

⑤④ MELANGE DE SELS DE LITHIUM ET SES UTILISATIONS COMME ELECTROLYTE DE BAT-
TERIE.

②② Date de dépôt : 07.08.17.

③③ Priorité :

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

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

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 08.02.19 Bulletin 19/06.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 23.08.19 Bulletin 19/34.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : SCHMIDT GREGORY.

⑦③ Titulaire(s) : ARKEMA FRANCE Société anonyme.

⑦④ Mandataire(s) : ARKEMA FRANCE Société
anonyme.



MELANGE DE SELS DE LITHIUM ET SES UTILISATIONS COMME ELECTROLYTE DE BATTERIE

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente demande concerne un mélange de sels de lithium, ainsi que son utilisation comme électrolyte de batterie.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

 Une batterie lithium-ion ou une batterie Li-Souffre comprend au moins une électrode négative (anode), une électrode positive (cathode), un séparateur et un électrolyte.
10 L'électrolyte est généralement constitué d'un sel de lithium dissous dans un solvant qui est généralement un mélange de carbonates organiques, afin d'avoir un bon compromis entre la viscosité et la constante diélectrique. Des additifs peuvent être ensuite ajoutés pour améliorer la stabilité des sels d'électrolyte.

 Parmi les sels les plus utilisés on retrouve le LiPF_6 (hexafluorophosphate de lithium),
15 qui possède plusieurs des qualités requises, mais présente le désavantage de se dégrader pour former de l'acide fluorhydrique (HF) par réaction avec l'eau. Le HF formé peut entraîner une dissolution du matériau de cathode. La réaction du LiPF_6 avec l'eau résiduelle affecte donc la longévité de la batterie et peut engendrer des problèmes de sécurité, notamment dans le contexte de l'utilisation des batteries lithium-ion dans des véhicules de particuliers.

20 D'autres sels ont donc été développés, tels que le LiTFSI (bis(trifluoromethanesulfonyl)imidure de lithium) et le LiFSI (bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium).

 Dans le domaine des batteries, il existe un besoin constant pour le développement de nouveaux sels permettant d'améliorer les performances de la batterie, telles que la durée
25 de vie, et/ou la stabilité électrochimique, et/ou la stabilité au cyclage, et/ou la diminution de la capacité irréversible de la batterie, et/ou les performances en puissance notamment sur une large gamme de température, tel que par exemple de -25°C environ à 60°C environ.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

Mélange

La présente demande concerne un mélange comprenant (de préférence consistant essentiellement en, et préférentiellement consistant en):

- le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI) ;
- le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI) ; et
- l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆).

Selon un mode de réalisation, le mélange comprend (de préférence consistant essentiellement en, et préférentiellement consistant en):

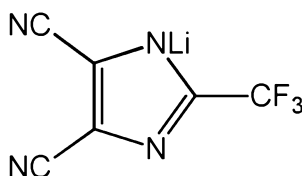
- de 1% à 98% molaire de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI) ;
- de 1% à 98% molaire de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI) ; et
- de 1% à 98% molaire d'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆).

Selon l'invention, les pourcentages molaires sont par rapport au nombre total de moles des composés présents dans le mélange.

Dans le cadre de l'invention, on utilise de manière équivalente les termes « sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide », « lithium bis(sulfonyl)imidure », « LiFSI », « LiN(FSO₂)₂ », « lithium de bis(sulfonyl)imide », ou « bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ».

Dans le cadre de l'invention, le « nombre total de moles des composés du mélange », correspond à la somme du nombre de moles de chaque composé présent dans le mélange.

Le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium, connu sous la dénomination LiTDI, possède la structure suivante :



Des impuretés peuvent être présentes dans les mélanges, à raison par exemple de moins de 3000 ppm, de préférence de moins de 1000 ppm, en particulier de moins de 500 ppm par rapport au poids total dudit mélange.

Dans le cadre de l'invention, le terme de « ppm » ou « partie par million » s'entend de ppm en poids.

Des impuretés peuvent être présentes dans chaque sel LiFSI, LiTDI ou LiPF₆, à raison par exemple de moins de 3 000 ppm, de préférence de moins de 1 000 ppm, en particulier de moins de 500 ppm, par exemple de moins de 300 ppm par rapport au poids total de chaque sel.

5 Typiquement, le LiFSI peut être obtenu selon tous procédés connus, par exemple par le procédé décrit dans WO2015/158979, WO2011/065502 ou encore WO2011/149095.

Typiquement, le LiTDI peut être obtenu selon tous procédés connus, par exemple par le procédé décrit dans WO2013/072591 ou WO2010/023413.

10 Typiquement, le LiPF₆ peut être obtenu selon tous procédés connus, par exemple par le procédé décrit dans US 3,607,020 , US 3,907,977 ou encore dans JP60251109.

Selon un mode de réalisation, le mélange selon l'invention comprend :

- 15 - au moins 5%, de préférence au moins 10%, préférentiellement au moins 15%, encore plus préférentiellement au moins 20%, avantageusement au moins 25%, et encore plus avantageusement au moins 30% molaire de LiFSI; et/ou
- au moins 5%, de préférence au moins 10%, préférentiellement au moins 15%, encore plus préférentiellement au moins 20%, et avantageusement au moins 25% molaire de LiTDI; et/ou
- 20 - au moins 10%, préférentiellement au moins 15%, encore plus préférentiellement au moins 20%, et avantageusement au moins 25% molaire de LiPF₆.

Selon un mode de réalisation, la teneur en LiFSI dans le mélange selon l'invention est choisie parmi l'un des pourcentages molaires suivants : de 1% à 99%, de 1% à 95%, de 5% à 90%, de 5% à 85%, de 5% à 80%, de 5% à 75%, de 5% à 70%, de 5% à 65%, de 5% à 50%, de 5% à 45%, de 10% à 99%, de 10% à 95%, de 10% à 90%, de 10% à 85%, de 10% à 80%, de 10% à 75%, de 10% à 70%, de 10% à 65%, de 10% à 60%, de 10% à 55%, de 10% à 50%, de 10% à 45%, de 15% à 99%, de 15% à 95%, de 15% à 90%, de 15% à 85%, de 15% à 80%, de 15% à 75%, de 15% à 70%, de 15% à 65%, de 15% à 60%, de 15% à 55%, de 15% à 50%, de 15% à 45%, de 20% à 99%, de 20% à 95%, de 20% à 90%, de 20% à 85%, de 20% à 80%, de 20% à 75%, de 20% à 70%, de 20% à 65%, de 20% à 60%, de 20% à 55%, de 20% à 50%, de 20% à 45%, de 25% à 99%, de 25% à 95%, de 25% à 90%, de 25% à 85%, de 25% à 80%, de 25% à 75%, de 25% à 70%, de 25% à 65%, de 25% à 60%, de 25% à 55%, de 25% à 50%, de 25% à 45%, de 30% à 99%, de 30% à 95%, de 30% à 90%, de 30% à 85%, de 30% à 80%, de 30% à 75%, de 30% à 70%, de 30% à 65%, de 30% à 60%, de 30% à 55%, de 30% à 50%, de 30% à 45%, de 35% à 99%, de 35% à 95%, de 35% à 90%, de 35% à 85%, de 35% à 80%, de 35% à 75%, de 35% à 70%, de 35% à 65%, de 35% à 60%, de 35% à 55%, de 35% à

50% ; de 40% à 99%, de 40% à 95%, de 40% à 90%, de 40% à 85%, de 40% à 80%, de 40% à 75%, de 40% à 70%, de 40% à 65%, de 40% à 60%, de 40% à 55%, ou de 40% à 50%.

Selon un mode de réalisation, la teneur en LiTDI dans le mélange selon l'invention est

5 choisie parmi l'un des pourcentages molaires suivants : de 1% à 99%, de 1% à 95%, de 5% à 90%, de 5% à 85%, de 5% à 80%, de 5% à 75%, de 5% à 70%, de 5% à 65%, de 5% à 50%, de 5% à 45%, de 10% à 99%, de 10% à 95%, de 10% à 90%, de 10% à 85%, de 10% à 80%, de 10% à 75%, de 10% à 70%, de 10% à 65%, de 10% à 60%, de 10% à 55%, de 10% à 50%, de 10% à 45%, de 15% à 99%, de 15% à 95%, de 15% à 90%, de 15% à 85%, de 15% à 80%,
 10 de 15% à 75%, de 15% à 70%, de 15% à 65%, de 15% à 60%, de 15% à 55%, de 15% à 50%, de 15% à 45%, de 20% à 99%, de 20% à 95%, de 20% à 90%, de 20% à 85%, de 20% à 80%, de 20% à 75%, de 20% à 70%, de 20% à 65%, de 20% à 60%, de 20% à 55%, de 20% à 50%, de 20% à 45%, de 25% à 99%, de 25% à 95%, de 25% à 90%, de 25% à 85%, de 25% à 80%, de 25% à 75%, de 25% à 70%, de 25% à 65%, de 25% à 60%, de 25% à 55%, de 25% à 50%,
 15 de 25% à 45%, de 30% à 99%, de 30% à 95%, de 30% à 90%, de 30% à 85%, de 30% à 80%, de 30% à 75%, de 30% à 70%, de 30% à 65%, de 30% à 60%, de 30% à 55%, de 30% à 50%, de 30% à 45%, de 35% à 99%, de 35% à 95%, de 35% à 90%, de 35% à 85%, de 35% à 80%, de 35% à 75%, de 35% à 70%, de 35% à 65%, de 35% à 60%, de 35% à 55%, de 35% à 50% ; de 40% à 99%, de 40% à 95%, de 40% à 90%, de 40% à 85%, de 40% à 80%, de 40% à 75%, de 40% à 70%, de 40% à 65%, de 40% à 60%, de 40% à 55%, ou de 40% à 50%.

Selon un mode de réalisation, la teneur en LiPF₆ dans le mélange selon l'invention est

choisie parmi l'un des pourcentages molaires suivants : de 1% à 99%, de 1% à 95%, de 5% à 90%, de 5% à 85%, de 5% à 80%, de 5% à 75%, de 5% à 70%, de 5% à 65%, de 5% à 50%,
 25 de 5% à 45%, de 10% à 99%, de 10% à 95%, de 10% à 90%, de 10% à 85%, de 10% à 80%, de 10% à 75%, de 10% à 70%, de 10% à 65%, de 10% à 60%, de 10% à 55%, de 10% à 50%, de 10% à 45%, de 15% à 99%, de 15% à 95%, de 15% à 90%, de 15% à 85%, de 15% à 80%, de 15% à 75%, de 15% à 70%, de 15% à 65%, de 15% à 60%, de 15% à 55%, de 15% à 50%, de 15% à 45%, de 20% à 99%, de 20% à 95%, de 20% à 90%, de 20% à 85%, de 20% à 80%,
 30 de 20% à 75%, de 20% à 70%, de 20% à 65%, de 20% à 60%, de 20% à 55%, de 20% à 50%, de 20% à 45%, de 25% à 99%, de 25% à 95%, de 25% à 90%, de 25% à 85%, de 25% à 80%, de 25% à 75%, de 25% à 70%, de 25% à 65%, de 25% à 60%, de 25% à 55%, de 25% à 50%, de 25% à 45%, de 30% à 99%, de 30% à 95%, de 30% à 90%, de 30% à 85%, de 30% à 80%, de 30% à 75%, de 30% à 70%, de 30% à 65%, de 30% à 60%, de 30% à 55%, de 30% à 50%,
 35 de 30% à 45%, de 35% à 99%, de 35% à 95%, de 35% à 90%, de 35% à 85%, de 35% à 80%, de 35% à 75%, de 35% à 70%, de 35% à 65%, de 35% à 60%, de 35% à 55%, de 35% à

50% ; de 40% à 99%, de 40% à 95%, de 40% à 90%, de 40% à 85%, de 40% à 80%, de 40% à 75%, de 40% à 70%, de 40% à 65%, de 40% à 60%, de 40% à 55%, ou de 40% à 50%.

5 Selon un mode de réalisation, le mélange susmentionné comprend (de préférence consiste essentiellement en, et préférentiellement consiste en):

- de 5% à 90% molaire de LiFSI ;
- de 5% à 90% molaire LiTDI ; et
- de 5% à 90% molaire de LiPF₆.

10 Selon un mode de réalisation, le mélange susmentionné comprend (de préférence consiste essentiellement en, et préférentiellement consiste en):

- de 20% à 90% molaire de LiFSI ;
- de 5% à 60% molaire LiTDI ; et
- de 5% à 60% molaire de LiPF₆.

15

Selon un mode de réalisation, le mélange susmentionné comprend (de préférence consiste essentiellement en, et préférentiellement consiste en):

- de 30% à 70% molaire de LiFSI ;
- de 10% à 50% molaire LiTDI ; et
- de 10% à 50% molaire de LiPF₆.

20

Selon un mode de réalisation, le mélange susmentionné comprend (de préférence consiste essentiellement en, et préférentiellement consiste en):

- de 35% à 60% molaire de LiFSI ;
- de 15% à 50% molaire LiTDI ; et
- de 15% à 50% molaire de LiPF₆.

25

Selon un mode de réalisation, le mélange susmentionné comprend (de préférence consiste essentiellement en, et préférentiellement consiste en):

- de 35% à 50% molaire de LiFSI ;
- de 20% à 40% molaire LiTDI ; et
- de 20% à 40% molaire de LiPF₆.

30

35 Selon un mode de réalisation, le mélange susmentionné comprend (de préférence consiste essentiellement en, et préférentiellement consiste en):

- de 35% à 45% molaire de LiFSI ;
- de 25% à 35% molaire LiTDI ; et

- de 25% à 35% molaire de LiPF_6 .

De préférence, le mélange susmentionné comprend (de préférence consistant essentiellement en, et préférentiellement consiste en):

- 5
- de 40% molaire de LiFSI ;
 - de 30% molaire LiTDI ; et
 - de 30% molaire de LiPF_6 .

De préférence, le mélange susmentionné comprend (de préférence consiste
10 essentiellement en, et préférentiellement consiste en):

- de 50% molaire de LiFSI ;
- de 20% molaire LiTDI ; et
- de 30% molaire de LiPF_6 .

15 Selon un mode de réalisation, dans le mélange selon l'invention, la teneur en LiFSI est supérieure ou égale à la teneur en LiTDI , et/ou la teneur en LiPF_6 est supérieure ou égale à LiTDI .

Selon un mode de réalisation, le ratio molaire $\text{LiFSI/LiTDI/LiPF}_6$ est compris :

- 20
- entre 1/1/1 et 10/1/1, de préférence entre 1/1/1 et 5/1/1, préférentiellement entre 1/1/1 et 2/1/1. En particulier, le ratio molaire $\text{LiFSI/LiTDI/LiPF}_6$ est 4/3/3;
 - entre 1/1/1 et 1/10/1, de préférence entre 1/1/1 et 1/5/1, préférentiellement entre 1/1/1 et 1/2/1;
 - entre 1/1/1 et 1/1/10, de préférence entre 1/1/1 et 1/1/5, préférentiellement entre 1/1/1 et 1/1/2;
 - entre 5/1/3 et 5/4/3, de préférence entre 5/1/3 et 5/2/3, préférentiellement le ratio molaire $\text{LiFSI/LiTDI/LiPF}_6$ est 5/2/3.
- 25

Selon un mode de réalisation, le ratio molaire LiFSI/LiPF_6 dans le mélange
30 susmentionné est compris entre 1 et 10, de préférence entre 1 et 5, préférentiellement entre 1 et 2. De préférence, le ratio molaire LiFSI/LiPF_6 dans le mélange est 4/3 ou 5/3.

La présente demande concerne aussi l'utilisation d'un mélange tel que défini ci-dessus, dans une batterie, par exemple une batterie Li-ion, en particulier dans une gamme de
35 température comprise entre -30°C et 65°C , préférentiellement entre -25°C et 60°C , de préférence à une température supérieure ou égale à 25°C , de préférence comprise entre 25°C et 65°C , avantageusement entre 40°C et 60°C . Par exemple, l'utilisation se fait dans des

appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photos, les tablettes ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

Composition d'électrolyte

5 La présente invention concerne également une composition d'électrolyte, notamment pour batterie Li-ion, comprenant le mélange de sels de lithium tel que défini ci-dessus, au moins un solvant, et éventuellement au moins un additif électrolytique.

De préférence, la composition d'électrolyte ne comprend pas d'autre sel alcalin ou alcalino-terreux que ceux du mélange susmentionné.

10 De préférence, la composition d'électrolyte ne comprend pas d'autre sel de lithium que le LiFSI, le LiPF₆ et le LiTDI. En particulier, la composition d'électrolyte ne comprend pas LiTFSI.

De préférence, les sels LiFSI, LiPF₆ et LiTDI représentent 100% de la totalité des sels présents dans la composition.

15 Dans le cadre de l'invention, on utilise de manière interchangeable « composition d'électrolyte », « électrolyte » et « composition électrolytique ».

20 Selon un mode de réalisation préféré, la composition d'électrolyte comprend de 1% à 99% en masse du mélange susmentionné, de préférence de 5% à 99%, et avantageusement de 20% à 95%, par rapport à la masse totale de la composition.

Selon un mode de réalisation préféré, la composition d'électrolyte comprend de 1% à 99% en masse de solvant, de préférence de 5% à 99%, et avantageusement de 20% à 95%, par rapport à la masse totale de la composition.

25 Selon un mode de réalisation, la concentration molaire du mélange susmentionné dans la composition d'électrolyte est inférieure ou égale à 5 mol/L, avantageusement inférieure ou égale à 4 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 2 mol/L, préférentiellement inférieure ou égale à 1,5 mol/L, et en particulier inférieure ou égale à 1,1 mol/L, par exemple inférieure ou
30 égale à 1 mol/L.

Selon un mode de réalisation préféré, les concentrations molaires en LiFSI, LiTDI et LiPF₆ dans la composition d'électrolyte sont telles que :

$[LiFSI] + [LiTDI] + [LiPF_6] \leq 5 \text{ mol/L}$, de préférence $\leq 2 \text{ mol/L}$, préférentiellement $\leq 1,5 \text{ mol/L}$, encore plus préférentiellement $\leq 1,1 \text{ mol/L}$, par exemple $\leq 1 \text{ mol/L}$

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte susmentionnée comprend :

- de 0,01 à 0,98 mol/L de LiFSI;
- de 0,01 à 0,98 mol/L de LiTDI; et
- de 0,01 à 0,98 mol/L de LiPF₆.

5

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte selon l'invention comprend :

- au moins 0,05 mol/L, de préférence au moins 0,1 mol/L, préférentiellement au moins 0,15, encore plus préférentiellement au moins 0,2 mol/L, avantageusement au moins 0,25 mol/L, et encore plus avantageusement au moins 0,3 mol/L de LiFSI;

10

et/ou

- au moins 0,05 mol/L, de préférence au moins 0,1 mol/L, préférentiellement au moins 0,15, encore plus préférentiellement au moins 0,2 mol/L, avantageusement au moins 0,25 mol/L, et encore plus avantageusement au moins 0,3 mol/L de LiTDI;

et/ou

15

- au moins 0,05 mol/L, de préférence au moins 0,1 mol/L, préférentiellement au moins 0,15, encore plus préférentiellement au moins 0,2 mol/L, avantageusement au moins 0,25 mol/L, et encore plus avantageusement au moins 0,3 mol/L de LiPF₆.

Selon un mode de réalisation, la concentration molaire en LiFSI dans la composition

20

d'électrolyte est choisie parmi l'une des concentrations suivantes : de 0,01 à 0,99 mol/L, de 0,01 à 0,95 mol/L, de 0,05 à 0,90 mol/L, de 0,05 à 0,85 mol/L, de 0,05 à 0,80 mol/L, de 0,05 à 0,75 mol/L, de 0,05 à 0,70 mol/L, de 0,05 à 0,65 mol/L, de 0,05 à 0,50 mol/L, de 0,05 à 0,45 mol/L, 0,1 à 0,99 mol/L, de 0,1 à 0,95 mol/L, de 0,1 à 0,90 mol/L, de 0,1 à 0,85 mol/L, de 0,1 à 0,80 mol/L, de 0,1 à 0,75 mol/L, de 0,1 à 0,70 mol/L, de 0,1 à 0,65 mol/L, de 0,1 à 0,50 mol/L, de 0,1 à 0,45 mol/L, 0,15 à 0,99 mol/L, de 0,15 à 0,95 mol/L, de 0,15 à 0,90 mol/L, de 0,15 à 0,85 mol/L, de 0,15 à 0,80 mol/L, de 0,15 à 0,75 mol/L, de 0,15 à 0,70 mol/L, de 0,15 à 0,65 mol/L, de 0,15 à 0,50 mol/L, de 0,15 à 0,45 mol/L, 0,20 à 0,99 mol/L, de 0,20 à 0,95 mol/L, de 0,20 à 0,90 mol/L, de 0,20 à 0,85 mol/L, de 0,20 à 0,80 mol/L, de 0,20 à 0,75 mol/L, de 0,20 à 0,70 mol/L, de 0,20 à 0,65 mol/L, de 0,20 à 0,50 mol/L, de 0,20 à 0,45 mol/L, 0,25 à 0,99 mol/L, de 0,25 à 0,95 mol/L, de 0,25 à 0,90 mol/L, de 0,25 à 0,85 mol/L, de 0,25 à 0,80 mol/L, de 0,25 à 0,75 mol/L, de 0,25 à 0,70 mol/L, de 0,25 à 0,65 mol/L, de 0,25 à 0,50 mol/L, de 0,25 à 0,45 mol/L, de 0,30 à 0,99 mol/L, de 0,30 à 0,95 mol/L, de 0,30 à 0,90 mol/L, de 0,30 à 0,85 mol/L, de 0,30 à 0,80 mol/L, de 0,30 à 0,75 mol/L, de 0,30 à 0,70 mol/L, de 0,30 à 0,65 mol/L, de 0,30 à 0,50 mol/L, de 0,30 à 0,45 mol/L, de 0,35 à 0,99 mol/L, de 0,35 à 0,95 mol/L, de 0,35 à 0,90 mol/L, de 0,35 à 0,85 mol/L, de 0,35 à 0,80 mol/L, de 0,35 à 0,75 mol/L, de 0,35 à 0,70 mol/L, de 0,35 à 0,65 mol/L, de 0,35 à 0,50 mol/L, de 0,35 à 0,45 mol/L, de 0,40 à 0,99 mol/L, de 0,40 à 0,95 mol/L, de 0,40 à 0,90 mol/L, de 0,40 à 0,85 mol/L, de 0,40 à 0,80 mol/L,

35

de 0,40 à 0,75 mol/L, de 0,40 à 0,75 mol/L, de 0,40 à 0,70 mol/L, de 0,40 à 0,65 mol/L, de 0,40 à 0,60 mol/L, de 0,40 à 0,55 mol/L, ou de 0,40 à 0,50 mol/L.

Selon un mode de réalisation, la concentration molaire en LiTfDI dans la composition d'électrolyte est choisie parmi l'une des concentrations suivantes : de 0,01 à 0,99 mol/L, de 0,01 à 0,95 mol/L, de 0,05 à 0,90 mol/L, de 0,05 à 0,85 mol/L, de 0,05 à 0,80 mol/L, de 0,05 à 0,75 mol/L, de 0,05 à 0,70 mol/L, de 0,05 à 0,65 mol/L, de 0,05 à 0,50 mol/L, de 0,05 à 0,45 mol/L, 0,1 à 0,99 mol/L, de 0,1 à 0,95 mol/L, de 0,1 à 0,90 mol/L, de 0,1 à 0,85 mol/L, de 0,1 à 0,80 mol/L, de 0,1 à 0,75 mol/L, de 0,1 à 0,70 mol/L, de 0,1 à 0,65 mol/L, de 0,1 à 0,50 mol/L, de 0,1 à 0,45 mol/L, 0,15 à 0,99 mol/L, de 0,15 à 0,95 mol/L, de 0,15 à 0,90 mol/L, de 0,15 à 0,85 mol/L, de 0,15 à 0,80 mol/L, de 0,15 à 0,75 mol/L, de 0,15 à 0,70 mol/L, de 0,15 à 0,65 mol/L, de 0,15 à 0,50 mol/L, de 0,15 à 0,45 mol/L, 0,20 à 0,99 mol/L, de 0,20 à 0,95 mol/L, de 0,20 à 0,90 mol/L, de 0,20 à 0,85 mol/L, de 0,20 à 0,80 mol/L, de 0,20 à 0,75 mol/L, de 0,20 à 0,70 mol/L, de 0,20 à 0,65 mol/L, de 0,20 à 0,50 mol/L, de 0,20 à 0,45 mol/L, 0,25 à 0,99 mol/L, de 0,25 à 0,95 mol/L, de 0,25 à 0,90 mol/L, de 0,25 à 0,85 mol/L, de 0,25 à 0,80 mol/L, de 0,25 à 0,75 mol/L, de 0,25 à 0,70 mol/L, de 0,25 à 0,65 mol/L, de 0,25 à 0,50 mol/L, de 0,25 à 0,45 mol/L, de 0,30 à 0,99 mol/L, de 0,30 à 0,95 mol/L, de 0,30 à 0,90 mol/L, de 0,30 à 0,85 mol/L, de 0,30 à 0,80 mol/L, de 0,30 à 0,75 mol/L, de 0,30 à 0,70 mol/L, de 0,30 à 0,65 mol/L, de 0,30 à 0,50 mol/L, de 0,30 à 0,45 mol/L, de 0,35 à 0,99 mol/L, de 0,35 à 0,95 mol/L, de 0,35 à 0,90 mol/L, de 0,35 à 0,85 mol/L, de 0,35 à 0,80 mol/L, de 0,35 à 0,75 mol/L, de 0,35 à 0,70 mol/L, de 0,35 à 0,65 mol/L, de 0,35 à 0,50 mol/L, de 0,35 à 0,45 mol/L, de 0,40 à 0,99 mol/L, de 0,40 à 0,95 mol/L, de 0,40 à 0,90 mol/L, de 0,40 à 0,85 mol/L, de 0,40 à 0,80 mol/L, de 0,40 à 0,75 mol/L, de 0,40 à 0,75 mol/L, de 0,40 à 0,70 mol/L, de 0,40 à 0,65 mol/L, de 0,40 à 0,60 mol/L, de 0,40 à 0,55 mol/L, ou de 0,40 à 0,50 mol/L.

Selon un mode de réalisation, la concentration molaire en LiPF_6 dans la composition d'électrolyte est choisie parmi l'une des concentrations suivantes : de 0,01 à 0,99 mol/L, de 0,01 à 0,95 mol/L, de 0,05 à 0,90 mol/L, de 0,05 à 0,85 mol/L, de 0,05 à 0,80 mol/L, de 0,05 à 0,75 mol/L, de 0,05 à 0,70 mol/L, de 0,05 à 0,65 mol/L, de 0,05 à 0,50 mol/L, de 0,05 à 0,45 mol/L, 0,1 à 0,99 mol/L, de 0,1 à 0,95 mol/L, de 0,1 à 0,90 mol/L, de 0,1 à 0,85 mol/L, de 0,1 à 0,80 mol/L, de 0,1 à 0,75 mol/L, de 0,1 à 0,70 mol/L, de 0,1 à 0,65 mol/L, de 0,1 à 0,50 mol/L, de 0,1 à 0,45 mol/L, 0,15 à 0,99 mol/L, de 0,15 à 0,95 mol/L, de 0,15 à 0,90 mol/L, de 0,15 à 0,85 mol/L, de 0,15 à 0,80 mol/L, de 0,15 à 0,75 mol/L, de 0,15 à 0,70 mol/L, de 0,15 à 0,65 mol/L, de 0,15 à 0,50 mol/L, de 0,15 à 0,45 mol/L, 0,20 à 0,99 mol/L, de 0,20 à 0,95 mol/L, de 0,20 à 0,90 mol/L, de 0,20 à 0,85 mol/L, de 0,20 à 0,80 mol/L, de 0,20 à 0,75 mol/L, de 0,20 à 0,70 mol/L, de 0,20 à 0,65 mol/L, de 0,20 à 0,50 mol/L, de 0,20 à 0,45 mol/L, 0,25 à 0,99 mol/L, de 0,25 à 0,95 mol/L, de 0,25 à 0,90 mol/L, de 0,25 à 0,85 mol/L, de 0,25 à 0,80 mol/L, de

0,25 à 0,75 mol/L, de 0,25 à 0,70 mol/L, de 0,25 à 0,65 mol/L, de 0,25 à 0,50 mol/L, de 0,25 à 0,45 mol/L, de 0,30 à 0,99 mol/L, de 0,30 à 0,95 mol/L, de 0,30 à 0,90 mol/L, de 0,30 à 0,85 mol/L, de 0,30 à 0,80 mol/L, de 0,30 à 0,75 mol/L, de 0,30 à 0,70 mol/L, de 0,30 à 0,65 mol/L, de 0,30 à 0,50 mol/L, de 0,30 à 0,45 mol/L, de 0,35 à 0,99 mol/L, de 0,35 à 0,95 mol/L, de 0,35 à 0,90 mol/L, de 0,35 à 0,85 mol/L, de 0,35 à 0,80 mol/L, de 0,35 à 0,75 mol/L, de 0,35 à 0,70 mol/L, de 0,35 à 0,65 mol/L, de 0,35 à 0,50 mol/L, de 0,35 à 0,45 mol/L, de 0,40 à 0,99 mol/L, de 0,40 à 0,95 mol/L, de 0,40 à 0,90 mol/L, de 0,40 à 0,85 mol/L, de 0,40 à 0,80 mol/L, de 0,40 à 0,75 mol/L, de 0,40 à 0,75 mol/L, de 0,40 à 0,70 mol/L, de 0,40 à 0,65 mol/L, de 0,40 à 0,60 mol/L, de 0,40 à 0,55 mol/L, ou de 0,40 à 0,50 mol/L.

10

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend :

- de 0,05 à 0,90 mol/L de LiFSI ;
- de 0,05 à 0,90 mol/L de LiTDI ; et
- de 0,05 à 0,90 mol/L de LiPF₆.

15

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend :

- de 0,2 à 0,90 mol/L de LiFSI ;
- de 0,05 à 0,60 mol/L de LiTDI ; et
- de 0,05 à 0,60 mol/L de LiPF₆.

20

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend :

- de 0,3 à 0,70 mol/L de LiFSI ;
- de 0,1 à 0,50 mol/L de LiTDI ; et
- de 0,1 à 0,50 mol/L de LiPF₆.

25

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend :

- de 0,35 à 0,60 mol/L de LiFSI ;
- de 0,15 à 0,50 mol/L de LiTDI ; et
- de 0,15 à 0,50 mol/L de LiPF₆.

30

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend :

- de 0,35 à 0,50 mol/L de LiFSI ;
- de 0,20 à 0,40 mol/L de LiTDI ; et
- de 0,20 à 0,40 mol/L de LiPF₆.

35

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend :

- de 0,35 à 0,45 mol/L de LiFSI ;

- de 0,25 à 0,35 mol/L de LiTDI ; et
- de 0,25 à 0,35 mol/L de LiPF₆.

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend :

- 5
- 0,40 mol/L de LiFSI ;
 - 0,30 mol/L de LiTDI ; et
 - 0,30 mol/L de LiPF₆.

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend :

- 10
- 0,50 mol/L de LiFSI ;
 - 0,20 mol/L de LiTDI ; et
 - 0,30 mol/L de LiPF₆.

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte susmentionnée est telle

- 15 que :
- la concentration molaire en LiFSI est supérieure ou égale à 0,30 mol/L, et/ou
 - la concentration molaire en LiTDI est inférieure ou égale à 0,40 mol/L; et/ou
 - la concentration molaire en LiPF₆ est inférieure ou égale à 0,50 mol/L.

20 Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte susmentionnée est telle que la concentration molaire en LiFSI est supérieure ou égale à la concentration molaire en LiTDI, et/ou la concentration molaire en LiPF₆ est supérieure ou égale à celle de LiTDI.

25 Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte susmentionnée est telle que le ratio molaire LiFSI/LiPF₆ dans ladite composition est compris entre 1/1 et 10/1, de préférence entre 1/1 et 5/1, préférentiellement entre 1/1 et 2/1. De préférence, le ratio molaire LiFSI/LiPF₆ dans le mélange est 4/3 ou 5/3.

30 Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte peut comprendre un solvant ou un mélange de solvants, tel que par exemple deux, trois ou quatre solvants différents.

Le solvant de la composition d'électrolyte peut être un solvant liquide, éventuellement gélifié par un polymère, ou un solvant polymère polaire éventuellement plastifié par un liquide.

Selon un mode de réalisation, le solvant est un solvant organique, de préférence aprotique. De préférence, le solvant est un solvant organique polaire.

Selon un mode de réalisation, le solvant est choisi parmi le groupe constitué des éthers, des carbonates, des esters, des cétones, des hydrocarbures partiellement hydrogénés, des nitriles, des amides, des alcools, des sulfoxydes, du sulfolane, du nitrométhane, de la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, de la 1,3-diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2(1H)-pyrimidinone, de la 3-méthyl-2-oxazolidinone, et de leurs mélanges.

Parmi les éthers, on peut citer les éthers linéaires ou cycliques, tels que par exemple le diméthoxyéthane (DME), les éthers méthyliques des oligoéthylène glycols de 2 à 5 unités oxyéthylènes, le dioxolane, le dioxane, le dibutyle éther, le tétrahydrofurane, et leurs mélanges.

Parmi les esters, on peut citer les esters d'acide phosphorique ou les esters de sulfite. On peut par exemple citer le formate de méthyle, l'acétate de méthyle, le propionate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de butyle, la gamma butyrolactone ou leurs mélanges.

Parmi les cétones, on peut notamment citer la cyclohexanone.

Parmi les alcools, on peut par exemple citer l'alcool éthylique, l'alcool isopropylique.

Parmi les nitriles, on peut citer par exemple l'acétonitrile, le pyruvonnitrile, le propionitrile, le méthoxypropionitrile, le diméthylaminopropionitrile, le butyronitrile, l'isobutyronitrile, le valéronitrile, le pivalonitrile, l'isovaléronitrile, le glutaronitrile, le méthoxyglutaronitrile, le 2-méthylglutaronitrile, le 3-méthylglutaronitrile, l'adiponitrile, le malononitrile, et leurs mélanges.

Parmi les carbonates, on peut citer par exemple les carbonates cycliques tels que par exemple le carbonate d'éthylène (EC) (CAS : 96-49-1), le carbonate de propylène (PC) (CAS : 108-32-7), le carbonate de butylène (BC) (CAS : 4437-85-8), le carbonate de diméthyle (DMC) (CAS : 616-38-6), le carbonate de diéthyle (DEC) (CAS : 105-58-8), le carbonate de méthyle éthyle (EMC) (CAS : 623-53-0), le carbonate de diphenyle (CAS 102-09-0), le carbonate de méthyle phényle (CAS : 13509-27-8), le carbonate de dipropyle (DPC) (CAS : 623-96-1), le carbonate de méthyle et de propyle (MPC) (CAS : 1333-41-1), le carbonate d'éthyle et de propyle (EPC), le carbonate de vinylène (VC) (CAS : 872-36-6), le fluoroéthylène carbonate (FEC) (CAS : 114435-02-8), le trifluoropropylène carbonate (CAS : 167951-80-6) ou leurs mélanges.

Le solvant particulièrement préféré est choisi parmi les carbonates et leurs mélanges.

On peut notamment citer les mélanges suivants :

- carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de propylène (PC)/carbonate de diméthyle (DMC) dans un rapport massique 1/1/1 ;

- carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de propylène (PC)/carbonate de diéthyle (DEC) dans un rapport massique 1/1/1 ;
- carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de propylène (PC)/carbonate de méthyle éthyle (EMC) dans un rapport massique 1/1/1 ;
- 5 - carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de diméthyle (DMC) dans un rapport massique 1/1 ;
- carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de diéthyle (DEC) dans un rapport massique 1/1 ;
- carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de méthyle éthyle (EMC) dans un rapport massique 1/1 ;
- 10 - carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de diméthyle (DMC) dans un rapport massique dans un rapport volumique 3/7 ;
- carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de diéthyle (DEC) dans un rapport volumique 3/7 ;
- 15 - carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de méthyle éthyle (EMC) dans un rapport volumique 3/7.

De préférence, le solvant de la composition d'électrolyte est le carbonate d'éthylène (EC)/carbonate de méthyle éthyle (EMC) dans un rapport volumique 3/7.

20 Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte comprend au moins un additif électrolytique.

De préférence, l'additif électrolytique est choisi parmi le groupe constitué du carbonate de fluoroéthylène (FEC), du carbonate de vinylène, du 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one, de la pyridazine, de la vinyl pyridazine, de la quinoline, de la vinyl quinoline, du butadiène, du sébaconitrile, du $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, du nitrate de lithium, des alkyldisulfure, du fluorotoluène, du 1,4-

25 diméthoxytétrafluorotoluène, du t-butylphenol, du di-t-butylphenol, du tris(pentafluorophenyl)borane, des oximes, des époxydes aliphatiques, des biphényls halogénés, des acides métacryliques, du carbonate d'allyle éthyle, de l'acétate de vinyle, de l'adipate de divinyle, de l'acrylonitrile, du 2-vinylpyridine, de l'anhydride maléïque, du cinnamate de méthyle, des phosphonates, des composés silane contenant un vinyle, du 2-

30 cyanofurane et de leurs mélanges, l'additif électrolytique étant de préférence le carbonate de fluoroéthylène (FEC).

Par exemple, la teneur en additif électrolytique dans la composition d'électrolyte est comprise entre 0,01% et 10%, de préférence entre 0,1% et 4% en masse par rapport à la masse totale de la composition d'électrolyte. En particulier, la teneur en additif électrolytique

dans la composition d'électrolyte est inférieure ou égale à 2% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

La teneur en additif électrolytique dans la composition d'électrolyte peut par exemple être comprise entre 0,01% et 10%, de préférence entre 0,1% et 4% en poids, par rapport au poids total du solvant de ladite composition.

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte selon l'invention est choisie parmi l'une des compositions suivantes :

- i) 0,40 mol/L de LiFSI, 0,30 mol/L de LiTDI, et 0,30 mol/L de LiPF₆, carbonate de fluoroéthylène comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique par rapport au poids total du(des) solvant(s)), mélange de EC/EMC dans un rapport 3/7 en volume comme solvant;
- ii) 0,50 mol/L de LiFSI, 0,20 mol/L de LiTDI, et 0,30 mol/L de LiPF₆, carbonate de fluoroéthylène comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique par rapport au poids total du(des) solvant(s)), mélange de EC/EMC dans un rapport 3/7 en volume comme solvant;
- ii) 0,45 mol/L de LiFSI, 0,20 mol/L de LiTDI, et 0,35 mol/L de LiPF₆, carbonate de fluoroéthylène comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique par rapport au poids total du(des) solvant(s)), mélange de EC/EMC dans un rapport 3/7 en volume comme solvant;
- ii) 0,50 mol/L de LiFSI, 0,10 mol/L de LiTDI, et 0,40 mol/L de LiPF₆, carbonate de fluoroéthylène comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique par rapport au poids total du(des) solvant(s)), mélange de EC/EMC dans un rapport 3/7 en volume comme solvant.

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte selon l'invention est choisie parmi l'une des compositions suivantes :

- i) 0,40 mol/L de LiFSI, 0,30 mol/L de LiTDI, et 0,30 mol/L de LiPF₆, carbonate de fluoroéthylène comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique par rapport au poids total de la composition), mélange de EC/EMC dans un rapport 3/7 en volume comme solvant;
- ii) 0,50 mol/L de LiFSI, 0,20 mol/L de LiTDI, et 0,30 mol/L de LiPF₆, carbonate de fluoroéthylène comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique par rapport au poids total de la composition), mélange de EC/EMC dans un rapport 3/7 en volume comme solvant;

- ii) 0,45 mol/L de LiFSI, 0,20 mol/L de LiTDL, et 0,35 mol/L de LiPF₆, carbonate de fluoroéthylène comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique par rapport au poids total de la composition), mélange de EC/EMC dans un rapport 3/7 en volume comme solvant;
- 5 - ii) 0,50 mol/L de LiFSI, 0,10 mol/L de LiTDL, et 0,40 mol/L de LiPF₆, carbonate de fluoroéthylène comme additif électrolytique (en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique par rapport au poids total de la composition), mélange de EC/EMC dans un rapport 3/7 en volume comme solvant.

La composition d'électrolyte, peut être préparée par tout moyen connu de l'homme du
 10 métier, par exemple par dissolution, de préférence sous agitation, des sels dans des proportions appropriées de solvant(s) et/ou d'additif(s).

La présente demande concerne aussi l'utilisation d'une composition d'électrolyte telle que définie ci-dessus, dans une batterie Li-ion, en particulier dans une gamme de température comprise entre -30°C et 65°C, préférentiellement entre -25°C et 60°C, de préférence à une
 15 température supérieure ou égale à 25°C, de préférence comprise entre 25°C et 65°C, avantageusement entre 40°C et 60°C. Par exemple, l'utilisation se fait dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photos, les tablettes ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

20

Cellule électrochimique

La présente demande concerne également une cellule électrochimique comportant une électrode négative, une électrode positive, et un mélange de sels de lithium tel que décrit ci-dessus.

25 La présente demande concerne également une cellule électrochimique comportant une électrode négative, une électrode positive, et une composition d'électrolyte telle qu'ici définie ci-dessus, interposée entre l'électrode négative et l'électrode positive. La cellule électrochimique peut aussi comprendre un séparateur, dans lequel est imprégnée la composition d'électrolyte telle que définie ci-dessus.

30 La présente invention concerne également une batterie comprenant au moins une cellule électrochimique telle que décrite ci-dessus. Lorsque la batterie comprend plusieurs cellules électrochimiques selon l'invention, lesdites cellules peuvent être assemblées en série et/ou en parallèle.

Dans le cadre de l'invention, par électrode négative, on entend l'électrode qui fait office d'anode, quand la batterie débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office de cathode lorsque la batterie est en processus de charge.

L'électrode négative comprend typiquement un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un matériau conducteur électronique, et éventuellement un liant.

Dans le cadre de l'invention, on entend par « matériau électrochimiquement actif », un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions.

Dans le cadre de l'invention, on entend par « matériau conducteur électronique » un matériau capable conduire les électrons.

Selon un mode de réalisation, l'électrode négative de la cellule électrochimique comprend, comme matériau électrochimiquement actif, du graphite, du lithium, un alliage de lithium, un titanate de lithium de type $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou TiO_2 , du silicium ou un alliage de lithium et silicium, un oxyde d'étain, un composé intermétallique de lithium, ou un de leurs mélanges.

L'électrode négative peut comprendre du lithium, celui-ci peut alors être constitué d'un film de lithium métallique ou d'un alliage comprenant du lithium. Un exemple d'électrode négative peut comprendre un film de lithium vif préparé par laminage, entre des rouleaux, d'un feuillard de lithium.

Dans le cadre de l'invention, par électrode positive, on entend l'électrode qui fait office de cathode, quand la batterie débite du courant (c'est-à-dire lorsqu'elle est en processus de décharge) et qui fait office d'anode lorsque la batterie est en processus de charge.

L'électrode positive comprend typiquement un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un matériau conducteur électronique, et éventuellement un liant.

Dans un autre mode de réalisation, l'électrode positive de la cellule électrochimique comprend un matériau électrochimiquement actif choisi parmi le dioxyde de manganèse (MnO_2), l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre, l'oxyde de nickel, les oxydes composites lithium-manganèse (par exemple $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ou Li_xMnO_2), les oxydes compositions lithium-nickel (par exemple Li_xNiO_2), les oxydes compositions lithium-cobalt (par exemple Li_xCoO_2), les oxydes composites lithium-nickel-cobalt (par exemple $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$), les oxydes composites lithium-nickel-cobalt-manganèse (par exemple $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z = 1$), les oxydes composites lithium-nickel-cobalt-manganèse enrichis en lithium (par exemple $\text{Li}_{1+x}(\text{NiMnCo})_{1-x}\text{O}_2$), les oxydes composites de lithium et de métal de transition, les oxydes composites de lithium-manganèse-nickel de structure spinelle (par exemple $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$), les oxydes de

lithium-phosphore de structure olivine (par exemple Li_xFePO_4 , $\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{PO}_4$ ou Li_xCoPO_4), le sulfate de fer, les oxydes de vanadium, et leurs mélanges.

De préférence, l'électrode positive est comprend un matériau électrochimiquement actif choisi parmi LiCoO_2 , LiFePO_4 (LFP), $\text{LiMn}_x\text{Co}_y\text{Ni}_z\text{O}_2$ (NMC, avec $x+y+z = 1$), LiFePO_4F , LiFeSO_4F , LiNiCoAlO_2 et leurs mélanges.

Le matériau de l'électrode positive peut aussi comprendre, outre le matériau électrochimiquement actif, un matériau conducteur électronique comme une source de carbone, incluant, par exemple, du noir de carbone, du carbone Ketjen®, du carbone Shawinigan, du graphite, du graphène, des nanotubes de carbone, des fibres de carbone (tels les fibres de carbone formées en phase gazeuse (VGCF), du carbone non-poudreux obtenu par carbonisation d'un précurseur organique, ou une combinaison de deux ou plus de ceux-ci. D'autres additifs peuvent aussi être présents dans le matériau de l'électrode positive, comme des sels de lithium ou des particules inorganiques de type céramique ou verre, ou encore d'autres matériaux actifs compatibles (par exemple, du soufre).

Le matériau de l'électrode positive peut aussi comprendre un liant. Des exemples non-limitatifs de liants comprennent les liants polymères polyéthers linéaires, ramifiés et/ou réticulé (par exemple, des polymères basés sur le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), ou le poly(oxyde de propylène) (PPO) ou d'un mélange des deux (ou un co-polymère EO/PO), et comprenant éventuellement des unités réticulables), des liants solubles dans l'eau (tels que SBR (caoutchouc styrène-butadiène), NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), HNBR (NBR hydrogéné), CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ACM (caoutchouc d'acrylate)), ou des liants de type polymères fluorés (tels que PVDF (fluorure de polyvinylidène), PTFE (polytétrafluoroéthylène), et leurs combinaisons. Certains liants, comme ceux solubles dans l'eau, peuvent aussi comprendre un additif comme le CMC (carboxyméthylcellulose).

Le mélange de sels selon l'invention a avantageusement une bonne conductivité ionique en solution. De plus, le mélange de sels selon l'invention permet avantageusement d'améliorer les performances en puissance de la batterie, ce qui permet par exemple de recharger plus vite la batterie, ou encore de fournir la puissance nécessaire en cas de pic d'énergie.

Le mélange de sels selon l'invention permet également avantageusement d'avoir de bonnes performances, notamment en termes de puissance, sur une large gamme de température, par exemple à froid, ou sur une gamme de température allant d'environ -25°C à environ 60°C .

Le mélange de sels selon l'invention permet avantageusement un bon compromis entre une bonne conductivité ionique en solution, une bonne durée de vie, une stabilité électrochimique, et des performances en puissance notamment sur une large gamme de température, tel que par exemple de -25°C environ à 60°C environ.

5 Dans le cadre de l'invention, par « comprise entre x et y » ou « entre x et y », on entend un intervalle dans lequel les bornes x et y sont incluses. Par exemple, la gamme « comprise entre 1% et 98% » ou « allant de 1% à 98% » inclus notamment les valeurs 1 et 98%.

Tous les modes de réalisation décrits ci-dessus peuvent être combinés les uns avec
10 les autres.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

PARTIE EXPERIMENTALE

Abréviations

15 EC : carbonate d'éthylène
EMC : carbonate de méthyle éthyle (CAS 623-53-0)
FEC : carbonate de fluoroéthylène

Fournisseurs

20 EC : BASF Corporation
EMC : BASF Corporation
FEC : BASF Corporation
LiPF₆ : BASF Corporation

25 Le LiFSI utilisé est notamment obtenu par le procédé décrit dans la demande WO2015/158979, tandis que le LiTDI est issu du procédé décrit dans la demande WO2013/072591.

Exemple 1 : Conductivité ionique mesurée par spectroscopie d'impédance

30 Deux électrolytes ont été préparés selon les compositions suivantes :

- composition 1 (selon l'invention): 0,40M LiFSI, 0,30M LiTDI et 0,30M LiPF₆, mélange de solvants EC/EMC 3/7 (ratio en volume), 2% en poids en FEC (par rapport au poids total du mélange de solvants EC/EMC);
- composition 2 (comparative) : 0,40M LiTFSI, 0,30M LiTDI et 0,30M LiPF₆, mélange de
35 solvants EC/EMC 3/7 (ratio en volume), 2% en poids en FEC (par rapport au poids total du mélange de solvants EC/EMC).

Les compositions ont été préparées selon le mode opératoire suivant :

Composition 1 :

Dans un réacteur en verre, 39,60 g d'éthylène carbone (30 mL) sont dissous dans 70 mL d'éthylméthylcarbonate. Après l'obtention d'une solution homogène, 2,21 g de Fluoroéthylène carbonate sont ajoutés. Ensuite, 4,63 g de LiPF₆, 7,60 g de LiFSI et 5,85 g de LiTDI sont dissous dans la solution précédemment obtenue.

Ainsi, la composition 1 comprend LiFSI, LiTDI, LiPF₆, EC/EMC (ratio 3/7 en volume), FEC (2% en masse par rapport au poids du solvant EC/EMC 3/7 volumique), la teneur totale en LiFSI dans la composition 1 étant de 0,40 mol/L, la teneur totale en LiTDI dans la composition 1 étant de 0,30 mol/L, la teneur totale en LiPF₆ dans la composition étant de 0,30 mol/L.

Composition 2 :

Dans un réacteur en verre, 19,80 g d'éthylène carbone (15 mL) sont dissous dans 35 mL d'éthylméthylcarbonate. Après l'obtention d'une solution homogène, 1,10 g de Fluoroéthylène carbonate sont ajoutés. Ensuite, 2,31 g de LiPF₆, 5,83 g de LiTFSI et 2,92 g de LiTDI sont dissous dans la solution précédemment obtenue.

Une cellule de conductivité est alors plongée dans chacune des solutions et trois spectroscopies d'impédance ont été réalisées. Ces spectroscopies sont réalisées entre 500 mHz et 100 kHz avec une amplitude de 10 mV. La constante de la cellule utilisée est de 1.12 et la conductivité ionique est calculée selon la formule suivante :

$$\sigma = \frac{1}{R} \times 1.12$$

avec R représente la résistance qui est obtenue par régression linéaire de la courbe Im(Z) = f(Re(Z)). Dans le cas particulier de Im(Z) = 0, R est égale à l'opposé de l'ordonnée à l'origine divisée par le coefficient directeur de l'équation de la régression linéaire.

Compositions	Conductivité (mS/cm)	R1	R2	R3	R moyen
Composition 1 (invention)	8.59	129.52	130.366	131.242	130.376
Composition 2 (comparative)	7.18	157.09	155.1567	155.5815	155.943

La composition 1 présente avantageusement une meilleure conductivité ionique que la composition 2.

Exemple 2 : Test de puissance

Un test de Ragone Plot a été réalisé avec les compositions 1 et 2 préparées à l'exemple 1.

5

Méthode : la méthode consiste à augmenter la vitesse de décharge d'une batterie afin d'observer la capacité de l'électrolyte de pouvoir répondre au stress imposé par le circuit électrique.

Système utilisé :

Cathode : $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (89%), Fibre de carbone VGCF (2.5%), du noir de carbone (2.5%) et 6% de liant PvdF.

Anode : Lithium métal

Le courant a été varié entre 2.7 et 4.2 V, avec les décharges opérées dans l'ordre suivant : C/20, C/10, C/5, C/2, C et 2C.

- 10 Deux cycles de formation à C/20 sont réalisés avant l'étude pour former toutes les couches de passivation.

Résultats :

- 15 Les résultats observés sont les suivants :

C rate	Composition 1	Composition 2
C/10	100	100
C/5	101	101
C/2	99	98
C	96	94
2C	91	88
5C	80	76

- 20 Les résultats montrent que la composition 1 permet avantageusement de travailler à des régimes de puissance plus élevés que la composition 2. Ces régimes élevés sont particulièrement recherchés dans les batteries commerciales dans le cadre des appareils nomades qui demandent toujours plus de puissance, et des véhicules électriques qui du fait de leur faible autonomie demandent des recharges rapides et donc des électrolytes permettant de travailler à régimes élevés.

25

REVENDEICATIONS

1. Mélange comprenant :
 - le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
 - 5 - le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
 - l'hexafluorophosphate de lithium.

2. Mélange selon la revendication 1 comprenant :
 - de 1% à 98% molaire de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
 - 10 - de 1% à 98% molaire de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
 - de 1% à 98% molaire d'hexafluorophosphate de lithium.

3. Mélange selon la revendication 1 ou la revendication 2 comprenant :
 - au moins 5%, de préférence au moins 10%, préférentiellement au moins 15%,
15 encore plus préférentiellement au moins 20%, avantageusement au moins 25%, et
encore plus avantageusement au moins 30% molaire de bis(fluorosulfonyl)imidure
de lithium ; et/ou
 - au moins 5%, de préférence au moins 10%, préférentiellement au moins 15%,
encore plus préférentiellement au moins 20%, et avantageusement au moins 25%
20 molaire de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium; et/ou
 - au moins 10%, préférentiellement au moins 15%, encore plus préférentiellement
au moins 20%, et avantageusement au moins 25% molaire d'hexafluorophosphate
de lithium.

4. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel la teneur
en bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium est choisie parmi l'un des pourcentages
molaires suivants : de 1% à 99%, de 1% à 95%, de 5% à 90%, de 5% à 85%, de
25 5% à 80%, de 5% à 75%, de 5% à 70%, de 5% à 65%, de 5% à 50%, de 5% à
45%, de 10% à 99%, de 10% à 95%, de 10% à 90%, de 10% à 85%, de 10% à
30 80%, de 10% à 75%, de 10% à 70%, de 10% à 65%, de 10% à 60%, de 10% à
55%, de 10% à 50%, de 10% à 45%, de 15% à 99%, de 15% à 95%, de 15% à
90%, de 15% à 85%, de 15% à 80%, de 15% à 75%, de 15% à 70%, de 15% à
65%, de 15% à 60%, de 15% à 55%, de 15% à 50%, de 15% à 45%, de 20% à
35 99%, de 20% à 95%, de 20% à 90%, de 20% à 85%, de 20% à 80%, de 20% à
75%, de 20% à 70%, de 20% à 65%, de 20% à 60%, de 20% à 55%, de 20% à
50%, de 20% à 45%, de 25% à 99%, de 25% à 95%, de 25% à 90%, de 25% à
85%, de 25% à 80%, de 25% à 75%, de 25% à 70%, de 25% à 65%, de 25% à

60%, de 25% à 55%, de 25% à 50%, de 25% à 45%, de 30% à 99%, de 30% à 95%, de 30% à 90%, de 30% à 85%, de 30% à 80%, de 30% à 75%, de 30% à 70%, de 30% à 65%, de 30% à 60%, de 30% à 55%, de 30% à 50%, de 30% à 45%, de 35% à 99%, de 35% à 95%, de 35% à 90%, de 35% à 85%, de 35% à 80%, de 35% à 75%, de 35% à 70%, de 35% à 65%, de 35% à 60%, de 35% à 55%, de 35% à 50% ; de 40% à 99%, de 40% à 95%, de 40% à 90%, de 40% à 85%, de 40% à 80%, de 40% à 75%, de 40% à 70%, de 40% à 65%, de 40% à 60%, de 40% à 55%, ou de 40% à 50% ; et/ou

5. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel la teneur en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium est choisie parmi l'un des pourcentages molaires suivants : de 1% à 99%, de 1% à 95%, de 5% à 90%, de 5% à 85%, de 5% à 80%, de 5% à 75%, de 5% à 70%, de 5% à 65%, de 5% à 50%, de 5% à 45%, de 10% à 99%, de 10% à 95%, de 10% à 90%, de 10% à 85%, de 10% à 80%, de 10% à 75%, de 10% à 70%, de 10% à 65%, de 10% à 60%, de 10% à 55%, de 10% à 50%, de 10% à 45%, de 15% à 99%, de 15% à 95%, de 15% à 90%, de 15% à 85%, de 15% à 80%, de 15% à 75%, de 15% à 70%, de 15% à 65%, de 15% à 60%, de 15% à 55%, de 15% à 50%, de 15% à 45%, de 20% à 99%, de 20% à 95%, de 20% à 90%, de 20% à 85%, de 20% à 80%, de 20% à 75%, de 20% à 70%, de 20% à 65%, de 20% à 60%, de 20% à 55%, de 20% à 50%, de 20% à 45%, de 25% à 99%, de 25% à 95%, de 25% à 90%, de 25% à 85%, de 25% à 80%, de 25% à 75%, de 25% à 70%, de 25% à 65%, de 25% à 60%, de 25% à 55%, de 25% à 50%, de 25% à 45%, de 30% à 99%, de 30% à 95%, de 30% à 90%, de 30% à 85%, de 30% à 80%, de 30% à 75%, de 30% à 70%, de 30% à 65%, de 30% à 60%, de 30% à 55%, de 30% à 50%, de 30% à 45%, de 35% à 99%, de 35% à 95%, de 35% à 90%, de 35% à 85%, de 35% à 80%, de 35% à 75%, de 35% à 70%, de 35% à 65%, de 35% à 60%, de 35% à 55%, de 35% à 50% ; de 40% à 99%, de 40% à 95%, de 40% à 90%, de 40% à 85%, de 40% à 80%, de 40% à 75%, de 40% à 70%, de 40% à 65%, de 40% à 60%, de 40% à 55%, ou de 40% à 50%.

6. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans lequel la teneur en hexafluorophosphate de lithium est choisie parmi l'un des pourcentages molaires suivants : de 1% à 99%, de 1% à 95%, de 5% à 90%, de 5% à 85%, de 5% à 80%, de 5% à 75%, de 5% à 70%, de 5% à 65%, de 5% à 50%, de 5% à 45%, de 10% à 99%, de 10% à 95%, de 10% à 90%, de 10% à 85%, de 10% à 80%, de 10% à 75%, de 10% à 70%, de 10% à 65%, de 10% à 60%, de 10% à

- 55%, de 10% à 50%, de 10% à 45%, de 15% à 99%, de 15% à 95%, de 15% à 90%, de 15% à 85%, de 15% à 80%, de 15% à 75%, de 15% à 70%, de 15% à 65%, de 15% à 60%, de 15% à 55%, de 15% à 50%, de 15% à 45%, de 20% à 99%, de 20% à 95%, de 20% à 90%, de 20% à 85%, de 20% à 80%, de 20% à 75%, de 20% à 70%, de 20% à 65%, de 20% à 60%, de 20% à 55%, de 20% à 50%, de 20% à 45%, de 25% à 99%, de 25% à 95%, de 25% à 90%, de 25% à 85%, de 25% à 80%, de 25% à 75%, de 25% à 70%, de 25% à 65%, de 25% à 60%, de 25% à 55%, de 25% à 50%, de 25% à 45%, de 30% à 99%, de 30% à 95%, de 30% à 90%, de 30% à 85%, de 30% à 80%, de 30% à 75%, de 30% à 70%, de 30% à 65%, de 30% à 60%, de 30% à 55%, de 30% à 50%, de 30% à 45%, de 35% à 99%, de 35% à 95%, de 35% à 90%, de 35% à 85%, de 35% à 80%, de 35% à 75%, de 35% à 70%, de 35% à 65%, de 35% à 60%, de 35% à 55%, de 35% à 50% ; de 40% à 99%, de 40% à 95%, de 40% à 90%, de 40% à 85%, de 40% à 80%, de 40% à 75%, de 40% à 70%, de 40% à 65%, de 40% à 60%, de 40% à 55%, ou de 40% à 50%.

7. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, comprenant :

- 20 i)
 - de 5% à 90% molaire de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
 - de 5% à 90% molaire 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
 - de 5% à 90% molaire de hexafluorophosphate de lithium ;
- 25 ou
 ii)
 - de 20% à 90% molaire de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
 - de 5% à 60% molaire 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
 - de 5% à 60% molaire de hexafluorophosphate de lithium ;
- 30 ou
 iii)
 - de 30% à 70% molaire de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
 - de 10% à 50% molaire 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
 - de 10% à 50% molaire de hexafluorophosphate de lithium ;
- 35 ou
 iv)

- de 35% à 60% molaire de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
- de 15% à 50% molaire 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
- de 15% à 50% molaire de hexafluorophosphate de lithium ;

5 ou
v)

- de 35% à 50% molaire de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
- de 20% à 40% molaire 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
- de 20% à 40% molaire de hexafluorophosphate de lithium ;

10 ou
vi)

- de 35% à 45% molaire de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
- de 25% à 35% molaire 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
- de 25% à 35% molaire de hexafluorophosphate de lithium ;

15 ou
vii)

- de 40% molaire de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
- de 30% molaire 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
- de 30% molaire de hexafluorophosphate de lithium ;

20 ou
viii)

- de 50% molaire de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
- de 20% molaire 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
- de 30% molaire de hexafluorophosphate de lithium.

30 8. Mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans lequel le ratio molaire bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium/hexafluorophosphate de lithium est compris entre 1/1 et 10/1, de préférence entre 1/1 et 5/1, préférentiellement entre 1/1 et 2/1, le ratio molaire bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium/hexafluorophosphate de lithium étant en particulier 4/3 ou 5/3.

35 9. Composition d'électrolyte comprenant le mélange de sels de lithium tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, au moins un solvant, et éventuellement au moins un additif électrolytique.

10. Composition selon la revendication 9, dans laquelle les sels bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium, hexafluorophosphate de lithium et 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium représentent 100% de la totalité des sels présents dans la composition.

5

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 ou 10, dans laquelle la concentration molaire du mélange est inférieure ou égale à 5 mol/L, avantageusement inférieure ou égale à 4 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 2 mol/L, préférentiellement inférieure ou égale à 1,5 mol/L, en particulier inférieure ou égale à 1,1 mol/L, par exemple inférieure ou égale à 1 mol/L.

10

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, comprenant :

- au moins 0,05 mol/L, de préférence au moins 0,1 mol/L, préférentiellement au moins 0,15, encore plus préférentiellement au moins 0,2 mol/L, avantageusement au moins 0,25 mol/L, et encore plus avantageusement au moins 0,3 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium; et/ou
- au moins 0,05 mol/L, de préférence au moins 0,1 mol/L, préférentiellement au moins 0,15, encore plus préférentiellement au moins 0,2 mol/L, avantageusement au moins 0,25 mol/L, et encore plus avantageusement au moins 0,3 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium; et/ou
- au moins 0,05 mol/L, de préférence au moins 0,1 mol/L, préférentiellement au moins 0,15, encore plus préférentiellement au moins 0,2 mol/L, avantageusement au moins 0,25 mol/L, et encore plus avantageusement au moins 0,3 mol/L d'hexafluorophosphate de lithium.

15

20

25

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 12, comprenant :

- i)
- de 0,05 à 0,90 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
 - de 0,05 à 0,90 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium; et
 - de 0,05 à 0,90 mol/L d'hexafluorophosphate de lithium.

30

ou

ii)

- de 0,2 à 0,90 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
- de 0,05 à 0,60 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
- de 0,05 à 0,60 mol/L d'hexafluorophosphate de lithium.

35

ou

iii)

- de 0,3 à 0,70 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium;
- de 0,1 à 0,50 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium; et
- de 0,1 à 0,50 mol/L d'hexafluorophosphate de lithium.

5

ou

iv)

- de 0,35 à 0,60 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
- de 0,15 à 0,50 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
- de 0,15 à 0,50 mol/L d'hexafluorophosphate de lithium.

10

ou

v)

- de 0,35 à 0,50 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
- de 0,20 à 0,40 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
- de 0,20 à 0,40 mol/L d'hexafluorophosphate de lithium.

15

ou

vi)

- de 0,35 à 0,45 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ;
- de 0,25 à 0,35 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium; et
- de 0,25 à 0,35 mol/L d'hexafluorophosphate de lithium.

20

ou

vii)

- 0,40 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium;
- 0,30 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
- 0,30 mol/L d'hexafluorophosphate de lithium.

25

ou

viii)

- 0,50 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium;
- 0,20 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium ; et
- 0,30 mol/L d'hexafluorophosphate de lithium.

30

35

14. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 13, dans laquelle le solvant est choisi parmi le groupe constitué des éthers, des carbonates, des esters, des cétones, des hydrocarbures partiellement hydrogénés, des nitriles, des amides, des alcools, des sulfoxydes, du sulfolane, du nitrométhane, de la 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone, de la 1,3-diméthyl-3,4,5,6-tétrahydro-2(1H)-pyrimidinone, de la 3-méthyl-2-oxazolidinone, et de leurs mélanges.

15. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 14, dans laquelle le solvant est choisi parmi les carbonates et leurs mélanges, par exemple parmi les mélanges suivants :

- carbonate d'éthylène/carbonate de propylène/carbonate de diméthyle dans un rapport massique 1/1/1 ;
- carbonate d'éthylène/carbonate de propylène/carbonate de diéthyle dans un rapport massique 1/1/1 ;
- carbonate d'éthylène/carbonate de propylène/carbonate de méthyle éthyle dans un rapport massique 1/1/1 ;
- carbonate d'éthylène/carbonate de diméthyle dans un rapport massique 1/1 ;
- carbonate d'éthylène/carbonate de diéthyle dans un rapport massique 1/1 ;
- carbonate d'éthylène/carbonate de méthyle éthyle dans un rapport massique 1/1 ;
- carbonate d'éthylène/carbonate de diméthyle dans un rapport massique dans un rapport volumique 3/7 ;
- carbonate d'éthylène/ carbonate de diéthyle dans un rapport volumique 3/7 ;
- carbonate d'éthylène/carbonate de méthyle éthyle dans un rapport volumique 3/7; le solvant étant de préférence carbonate d'éthylène/carbonate de méthyle éthyle dans un rapport volumique 3/7.

16. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 15, dans laquelle l'additif électrolytique est choisi parmi le groupe constitué du carbonate de fluoroéthylène, carbonate de vinylène, du 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one, de la pyridazine, de la vinyl pyridazine, de la quinoline, de la vinyl quinoline, du butadiène, du sébaconitrile, du $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, du nitrate de lithium, des alkyldisulfure, du fluorotoluène, du 1,4-diméthoxytétrafluorotoluène, du t-butylphénol, du di-t-butylphénol, du tris(pentafluorophényl)borane, des oximes, des époxydes aliphatiques, des biphényls halogénés, des acides métacryliques, du carbonate d'allyle éthyle, de l'acétate de vinyle, de l'adipate de divinyle, de l'acrylonitrile, du 2-vinylpyridine, de l'anhydride maléique, du cinnamate de méthyle, des phosphonates, des composés silane

contenant un vinyle, du 2-cyanofurane et de leurs mélanges, l'additif électrolytique étant de préférence le carbonate de fluoroéthylène.

17. Composition selon l'une quelconque des revendications 9 à 16, choisie parmi l'une des compositions suivantes :

- 5 - i) 0,40 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium, 0,30 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium, et 0,30 mol/L de LiPF_6 , carbonate de fluoroéthylène comme additif électrolytique en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique, mélange carbonate d'éthylène/carbonate de méthyle éthyle dans un rapport 3/7 en volume comme solvant;
- 10 - ii) 0,50 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium, 0,20 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium , et 0,30 mol/L de LiPF_6 , carbonate de fluoroéthylène comme additif électrolytique en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique, mélange carbonate d'éthylène/carbonate de méthyle éthyle dans un rapport 3/7 en volume comme solvant;
- 15 - ii) 0,45 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium, 0,20 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium , et 0,35 mol/L de LiPF_6 , carbonate de fluoroéthylène comme additif électrolytique en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique, mélange carbonate d'éthylène/carbonate de méthyle éthyle dans un rapport 3/7 en volume comme solvant;
- 20 - ii) 0,50 mol/L de bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium, 0,10 mol/L de 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium , et 0,40 mol/L de LiPF_6 , carbonate de fluoroéthylène comme additif électrolytique en particulier à une teneur inférieure ou égale à 2% massique, mélange carbonate d'éthylène/carbonate de méthyle éthyle dans un rapport 3/7 en volume comme solvant.

- 25 18. Utilisation d'un mélange selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, ou d'une composition d'électrolyte selon l'une quelconque des revendications 9 à 17, dans une batterie Li-ion, en particulier dans une gamme de température comprise entre -30°C et 65°C , préférentiellement entre -25°C et 60°C , de préférence à une température supérieure ou égale à 25°C , de préférence comprise entre 25°C et 65°C ,
- 30 avantageusement entre 40°C et 60°C .

19. Cellule électrochimique comportant une électrode négative, une électrode positive, et une composition d'électrolyte selon l'une quelconque des revendications 9 à 17, interposée entre l'électrode négative et l'électrode positive, ou un mélange tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 8.

20. Batterie comprenant au moins une cellule électrochimique selon la revendication 19.

5

10

15

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

WO 2016/146925 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 22 septembre 2016 (2016-09-22)

FR 2 983 466 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 7 juin 2013 (2013-06-07)

WO 2015/136199 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 17 septembre 2015 (2015-09-17)

BUSHKOVA O V ET AL: "New lithium salts in electrolytes for lithium-ion batteries (Review)", RUSSIAN JOURNAL OF ELECTROCHEMISTRY, MAIK NAUKA/INTERPERIODICA PUBLISHING, MOSCOW, RU, vol. 53, no. 7, 4 août 2017 (2017-08-04), pages 677-699, XP036291002, ISSN: 1023-1935, DOI: 10.1134/S1023193517070035 [extrait le 2017-08-04]

US 2009/053598 A1 (ABE KOJI [JP] ET AL) 26 février 2009 (2009-02-26)

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

NEANT

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

NEANT