

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

①1 N° de publication : **3 072 500**

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

②1 N° d'enregistrement national : **17 59702**

⑤1 Int Cl<sup>8</sup> : *H 01 M 10/052 (2018.01), H 01 M 4/134, H 01 M 4/38, H 01 M 4/505, H 01 M 4/525*

⑫

## BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 UTILISATION D'UNE BATTERIE LI-ION COMPRENANT UNE ANODE CONTENANT UN ALLIAGE A BASE D'ETAIN ET D'ANTIMOINE.

②2 Date de dépôt : 16.10.17.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public  
de la demande : 19.04.19 Bulletin 19/16.

④5 Date de la mise à disposition du public du  
brevet d'invention : 25.10.19 Bulletin 19/43.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche :

*Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : UNIVERSITE DE MONTPELLIER —FR,  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE FR,  
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER  
FR, UNIVERSITE PICARDIE JULES VERNE FR, UNIVERSITE DE  
PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR FR et SATT AXLR DU  
LANGUEDOC ROUSSILLON — FR.

⑦2 Inventeur(s) : MONTCONDUIT LAURE, MADEC LENAIC,  
COQUIL GAËL, MARTINEZ HERVE et GACHOT GREGORY.

⑦3 Titulaire(s) : UNIVERSITE DE MONTPELLIER, CENTRE  
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, ECOLE  
NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER,  
UNIVERSITE PICARDIE JULES VERNE, UNIVERSITE DE PAU ET  
DES PAYS DE L'ADOUR, SATT AXLR DU LANGUEDOC  
ROUSSILLON.

⑦4 Mandataire(s) : GEVERS & ORES Société anonyme.

FR 3 072 500 - B1



La présente invention concerne l'utilisation d'une batterie Li-ion comprenant une anode contenant un alliage à base d'étain et d'antimoine, à température élevée, pour réduire la perte de capacité lors du cyclage de ladite batterie.

Commercialisées pour la première fois en 1991, les batteries lithium-ion occupent  
5 aujourd'hui une place prédominante sur le marché de l'électronique, notamment de l'électronique portable. Leurs principaux avantages sont une énergie massique élevée (deux à cinq fois plus que le nickel-hydrure métallique par exemple) ainsi que l'absence d'effet mémoire. Enfin, l'auto-décharge est relativement faible par rapport à d'autres accumulateurs.

Avec les développements récents et rapides des industries de la communication de  
10 l'information, la technologie lithium-ion doit aujourd'hui répondre à des demandes toujours plus grandes, en particulier sur le plan de l'autonomie et de la durée de vie. En outre, les appareils électroniques se doivent d'être plus petits, plus légers, plus minces et plus portables.

En conséquence, la demande pour des batteries (notamment en tant que source  
15 d'alimentation d'un dispositif électronique) ayant une densité d'énergie plus élevée est particulièrement forte.

L'électrolyte non aqueux utilisé pour les batteries lithium-ion comprend généralement un solvant électrolytique, un sel de lithium, et éventuellement des additifs. Cependant, le solvant électrolytique et les additifs peuvent se dégrader à la surface des électrodes, ce qui peut provoquer l'instabilité de la batterie.

On sait que de tels problèmes peuvent être partiellement résolus au moyen d'une  
20 couche de SEI (Solid Electrolyte Interface), ou couche de passivation, formée sur la surface de l'anode au moyen de la réduction du solvant électrolytique lors du chargement initial de la batterie. Cependant, la couche de SEI est généralement insuffisante pour former un film protecteur de l'anode, solide et stable dans le temps. En effet, les performances  
25 électrochimiques s'amenuisent au fur et à mesure des charges/décharges de la batterie, probablement dues en grande partie à des réactions parasites à l'interface électrode/électrolyte.

Ainsi, l'un des objectifs de la présente invention est de fournir une utilisation particulière de batterie lithium-ion, permettant d'augmenter les performances de ladite batterie lithium-ion, notamment en termes de diminution de la perte de capacité au cours des cyclages.

Un autre but de la présente invention est de fournir des dispositifs performants  
30 comprenant une batterie lithium-ion et soumis à une température particulière.

De façon surprenante, les Inventeurs ont remarqué que des batteries comprenant une anode spécifique avaient une tenue de la capacité en cyclage et de l'efficacité coulombique très nettement supérieures à haute température, notamment à 60°C, comparées à 25°C.

Notamment, une couche de passivation plus stable se forme à 60°C pour des électrodes à base de Ti, Sn et Sb, comparée à celle formée à 25°C.

Ceci est tout-à-fait contre-intuitif au vu de l'ensemble des résultats de la littérature. En effet, lorsque la température de cyclage augmente, une augmentation des réactions parasites est normalement observée et conduit à une diminution des performances en cyclage. Il s'agit notamment d'une plus forte consommation/dégradation des solvants et/ou additifs. En effet, la couche de SEI, en particulier, est généralement thermiquement instable. Ainsi, dans le cas où une batterie est utilisée ou laissée à température élevée, la couche de SEI se dégrade généralement du fait de l'augmentation avec la température des réactions de dégradation de l'électrolyte, et donc des réactions parasites, nuisant aux performances de la batterie.

En particulier, du CO<sub>2</sub> est généré en continu lors de la décomposition de l'électrolyte et des additifs éventuels, ce qui augmente la pression intérieure et l'épaisseur de la batterie.

Il est d'ailleurs connu que la capacité la batterie se dégrade lors de cyclages à température élevée. Par exemple, la capacité d'une batterie Li-ion classique diminue de 15% à chaque cycle lorsqu'elle est chargée et déchargée à un régime de 0,5 C (2 heures de charge, décharge) dans une plage de tension de 4,3 à 3,5 V à une température de +55 °C ("Handbook of batteries"; David Linden, Thomas B. Reddy; 3<sup>ème</sup> Edition, 2001 ; McGraw-Hill, 35.15).

Aussi, un premier objet de l'invention concerne l'utilisation d'une batterie Li-ion comprenant une anode contenant un alliage de type TiSnSb, à une température de 40 à 80°C, en particulier à environ 60°C, pour réduire la perte de capacité lors du cyclage de ladite batterie, dans laquelle la perte de capacité lors du cyclage à ladite température est inférieure à la perte de capacité lors d'un cyclage à 25°C.

Dans ce qui précède et dans ce qui suit, ladite température est notamment comprise entre 42 et 78, entre 44 et 76, entre 46 et 74, entre 48 et 72, entre 50 et 70, entre 52 et 68, entre 54 et 66, entre 56 et 64, ou entre 58 et 62°C.

L'alliage ternaire TiSnSb peut être préparé selon toute technique connue de l'homme du métier, et notamment selon le mode opératoire décrit par Sougrati *et al.* (*J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10069), dans lequel des poudres de Ti, Sn et Sb en proportions stœchiométriques Ti/Sn/Sb de 1/1/1 ou en proportions Ti/Sn/Sb de 1,1/1/1 sont intimement mélangées sous argon, notamment par mécanosynthèse, par exemple par broyage à boulets.

De façon optionnelle, l'alliage selon la présente invention, en particulier TiSnSb, peut être recuit, par exemple à environ 450°C, et/ou pendant environ une semaine. Ainsi, dans tout le présent texte, le terme « alliage » couvre de façon indifférente les termes « alliage non recuit » ou « alliage recuit », sauf indication contraire.

Ladite anode est notamment une électrode à poudre, ladite poudre comprenant ou étant constituée par ledit alliage de type TiSnSb. Cette électrode à poudre est une électrode dont la matière active est sous forme de poudre.

Cette poudre peut en outre comprendre un additif conducteur et/ou un liant.

5 L'additif conducteur est par exemple choisi dans le groupe constitué du noir de carbone, du noir d'acétylène, du carbone nanoporeux, du graphite, des fibres de carbone, des nanotubes de carbone, et des nanofibres de carbone. L'additif conducteur est notamment un mélange de noir de carbone et de fibres de carbone.

10 En particulier, l'additif conducteur est présent dans la poudre à raison de 5 à 30% en masse, en particulier à raison d'environ 15% à environ 18% en masse.

Le liant peut être choisi parmi les liants bien connus de l'homme du métier, notamment les copolymères styrène-butadiène, les polyesters, les polyéthers, les dérivés polymère méthylméthacrylate, les dérivés polymère d'acrylonitrile, la carboxyméthyl cellulose (CMC) et ses dérivés, les polyvinyle acétates ou polyacrylate acétates, les 15 polyfluorures de vinylidène (PVdF), et leurs mélanges.

Le liant est par exemple choisi dans le groupe constitué de la carboxyméthyl cellulose (CMC) et des copolymères styrène-butadiène carboxylé, en particulier le latex Styrofan®, et leurs mélanges.

20 En particulier, le liant est présent dans la poudre à raison de 5 à 20% en masse, en particulier à raison d'environ 12% en masse.

Dans un mode de réalisation particulier l'anode est une électrode à poudre comprenant ou constituée :

- de TiSnSb ;
- de 5 à 30% en masse, en particulier d'environ 15% à environ 18% en masse 25 d'additif conducteur, en particulier de noir de carbone ; et
- éventuellement de 5 à 20% en masse, en particulier d'environ 12% en masse de liant, en particulier de carboxyméthyl cellulose.

30 Selon un mode de réalisation particulier, ladite batterie Li-ion comprend en outre une cathode contenant du lithium métallique ou un oxyde de métal de transition lithié, notamment LiCoO<sub>2</sub> ou LiMnO<sub>2</sub>.

Cette cathode peut en outre comprendre un ou plusieurs liants.

De manière préférée, le ou les liant(s) peuvent être choisis parmi les latex de polybutadiène-styrène et les polymères organiques, et de préférence parmi les latex de polybutadiène-styrène, les polyesters, les polyéthers, les dérivés polymère de

méthylméthacrylate, les dérivés polymères d'acrylonitrile, la carboxyle méthyle cellulose et ses dérivés, les polyvinyles acétates ou polyacrylate acétate, les polyfluorure de vinylidène, et leurs mélanges.

La batterie Li-ion peut également comprendre un séparateur localisé entre les électrodes. Il joue le rôle d'isolant électrique. Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme séparateurs. Les séparateurs sont généralement composés de polymères poreux, de préférence de polyéthylène et/ou de polypropylène, notamment de type polypropylène-polyéthylène-polypropylène (par exemple les séparateurs Celgard), ou des papiers filtres en (micro)fibres de verre (par exemple les papiers filtres GF/A de Whatman).

Avantageusement, le séparateur utilisé est un polymère polypropylène-polyéthylène-polypropylène ou un papier filtre en microfibres de verre.

La batterie Li-ion peut contenir en outre un électrolyte, en particulier non aqueux.

Selon un mode de réalisation particulier, ledit électrolyte comprend au moins un sel de lithium, au moins un solvant, et éventuellement au moins un additif.

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, ledit sel de lithium est  $\text{LiPF}_6$ .

Selon un mode de réalisation particulièrement avantageux, ledit électrolyte comprend entre 0,5 et 2,5 mol/L du sel de lithium, en particulier  $\text{LiPF}_6$ , et notamment environ 1 mol/L dudit sel de lithium.

Selon un autre mode de réalisation particulièrement avantageux, ledit solvant comprend ou est constitué d'un ester de carbonate ou d'un mélange d'esters de carbonate.

En particulier, ledit solvant comprend ou est constitué d'un ester de carbonate ou d'un mélange d'esters de carbonate choisi dans le groupe comprenant le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, l'éthyl métyl carbonate et leurs mélanges.

De manière particulièrement avantageuse, le mélange de solvants consiste en du carbonate d'éthylène, du carbonate de propylène et du carbonate de diméthyle.

De manière préférée, le mélange de solvants comprend du carbonate d'éthylène, du carbonate de propylène et du carbonate de diméthyle dans des proportions volumiques de 1/1/3.

Selon un mode de réalisation particulier, l'additif est choisi parmi le carbonate de vinylène, le carbonate de fluoroéthylène et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation avantageux, la batterie Li-ion comprend :

- une anode contenant un alliage de type TiSnSb ;

- une cathode contenant du lithium métallique ou un oxyde de métal de transition lithié, notamment  $\text{LiCoO}_2$  ou  $\text{LiMnO}_2$  ;
- un électrolyte comprenant :
  - o un sel de lithium  $\text{LiPF}_6$ ,
  - o un solvant comprenant ou constitué d'un ester de carbonate ou d'un mélange d'esters de carbonate choisi notamment dans le groupe comprenant le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, l'éthyl métyl carbonate et leurs mélanges, et
  - o éventuellement un additif choisi parmi le carbonate de vinylène, le carbonate de fluoroéthylène et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation particulier, le nombre de cycles lors du cyclage est supérieur ou égal à environ 140, en particulier supérieur ou égal à environ 150, 155, 160, 170 ou 175.

Selon un mode de réalisation particulier, la perte de capacité lors du cyclage de ladite batterie est, en particulier entre les cycles 150 et 400, inférieure à 0,15% par cycle, en particulier inférieure à 0,14 ; 0,13 ; 0,12 ; 0,11 ; 0,10 ; 0,09 ou 0,08% par cycle, notamment à un régime de 4C.

Un régime de 4C correspond en particulier à une première lithiation en 1,5 heures. Autrement dit, dans un régime de 4C, 4 moles de lithium sont insérées par mole de  $\text{TiSnSb}$  par heure. A titre de comparaison, la perte de capacité lors du cyclage de ladite batterie à  $25^\circ\text{C}$ , en particulier entre les cycles 150 et 400, est d'environ 0,32% par cycle, notamment à un régime de 4C.

Les cycles de charge et de décharge se font notamment à des tensions comprises entre une tension  $T_{\text{sup}}$  d'environ 1,5 V, et une tension  $T_{\text{inf}}$  d'environ 0,02 V, les cycles s'effectuant en particulier à un régime de cyclage de 4C désignant le régime de cyclage de la batterie Li-ion.

Les cycles à un régime de 4C peuvent éventuellement être précédés par un premier cycle à un régime de C/2.

En particulier, ces cycles peuvent être précédés d'un premier cycle constitué d'une décharge à 0,02 V à un régime de C/2, c'est-à-dire un régime dans lequel 0,5 mole de lithium sont insérées par mole de  $\text{TiSnSb}$  par heure (éventuellement suivie par un temps de relaxation de 48h), et d'une charge à 1,5 V à un régime de C/2.

Selon un mode de réalisation particulier, lesdits cycles réalisés à une température comprise de 40 à 80°C, en particulier d'environ 60°C, sont précédés de cycles réalisés à température ambiante, en particulier à 25°C.

Le nombre desdits cycles réalisés à température ambiante, en particulier à 25°C, est  
5 notamment de 1 à 200, en particulier de 50 à 150, plus particulièrement d'environ 120.

Les cycles réalisés à une température comprise de 40 à 80°C, permettent d'obtenir une capacité supérieure à celle qui aurait été obtenue en poursuivant les cycles à température ambiante, en particulier à 25°C.

Selon un autre mode de réalisation, l'ensemble des cycles est réalisé à une température  
10 comprise de 40 à 80°C, en particulier d'environ 60°C.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un véhicule comprenant une batterie Li-ion comprenant au moins une cellule contenant une anode contenant un alliage de type TiSnSb, la température de la batterie lors de tous ou partie des cyclages de ladite batterie étant comprise de 40 à 80°C, ladite température étant en particulier d'environ 60°C.

Cette température peut être atteinte grâce à la chaleur dégagée par la batterie elle-même, par tout autre élément interne tel que le moteur électrique, par une source destinée à produire de la chaleur, comprise dans le véhicule, et/ou par une source de chaleur extérieure  
15 comme par exemple le soleil.

Selon un autre aspect, l'invention concerne un dispositif électronique, notamment portable, comprenant une batterie Li-ion comprenant au moins une cellule contenant une anode contenant un alliage de type TiSnSb, la température de la batterie lors de tous ou partie des cyclages de ladite batterie étant comprise de 40 à 80°C, ladite température étant en particulier d'environ 60°C.  
20

Cette température peut être atteinte grâce à la chaleur dégagée par la batterie elle-même, par tout autre élément interne tel que les puces et les processeurs, par une source destinée à produire de la chaleur, comprise dans le dispositif électronique, et/ou par une source de chaleur extérieure comme par exemple le soleil.  
25

### Définitions

Tel qu'on l'utilise dans la présente description, le terme « environ » se réfère à un  
30 intervalle de valeurs de  $\pm 10 \%$  d'une valeur spécifique. A titre d'exemple, l'expression « environ 60°C » comprend les valeurs de  $60^\circ\text{C} \pm 10 \%$ , soit les valeurs de 54°C à 66°C.

Au sens de la présente description, les pourcentages se réfèrent à des pourcentages en masse de matière sèche par rapport à la masse de matière sèche totale de la composition considérée (par exemple la poudre telle que définie précédemment), sauf indication contraire.

Tel qu'on l'entend ici, les plages de valeur sous forme de « x-y » ou « de x à y » ou « entre x et y » incluent les bornes x et y ainsi que les entiers compris entre ces bornes. A titre d'exemple, « 1-5 », ou « de 1 à 5 » ou « entre 1 et 5 » désignent les entiers 1, 2, 3, 4 et 5. Les modes de réalisations préférés incluent chaque entier pris individuellement dans la plage de valeur, ainsi que toute sous-combinaison de ces entiers. A titre d'exemple, les valeurs préférées pour « 1-5 » peuvent comprendre les entiers 1, 2, 3, 4, 5, 1-2, 1-3, 1-4, 1-5, 2-3, 2-4, 2-5, etc.

Par « batterie lithium-ion », on entend toute batterie basée sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une électrode positive (ou cathode) et une électrode négative (ou anode).

En particulier, les batteries lithium-ion sont constituées d'au moins deux électrodes faradiques conductrices de polarités différentes, l'électrode négative ou anode et l'électrode positive ou cathode, électrodes entre lesquelles se trouve un séparateur qui est constitué d'un isolant électrique imbibé d'un électrolyte aprotique à base de cations  $\text{Li}^+$  assurant la conductivité ionique. Les électrolytes utilisés dans ces batteries lithium-ion sont usuellement constitués d'un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants non aqueux tels que l'acétonitrile, le tétrahydrofurane ou le plus souvent un carbonate par exemple d'éthylène ou de propylène.

Dans ce qui précède et ce qui suit, le terme « batterie lithium-ion » englobe ou est interchangeable avec les termes « batterie secondaire au lithium-ion », « batterie au lithium », « accumulateur lithium-ion » et « cellule lithium-ion », couramment utilisés dans l'art antérieur.

En général, un accumulateur lithium-ion consiste en une connexion en série de cellules lithium-ion individuelles.

Par « alliage de type  $\text{TiSnSb}$  », on entend un alliage  $\text{TiSnSb}$  de stœchiométrie 1/1/1, ou un alliage  $\text{TiSnSb}$  de stœchiométrie  $x/y/z$ , dans lequel x, y et z sont de façon indépendante compris entre 0,9 et 1,1.

Par « perte de capacité », on entend une diminution de la capacité, cette diminution étant réversible ou irréversible.

## FIGURES

La **figure 1A** illustre la capacité en décharge d'électrodes à base de  $\text{TiSnSb}$  cyclées entre 0,02 et 1,5 V à 25°C et 60°C à un régime de 4C (= réaction de 4 lithium par heure) par rapport à une électrode de lithium métallique en configuration pile bouton. Ces cycles sont précédés d'un premier cycle constitué d'une décharge à 0,02 V à un régime de C/2, c'est-à-dire un régime dans lequel 0,5 mole de lithium sont insérées par mole de  $\text{TiSnSb}$  par heure, suivie par un temps de relaxation de 48h, et d'une charge à 1,5 V à un régime de C/2.

L'électrolyte était constitué de 1M LiPF<sub>6</sub> (sel) dissout dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC) et de carbonate de diméthyle (DMC) avec un ratio volumique 1:1:3 auquel 1% de carbonate de vinylène (VC) et 5% de carbonate de fluoroéthylène (FEC) ont été ajoutés en volume (comme additif).

5 La **figure 1B** illustre le potentiel moyen de ces électrodes à base de TiSnSb lors des décharges/charges successives à 25°C et 60°C. L'écart entre les potentiels moyens en décharge et en charge représente la polarisation de l'électrode ("l'impédance de l'électrode").

10 La **figure 2** illustre la capacité en décharge d'électrodes à base de TiSnSb cyclées à 25°C et 60°C à un régime de 4C (= réaction de 4 lithium par heure) par rapport à une électrode de lithium métallique en configuration pile bouton. L'électrolyte était 1M LiPF<sub>6</sub> EC:PC:3DMC + 1% VC + 5% FEC.

15 La **figure 3** illustre la capacité en décharge d'électrodes à base de TiSnSb cyclées à 60°C et 4C vs. Li/Li<sup>+</sup> pour 1M LiPF<sub>6</sub> EC:PC:3DMC + 5% VC (rose) et 1M LiPF<sub>6</sub> EC:PC:3DMC + 5% FEC (marron) comme électrolytes. Les courbes références pour des électrodes à base de TiSnSb cyclées à 25°C (noir) / 60°C (rouge) et 4C vs. Li/Li<sup>+</sup> pour 1M LiPF<sub>6</sub> EC:PC:3DMC + 1% VC + 5% FEC comme électrolyte sont aussi présentées pour comparaison.

## EXEMPLES

### 20 Exemple 1 : cyclages d'électrodes à base de TiSnSb à 25°C et 60°C

L'électrode à base de TiSnSb (anode) a été préparée selon le mode opératoire décrit par Sougrati *et al.* (*J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 10069), de préférence sans l'étape de recuit.

25 La cathode était une électrode de lithium métallique en configuration pile bouton. L'électrolyte était constitué de 1M LiPF<sub>6</sub> (sel) dissout dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC) et de carbonate de diméthyle (DMC) avec un ratio volumique 1:1:3 auquel 1% de carbonate de vinylène (VC) et 5% de carbonate de fluoroéthylène (FEC) ont été ajoutés en volume (comme additifs). L'électrolyte est ainsi noté 1M LiPF<sub>6</sub> EC:PC:3DMC + 1% VC + 5% FEC.

Les résultats sont présentés en **figure 1**.

30 La **figure 2** montre que les résultats obtenus à 60°C sont tout-à-fait reproductibles (des résultats très proches ont été obtenus pour plusieurs batteries telles que décrites plus haut). On note aussi que l'efficacité coulombique était globalement supérieure à 60°C comparé à 25°C ce qui suggère que les réactions parasites sont plus faibles à cette température, résultat là encore contre-intuitif au vu de l'ensemble de la littérature.

### Exemple 2 : Effet des additifs

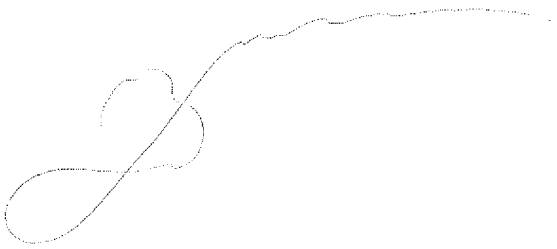
Un seul des deux additifs (soit VC soit FEC) a été utilisé à une concentration de 5%. La **figure 3** montre que l'utilisation de 5% FEC comme additif conduit à une tenue de la capacité en cyclage légèrement inférieure à celle de l'électrolyte contenant 5% FEC + 1% VC. Lorsque 5% VC a été utilisé comme additif, une excellente tenue de la capacité en cyclage a été observée.

### Exemple 3 : analyses chromatographique de l'électrolyte après cyclage

Des analyses de l'électrolyte restant dans des batteries comprenant des électrodes à base de TiSnSb cyclées dans l'électrolyte 1M LiPF<sub>6</sub> EC:PC:3DMC + 1% VC + 5% FEC à 25°C et 60°C après une décharge à 0,02 V et après environ 400 cycles en charge à 1,5 V, après cyclage à 25°C et 60°C ont été effectuées par chromatographie. Après la première décharge, aucune différence majeure n'a été observée et les compositions d'électrolytes sont très proches de celle initiale, aux erreurs de mesure près. Aucune différence n'a également été observée après un cycle complet de décharge/charge. Cependant, après 400 cycles, des différences majeures ont été observées entre 25°C et 60°C. A 25°C, plus aucun additif n'a été détecté alors qu'ils l'étaient encore à 60°C. A 25°C, le ratio des solvants EC/PC était plus faible comparé à 60°C. Ces résultats signifient que les plus nombreuses réactions parasites observées à 25°C comparé à 60°C (**figures 1 et 2**) entraînent une consommation/dégradation des additifs plus rapide à 25°C qu'à 60°C suivi de la consommation/dégradation importante d'un des solvants (ici EC). Ceci constitue un résultat là encore inverse au vu de l'ensemble de la littérature ou une température plus élevée entraîne toujours des consommations/dégradations d'additifs/solvants supérieures. Il est alors possible de conclure qu'une couche de passivation plus stable se forme à 60°C pour des électrodes à base de TiSnSb comparé à 25°C.

Rappelons que l'état de l'art montre systématiquement une baisse très marquée des performances des batteries à base d'électrolyte liquide organique (à base d'alkyl carbonates) à 60°C. Dans le cadre de la présente invention, la SEI formée à 60°C est, dans le cas d'une électrode à base de (Ti)SnSb, à l'origine de performances très supérieures à celles classiquement enregistrées à cette température. Cette couche de SEI est notamment beaucoup moins riche, à 60°C, en Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et beaucoup plus riche en LiF, qu'à 25°. Par ailleurs les mesures de chromatographie ont montré que les réactions parasites sont plus nombreuses à 25°C qu'à 60°C entraînant une consommation/dégradation des additifs plus rapide à ainsi qu'une plus forte consommation/dégradation des solvants (notamment EC). Ce qui constitue une tendance inverse par rapport à l'ensemble de la littérature ou une température plus élevée

entraîne toujours des consommations/dégradations d'additifs/solvants supérieures. En conclusion une couche de passivation plus stable se forme à 60°C pour des électrodes à base de TiSnSb et d'électrolyte notamment 1M LiPF<sub>6</sub> EC:PC:3DMC + 1% VC + 5% FEC comparé à 25°C.



## REVENDEICATIONS

1. Utilisation d'une batterie Li-ion comprenant une anode contenant un alliage de type TiSnSb, à une température de 40 à 80°C, en particulier à environ 60°C, pour réduire la perte de capacité lors du cyclage de ladite batterie, dans laquelle la perte de capacité lors du cyclage à ladite température est inférieure à la perte de capacité lors d'un cyclage à 25°C.
2. Utilisation selon la revendication 1, dans laquelle ladite batterie Li-ion comprend en outre une cathode contenant du lithium métallique ou un oxyde de métal de transition lithié, notamment LiCoO<sub>2</sub> ou LiMnO<sub>2</sub>.
3. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle ladite batterie Li-ion comprend en outre un électrolyte, en particulier non aqueux, plus particulièrement un électrolyte comprenant au moins un sel de lithium, au moins un solvant, et éventuellement au moins un additif.
4. Utilisation selon la revendication 3, dans laquelle ledit sel de lithium est LiPF<sub>6</sub>.
5. Utilisation selon la revendication 3 ou 4, dans laquelle ledit solvant comprend ou est constitué d'un ester de carbonate ou d'un mélange d'esters de carbonate, notamment choisi dans le groupe comprenant le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, l'éthyl métyl carbonate et leurs mélanges.
6. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, dans laquelle l'additif est choisi parmi le carbonate de vinylène, le carbonate de fluoroéthylène et leurs mélanges.
7. Utilisation selon la revendication 3, dans laquelle la batterie Li-ion comprend :
  - une anode contenant un alliage de type TiSnSb;
  - une cathode contenant du lithium métallique ou un oxyde de métal de transition lithié, notamment LiCoO<sub>2</sub> ou LiMnO<sub>2</sub> ;
  - un électrolyte comprenant :
    - un sel de lithium LiPF<sub>6</sub>,
    - un solvant comprenant ou constitué d'un ester de carbonate ou d'un mélange d'esters de carbonate choisi notamment dans le groupe comprenant le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle, l'éthyl métyl carbonate et leurs mélanges, et
    - éventuellement un additif choisi parmi le carbonate de vinylène, le carbonate de fluoroéthylène et leurs mélanges.

8. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédente, dans laquelle le nombre de cycles lors du cyclage est supérieur ou égal à environ 140, en particulier supérieur ou égal à environ 150, 155, 160, 170 ou 175, notamment à un régime de 4C.

5 9. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle la perte de capacité lors du cyclage de ladite batterie est, en particulier entre les cycles 150 et 400, inférieure à 0,15% par cycle, en particulier inférieure à 0,14 ; 0,13 ; 0,12 ; 0,11 ; 0,10 ; 0,09 ou 0,08% par cycle, notamment à un régime de 4C.

10 10. Véhicule ou dispositif électronique, notamment portable, comprenant une batterie Li-ion comprenant au moins une cellule contenant une anode contenant un alliage de type  $TiSnSb$ , la température de la batterie lors de tous ou partie des cyclages de ladite batterie étant comprise de 40 à 80°C, ladite température étant en particulier d'environ 60°C.

Figure 1A

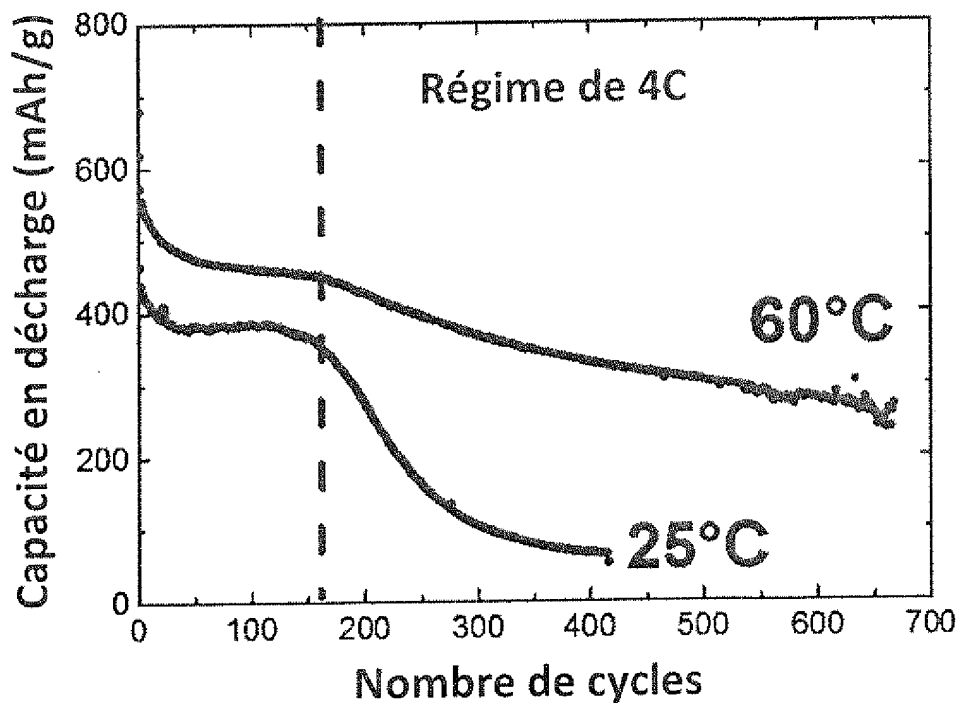


Figure 1B

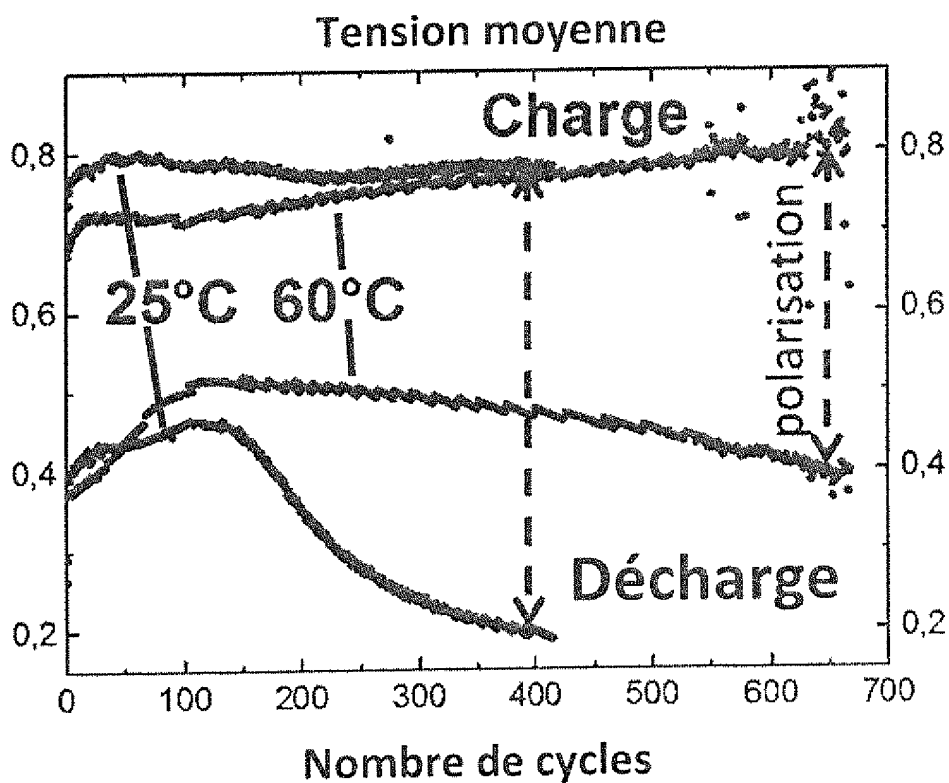


Figure 2

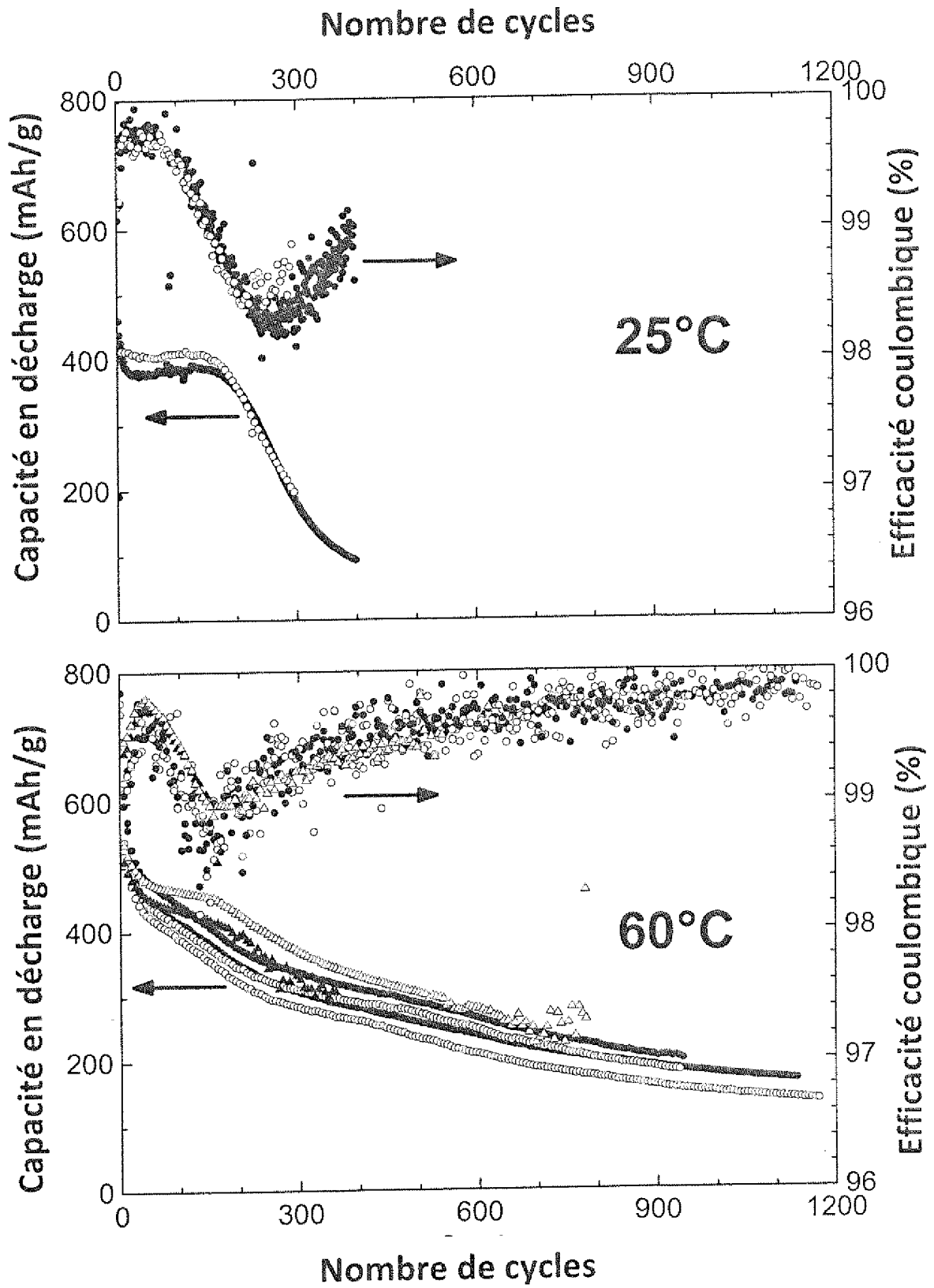
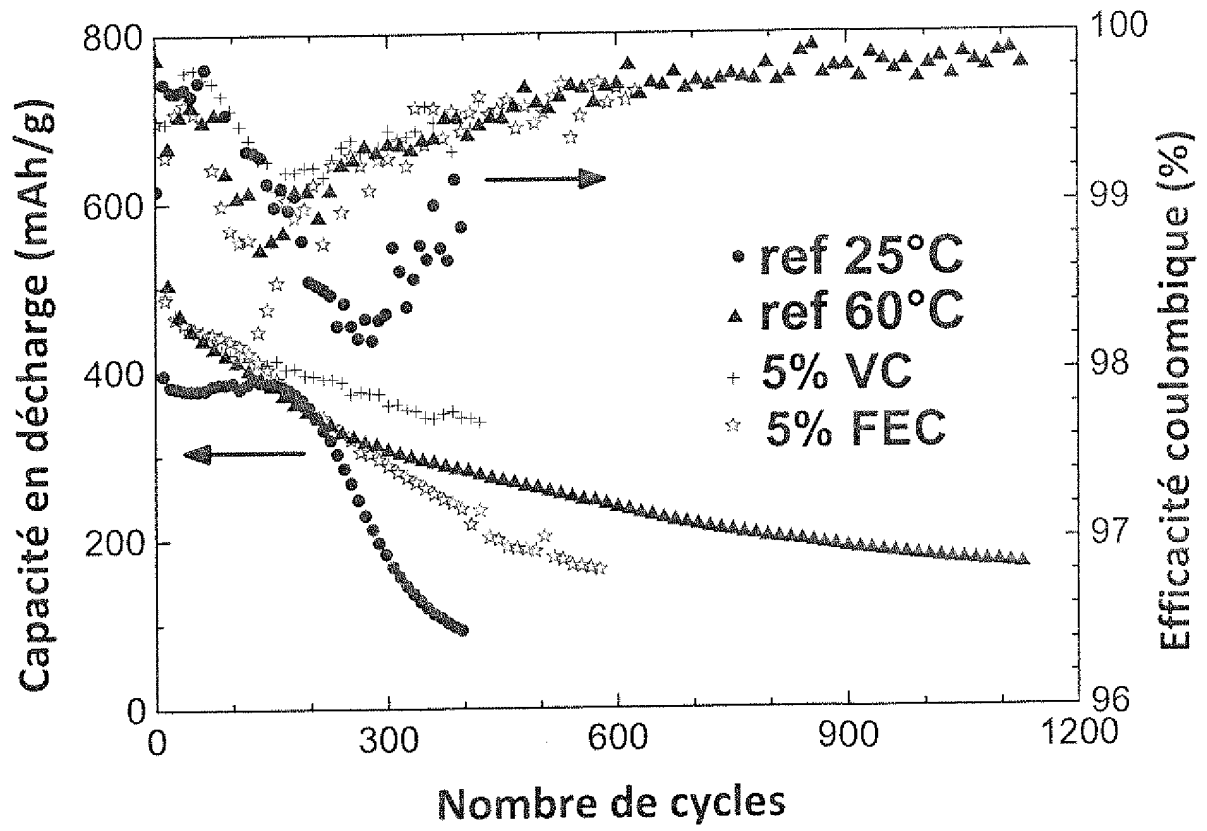


Figure 3



# RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

## OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

---

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

## CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

## DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

---

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

**1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION**

NEANT

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

ZHANG W ET AL: "Improvement of the stability of TiSnSb anode under lithiation using SEI forming additives and room temperature ionic liquid/DMC mixed electrolyte", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 170, 20 avril 2015 (2015-04-20), pages 72-84, XP029174149, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2015.04.009

WILHELM H A ET AL: "Engineering study on TiSnSb-based composite negative electrode for Li-ion batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 274, 17 octobre 2014 (2014-10-17), pages 496-505, XP029104341, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2014.10.051

WILHELM H A ET AL: "Significant electrochemical performance improvement of TiSnSb as anode material for Li-ion batteries with composite electrode formulation and the use of VC and FEC electrolyte additives", ELECTROCHEMISTRY COMMUNICATIONS, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 24, 27 août 2012 (2012-08-27), pages 89-92, XP028515944, ISSN: 1388-2481, DOI: 10.1016/J.ELECOM.2012.08.023 [extrait le 2012-09-01]

M. T. SOUGRATI ET AL: "TiSnSb a new efficient negative electrode for Li-ion batteries: mechanism investigations by operando-XRD and Mossbauer techniques", JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY, vol. 21, no. 27, 26 avril 2011 (2011-04-26), page 10069, XP055067365, ISSN: 0959-9428, DOI: 10.1039/c1jm10710k

ZHANG W ET AL: "Surface film formation on TiSnSb electrodes: Impact of electrolyte additives", JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER SA, CH, vol. 268, 25 juin 2014 (2014-06-25), pages 645-657, XP029010566, ISSN: 0378-7753, DOI: 10.1016/J.JPOWSOUR.2014.06.041

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

NEANT