et en diminuer sa viscosité.
- [0037] L'ester d'acide carboxylique peut être choisi dans le groupe constitué par formiate de méthyle, formiate d'éthyle, formiate de propyle, formiate d'isopropyle, propanoate de méthyle, propanoate d'éthyle, propanoate de propyle, propanoate d'isopropyle, acétate de méthyle, acétate d'éthyle, acétate de propyle et acétate d'isopropyle, pris seul ou en mélange de ceux-ci.
- [0038] De préférence, le pourcentage massique en ester d'acide carboxylique exprimée par rapport à la masse totale de l'électrolyte n'excède pas 30%.
- [0039] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'électrolyte comprend, en pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse dudit électrolyte :
- entre 8% et 20%, de préférence entre 11% et 16%, d'au moins un sel de lithium choisi parmi LiFSI et/ou LiPF₆,
 - entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%, de MMDS,
 - entre 0,25% et 4%, de préférence entre 0,5% et 2%, d'au moins un additif complémentaire choisi parmi PS et VC,
 - Qsp d'au moins un solvant organique non-aqueux choisi parmi EC, EMC et DMC.
- [0040] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'électrolyte comprend, en pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse dudit électrolyte :
- entre 1,5% et 4%, de préférence entre 2% et 3,5%, de LiFSI,
 - entre 8,5% et 16%, de préférence entre 10% et 14%, de LiPF₆,
 - entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%, de MMDS,
 - entre 0,25% et 4%, de préférence entre 0,5% et 2%, d'au moins un additif complé-

mentaire choisi parmi PS et VC,

- Qsp d'au moins un solvant organique non-aqueux choisi parmi EC, EMC et DMC.

[0041] Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, l'électrolyte comprend, en pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse dudit électrolyte :

- entre 1,5% et 4%, de préférence entre 2% et 3,5%, de LiFSI,
- entre 8,5% et 16%, de préférence entre 10% et 14%, de LiPF₆,
- entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%, de MMDS,
- entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%, de PS,
- entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%, de VC,
- entre 10% et 50%, de préférence entre 20% et 40%, d'EC,
- entre 10% et 80%, de préférence entre 60% et 80%, d'EMC,
- entre 0% et 60%, de préférence entre 0% et 40%, de DMC.

[0042] L'invention a aussi pour objet un accumulateur lithium-ion comprenant un électrolyte selon l'invention tel que décrit ci-dessus.

[0043] Plus précisément, l'accumulateur lithium-ion comprend une électrode positive, une électrode négative, un séparateur entre les deux électrodes et un électrolyte selon l'invention tel que décrit ci-dessus.

[0044] L'électrode positive comprend un collecteur de courant positif et une couche de matériau actif positif. Par exemple, le matériau actif positif peut être choisi dans le groupe constitué par LFP, NMC, NCA, LCO et LMO. De préférence, le matériau actif positif est NMC.

[0045] L'électrode négative comprend un collecteur de courant négatif et une couche de matériau actif négatif. Par exemple, le matériau actif négatif peut être choisi dans le groupe constitué par le graphite, le silicium, l'oxyde de silicium, un alliage de silicium, l'étain, un oxyde d'étain, un alliage d'étain et le titanate de lithium. De préférence, le matériau actif négatif est du graphite.

[0046] De manière avantageuse, la tension nominale de l'accumulateur lithium-ion n'excède pas 3,8 V, plus préférentiellement 3,6 V.

[0047] L'invention sera mieux comprise à l'aide de la description détaillée qui est exposée ci-dessous en référence au dessin annexé représentant, à titre d'exemple non limitatif, des données expérimentales sur l'évolution de la résistance interne d'un accumulateur lithium-ion selon l'invention et d'un accumulateur lithium-ion comparatif.

[0048] [Fig.1] La [Fig.1] est un graphique de l'évolution de la résistance interne d'accumulateurs lithium-ion selon l'invention et comparatif en fonction du nombre de cycles de charge et de décharge desdits accumulateurs.

[0049] [Fig.2] La [Fig.2] est un graphique de l'évolution de la résistance interne d'accumulateurs lithium-ion selon l'invention et comparatif en fonction du nombre de semaines de stockage desdits accumulateurs.

[0050] PARTIE EXPERIMENTALE :

[0051] Des expérimentations ont été réalisées avec un électrolyte selon l'invention et un électrolyte comparatif.

[0052] L'électrolyte selon l'invention comprenait, en pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse totale de l'électrolyte :

- 12,6% LiPF_6 ,
- 3,1% LiFSI ,
- 1% MMDS,
- 0,5% PS,
- 1% VC,
- 24,6% EC,
- 57,3% EMC.

[0053] L'électrolyte comparatif comprenait, en pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse totale de l'électrolyte :

- 13,5% de LiPF_6 ,
- 3,1% LiFSI ,
- 1% VC,
- 1% PS
- 24,4% EC,
- 57% EMC.

[0054] Depuis plusieurs années, le VC et le PS sont des additifs connus et couramment utilisés dans les électrolytes pour accumulateurs lithium-ion. C'est pourquoi, l'électrolyte comparatif décrit ci-dessus est particulièrement intéressant pour comparer les performances obtenues avec un accumulateur lithium-ion comprenant un électrolyte selon l'invention (ci-après désigné « accumulateur lithium-ion selon l'invention ») avec celles d'un accumulateur lithium-ion comprenant cet électrolyte comparatif (ci-après désigné « accumulateur lithium-ion comparatif »).

[0055] Les accumulateurs lithium-ion selon l'invention et comparatif ont été préparés selon les étapes 1) à 4) décrites juste ci-dessous.

[0056] Plus précisément, seule l'étape de préparation de l'électrolyte a différé selon qu'on préparait l'accumulateur lithium-ion selon l'invention (à savoir l'étape 1a) ou l'accumulateur lithium-ion comparatif (à savoir l'étape 1b). En d'autres termes, les étapes 2) à 4) étaient identiques pour ces 2 accumulateurs lithium-ion.

[0057] 1a) Préparation de l'électrolyte selon l'invention :

[0058] Sous atmosphère contrôlée, les solvants EC et EMC ont été mélangés ensemble. Ensuite, les additifs MMDS, VC et PS ont été ajoutés au mélange de solvants. Les sels de lithium LiPF_6 et LiFSI ont été dissous dans le mélange de solvants et d'additifs. Les quantités de ces différents constituants de l'électrolyte selon l'invention ont été

choisies de manière appropriée pour obtenir l'électrolyte selon l'invention tel que décrit ci-dessus.

[0059] 1b) Préparation de l'électrolyte comparatif :

[0060] Sous atmosphère contrôlée, les solvants EC et EMC ont été mélangés ensemble. Ensuite, les additifs VC et PS ont été ajoutés au mélange de solvants. Les sels de lithium LiPF_6 et LiFSI ont été dissous dans le mélange de solvants et d'additifs. Les quantités de ces différents constituants de l'électrolyte comparatif ont été choisies de manière appropriée pour obtenir l'électrolyte comparatif tel que décrit ci-dessus.

[0061] 2) Préparation de l'électrode positive :

[0062] Le matériau actif NMC a été mélangé avec un agent liant (PVDF) et un agent conducteur (noir de carbone) selon les pourcentages massiques suivants exprimés par rapport à la masse totale du mélange de NMC, PVDF et noir de carbone :

- 90% NMC,
- 5% PVDF,
- 5% noir de carbone.

[0063] Ensuite, ce mélange a été dispersé dans la NMP jusqu'à l'obtention d'une dispersion homogène. Cette solution a été mélangée de manière à obtenir une pâte d'électrode qui a ensuite été déposée uniformément avec une épaisseur de 200 μm sur une feuille d'aluminium, puis séchée à température ambiante, puis à 100°C pendant une heure et enfin calandree pour obtenir l'électrode positive.

[0064] 3) Préparation de l'électrode négative :

[0065] Du graphite a été mélangé avec de la CMC et un agent liant (SBR) selon les pourcentages massiques suivants exprimés par rapport à la masse totale du mélange de graphite, CMC et SBR :

- 92% graphite,
- 4% CMC,
- 4% SBR.

[0066] Ce mélange a ensuite été dispersé dans de l'eau (à savoir le solvant) de manière à obtenir une dispersion homogène. Cette pâte d'électrode a ensuite été déposée uniformément avec une épaisseur de 200 μm sur une feuille de cuivre, puis séchée à température ambiante, puis à 70°C pendant une heure et enfin calandree pour obtenir l'électrode négative.

[0067] 4) Préparation de l'accumulateur lithium-ion :

[0068] Les électrodes positive et négative et un séparateur en polypropylène ont été assemblés puis disposés dans une cellule, à savoir un sachet en plastique également connu sous la dénomination anglophone de « pouch cell ». L'électrolyte a été introduit dans la poche qui a ensuite été scellée sous vide pour obtenir l'accumulateur lithium-ion.

[0069] Expérimentations de vieillissement par cyclage galvanostatique :

[0070] Des expérimentations de vieillissement par cyclage galvanostatique ont été réalisées de la manière suivante : les accumulateurs lithium-ion selon l'invention et comparatif ont été soumis à des cycles de charge et de décharge à courant constant (environ 1 mA/cm²) à 45°C et la résistance interne de ces accumulateurs a été mesurée régulièrement à 25°C au cours des 400 cycles de charge et de décharge.

[0071] Le tableau 1 ci-dessous détaille, en fonction du nombre de cycles de charge et décharge pour :

- l'accumulateur lithium-ion selon l'invention (désigné « Invention ») et

- l'accumulateur lithium-ion comparatif (désigné « Comparatif »),

la résistance interne dont la valeur R est exprimée en pourcentage par rapport à celle de la résistance interne initiale dite « R₀ » fixée à 100%.

[0072] [Tableaux1]

R/R ₀ %	Nombre de cycles de charge et décharge							
	0	50	100	200	250	300	350	400
Compa- ratif	100,0	109,8	119,9	127,6	143,3	142,4	153,4	159,9
Invention	100,0	95,5	99,1	106,6	105,5	104,9	107,1	108,5

[0073] Le graphique de la [Fig.1] représente ainsi l'évolution de la résistance interne (dont la valeur R est exprimée en pourcentage par rapport à celle de la résistance interne initiale dite « R₀ » fixée à 100% - axe de l'ordonnée : R/R₀ (%)) en fonction du nombre de cycles de charge et de décharge des accumulateurs lithium-ion selon l'invention et comparatif.

[0074] Au vu du tableau 1 et du graphique de la [Fig.1], on relève qu'après 400 cycles de charge et de décharge, l'augmentation de la résistance interne de l'accumulateur lithium-ion selon l'invention est beaucoup plus faible que celle de l'accumulateur lithium-ion comparatif (à savoir 108,5% versus quasiment 159,9%).

[0075] Expérimentations de vieillissement par stockage :

[0076] Des expérimentations de vieillissement par stockage ont été réalisées de la manière suivante : les accumulateurs lithium-ion selon l'invention et comparatif ont été stockés à 60°C et la résistance interne de ces accumulateurs a été régulièrement mesurée pendant 12 semaines à 25°C.

[0077] Les tableaux 2 et 3 ci-dessous détaillent, en fonction du nombre de semaines de stockage pour :

- l'accumulateur lithium-ion selon l'invention (désigné « Invention ») et
 - l'accumulateur lithium-ion comparatif (désigné « Comparatif »),
- la résistance interne dont la valeur R est exprimée en pourcentage par rapport à celle de la résistance interne initiale dite « R_0 » fixée à 100%.

[0078] [Tableaux2]

R/R ₀ %	Nombre de semaines de stockage				
	0	1	2	4	6
Comparatif	100,0	109,4	120,1	116,2	118,2
Invention	100,0	99,1	101,5	101,6	103,1

[0079] [Tableaux3]

R/R ₀ %	Nombre de semaines de stockage				
	10	12	14	16	20
Comparatif	127,9	135,1	148,2	152,2	186,1
Invention	110,6	114,0	111,4	117,8	131,7

[0080] Le graphique de la [Fig.2] représente ainsi l'évolution de la résistance interne (dont la valeur R est exprimée en pourcentage par rapport à celle de la résistance interne initiale dite « R_0 » fixée à 100% - axe de l'ordonnée : R/R_0 (%)) en fonction du nombre de semaines de stockage des accumulateurs lithium-ion selon l'invention et comparatif.

[0081] Au vu des tableaux 2 et 3, ainsi que du graphique de la [Fig.2], on relève qu'après 20 semaines de stockage, l'augmentation de la résistance interne de l'accumulateur lithium-ion selon l'invention est beaucoup plus faible que celle de l'accumulateur lithium-ion comparatif (à savoir 131,7% versus 186,1%).

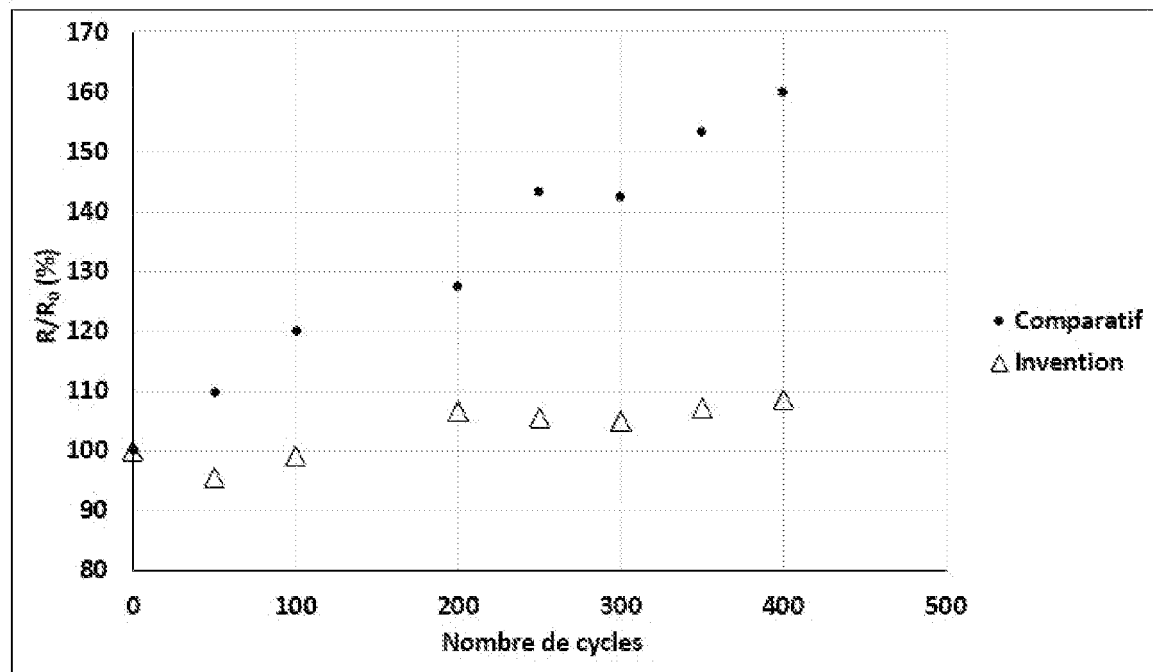
[0082] Ces expérimentations témoignent que l'électrolyte selon l'invention permet d'obtenir des accumulateurs lithium-ion plus performants quant à leur résistance interne.

Revendications

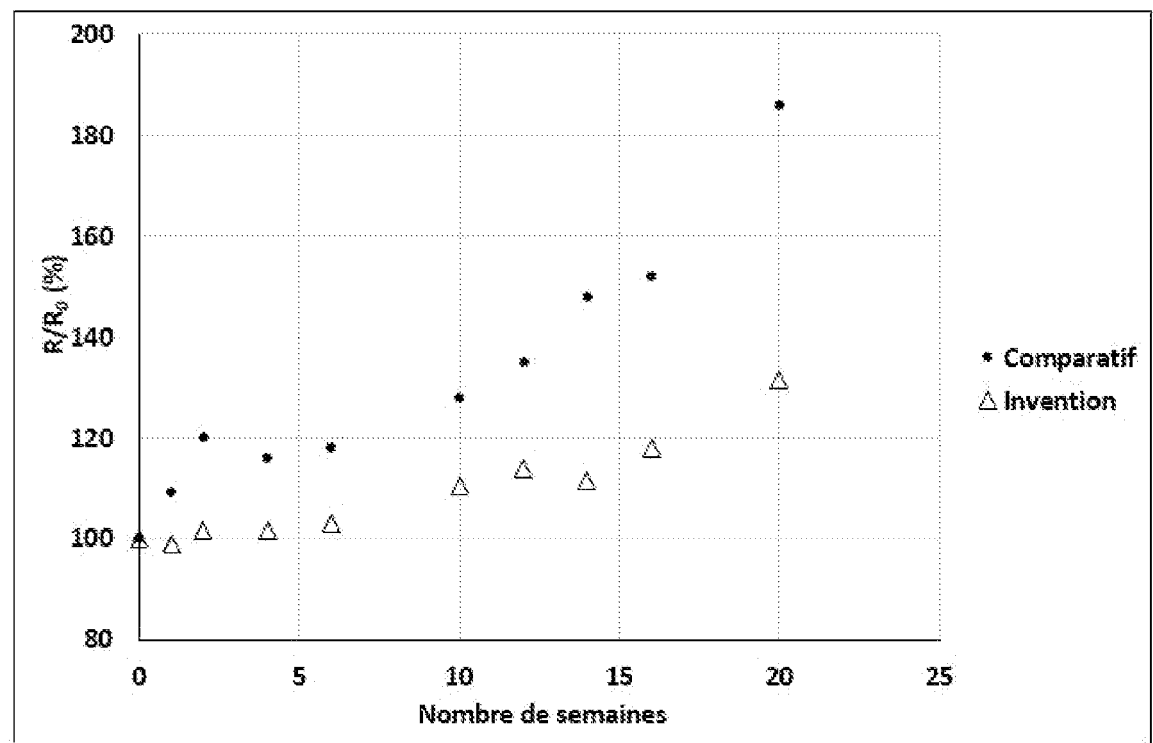
- [Revendication 1] Electrolyte caractérisé en ce qu'il comprend, en pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse dudit électrolyte :
- entre 8% et 20%, de préférence entre 11% et 16%, d'au moins un sel de lithium,
 - entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%, de méthylène méthane disulfonate (ci-après abrégé MMDS),
 - au moins un additif complémentaire, dont le pourcentage massique n'excède pas 5%, de préférence 2,5%, et si l'additif complémentaire est du carbonate de fluoroéthylène (ci-après abrégé « FEC ») ou de l'éthylène sulfate (ci-après abrégé « DTD »), le pourcentage massique en FEC ou en DTD est inférieur à 0,5%, de préférence inférieur à 0,25%,
 - Qsp d'au moins un solvant organique non-aqueux, « Qsp » étant l'acronyme pour « Quantité suffisante pour » pour signifier que le pourcentage massique de solvant dans l'électrolyte est tel qu'additionné aux pourcentages de tous les autres constituants de l'électrolyte, on obtienne un total de 100%.
- [Revendication 2] Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'additif complémentaire est choisi dans le groupe constitué par 1,3-propane sultone (ci-après abrégé PS), carbonate de vinylène (ci-après abrégé VC), FEC, carbonate de vinyléthylène, prop-1-ene-1,3-sultone, butane sultone, triméthylène sulfate et DTD, pris seul ou en mélange de ceux-ci.
- [Revendication 3] Electrolyte selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'additif complémentaire est le PS et/ou le VC.
- [Revendication 4] Electrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le sel de lithium est choisi dans le groupe constitué par lithium bis(fluorosulfonyl) imide (ci-après abrégé LiFSI), hexafluorophosphate de lithium (ci-après abrégé LiPF₆), LiBF₄, LiN(SO₂CF₃)₂, LiClO₄, LiAsF₆, bis(oxalato)borate de lithium et difluoro(oxalato)borate de lithium, pris seul ou en mélange de ceux-ci.
- [Revendication 5] Electrolyte selon la revendication 4, caractérisé en ce que le sel de lithium est un mélange de LiFSI et de LiPF₆.
- [Revendication 6] Electrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le solvant organique non-aqueux est choisi dans le groupe constitué par carbonate d'éthylène (ci-après abrégé EC), carbonate de propylène, carbonate de 1,2-butylène, carbonate de 2,3-butylène,

- carbonate de diméthyle (ci-après abrégé DMC), carbonate de diéthyle, carbonate de dipropyle, carbonate de dibutyle, carbonate d'éthyle et de méthyle (ci-après abrégé EMC), carbonate de méthyle et de propyle, carbonate de méthyle et d'isopropyle, carbonate de méthyle et de butyle et carbonate d'éthyle et de propyle, pris seul ou en mélange de ceux-ci.
- [Revendication 7] Electrolyte selon la revendication 6, caractérisé en ce que le solvant organique non-aqueux est choisi dans le groupe constitué par EC, EMC et DMC, pris seul ou en mélange de ceux-ci.
- [Revendication 8] Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte comprend, en pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse dudit électrolyte :
- entre 8% et 20%, de préférence entre 11% et 16%, d'au moins un sel de lithium choisi parmi LiFSI et/ou LiPF₆,
 - entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%, de MMDS,
 - entre 0,25% et 4%, de préférence entre 0,5% et 2%, d'au moins un additif complémentaire choisi parmi PS et VC,
 - Qsp d'au moins un solvant organique non-aqueux choisi parmi EC, EMC et DMC.
- [Revendication 9] Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'électrolyte comprend, en pourcentages massiques exprimés par rapport à la masse dudit électrolyte :
- entre 1,5% et 4%, de préférence entre 2% et 3,5%, de LiFSI,
 - entre 8,5% et 16%, de préférence entre 10% et 14%, de LiPF₆,
 - entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%, de MMDS,
 - entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%, de PS,
 - entre 0,25% et 2%, de préférence entre 0,5% et 1,5%, de VC,
 - entre 10% et 50%, de préférence entre 20% et 40%, d'EC,
 - entre 10% et 80%, de préférence entre 60% et 80%, d'EMC,
 - entre 0% et 60%, de préférence entre 0% et 40%, de DMC.
- [Revendication 10] Accumulateur lithium-ion comprenant un électrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 9.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 920940
FR 2306912

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	CN 106 848 404 B (CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY CO., LTD.) 29 mars 2019 (2019-03-29) * abrégé * * exemple 4 * * revendications 1-3 * -----	1-10	H01M 10/0525 H01M 10/0567 H01M 10/0568 H01M 10/0569
X	CN 115 995 528 A (ENVISION POWER TECHNOLOGY JIANGSU CO., LTD.) 21 avril 2023 (2023-04-21) * abrégé * * exemples 2, 3 * * revendications 1, 7-10 * -----	1-10	
X	CN 115 732 758 A (JIUJIANG TINCI MATERIALS TECHNOLOGY CO., LTD.) 3 mars 2023 (2023-03-03) * abrégé * * exemples 10, 12, 15 * * revendications 1-10 * -----	1-10	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01G H01M
X	US 2021/351438 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 11 novembre 2021 (2021-11-11) * alinéa [0005] - alinéa [0018] * * alinéa [0022] - alinéa [0023] * * alinéa [0039] - alinéa [0054] * * alinéa [0060] - alinéa [0063] * * alinéa [0065] - alinéa [0068] * * alinéa [0071] - alinéa [0073] * * exemples comparatifs 1 & 2; exemples 1-9; tableau 2 * * exemples 18, 20-23, 39, 42; tableau 4 * * exemples 42, 52; tableau 5 * * revendications 1, 8-10, 15-17 * ----- -/--	1-10	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 décembre 2023		Masson, Jean-Pierre	
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			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 920940
FR 2306912

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	CN 112 271 338 A (KAIBO ENERGY TECHNOLOGY CO LTD; CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY CO LTD) 26 janvier 2021 (2021-01-26) * abrégé * * exemples comparatifs 1, 2, 11 & 12; exemples 1-3, 5, 7, 9, 10, 13, 16, 22-31; tableau 1 * * revendications 1-4, 7-10 * -----	1-10	
X	EP 2 924 796 A1 (NEC CORP.) 30 septembre 2015 (2015-09-30) * alinéa [0011] - alinéa [0014] * * alinéa [0016] - alinéa [0017] * * alinéa [0034] - alinéa [0036] * * alinéa [0050] * * alinéa [0053] - alinéa [0067] * * exemples 24, 28; tableau 5 * * revendications 1, 3, 7-12 * -----	1-10	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 décembre 2023		Masson, Jean-Pierre	
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			

1

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2306912 FA 920940**

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 **20-12-2023**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 106848404 B	29-03-2019	AUCUN	
CN 115995528 A	21-04-2023	AUCUN	
CN 115732758 A	03-03-2023	AUCUN	
US 2021351438 A1	11-11-2021	BR 112022022488 A2	13-12-2022
		EP 3933996 A1	05-01-2022
		US 2021351438 A1	11-11-2021
		WO 2021223181 A1	11-11-2021
CN 112271338 A	26-01-2021	AUCUN	
EP 2924796 A1	30-09-2015	CN 104798245 A	22-07-2015
		EP 2924796 A1	30-09-2015
		JP 6252486 B2	27-12-2017
		JP WO2014080871 A1	05-01-2017
		US 2015303521 A1	22-10-2015
		WO 2014080871 A1	30-05-2014