

⑤④ ELECTROLYTE A BASE DE SELS DE LITHIUM.

②② Date de dépôt : 22.05.19.

③③ Priorité :

⑥⑥ 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 : 27.11.20 Bulletin 20/48.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 05.11.21 Bulletin 21/44.

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.



Description

Titre de l'invention : ELECTROLYTE A BASE DE SELS DE LITHIUM

Domaine technique

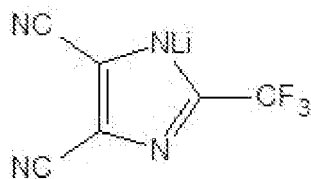
- [0001] La présente invention concerne une composition électrolytique comprenant au moins trois sels de lithium, et son utilisation dans les batteries au lithium.
- [0002] La présente invention concerne également l'utilisation d'une telle composition électrolytique pour diminuer la formation de dendrites.

Technique antérieure

- [0003] Un des enjeux majeurs dans le domaine des batteries est l'augmentation de la densité d'énergie en vue notamment d'améliorer l'autonomie des véhicules électriques. Une des solutions envisagées est un changement de matériaux d'anode. Actuellement le matériau d'anode est généralement du graphite qui possède une capacité de 350 mAh/g. Le passage à une anode lithium métal qui a une capacité de 3860 mAh/g permettrait d'augmenter grandement la densité d'énergie des batteries Li-ion. Il existe plusieurs de batteries Li-ion comprenant une anode en lithium métal : batteries lithium-ion dites classiques ou batteries Li-soufre.
- [0004] Toutefois, les batteries Li-ion comprenant une anode Lithium métal ne sont à ce stade pas commercialisées en raison de problèmes de durée de vie principalement liés à la formation de dendrites. Une dendrite est un filament de lithium qui se crée lors de la charge de la batterie. Ce filament peut alors croître jusqu'à traverser le séparateur et engendrer un court-circuit entraînant la dégradation irréversible de la batterie Li-ion.
- [0005] Pour lutter contre la formation de ces dendrites, de nouvelles technologies ont été développées telles que les électrolytes solides ou les électrolytes gel polymères. Cependant, ces deux technologies ne permettent pas d'atteindre les performances des batteries Li-ion obtenues avec les électrolytes liquide en raison notamment de leur faible conductivité ionique.
- [0006] Il existe donc un besoin de nouveaux électrolytes remédiant au moins en partie à l'un des inconvénients susmentionnés.
- [0007] Plus particulièrement, il existe un besoin pour de nouvelles compositions d'électrolyte permettant de réduire voire d'éliminer la formation de dendrites sur la surface d'électrodes.
- [0008] DESCRIPTION DE L'INVENTION
- [0009] La présente demande concerne une composition d'électrolyte comprenant :
- [0010] - le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI),
- [0011] - le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI),

- [0012] - le nitrate de lithium (LiNO_3), et
- [0013] - au moins un additif (A) permettant la formation d'une couche de passivation SEI, et
- [0014] - au moins un solvant non-aqueux.
- [0015] Dans le cadre de l'invention, et sauf mention contraire, on utilise de manière interchangeable « composition d'électrolyte », « composition électrolytique » et « électrolyte ».
- [0016] Dans le cadre de l'invention, on utilise de manière équivalente les termes « sel de lithium de bis(fluorosulfonyl)imide », « lithium bis(fluorosulfonyl)imidure », « LiFSI », « $\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ », ou « bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium ».
- [0017] Dans le cadre de l'invention, on entend par « SEI », le terme « Solid Electrolyte Interface », qui est une couche de passivation bien connue dans le domaine des batteries. Typiquement, la SEI est une couche de passivation qui se forme principalement à l'anode, et qui permet d'éviter la réduction de l'électrolyte. Elle est typiquement perméable au cation lithium pour le bon fonctionnement de la batterie Li-ion.
- [0018] Le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium, connu sous la dénomination LiTDI, possède la structure suivante :

[0019] [Chem.1]



[0020] Composition

- [0021] De préférence, la composition d'électrolyte est une composition d'électrolyte pour batteries, et notamment pour batteries Li-ion.
- [0022] L'additif (A) permettant la formation de la couche de passivation SEI peut être choisi dans le groupe constitué du carbonate de fluoroéthylène (FEC), du vinylène carbonate, du difluoroéthylènedicarbonat, 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 sébacitrile, des alkyldisulfure, du fluorotoluène, du 1,4-diméthoxytétrafluorotoluène, du t-butylphenol, du di-t-butylphenol, du tris(pentafluorophenyl)borane, des oximes, des époxydes aliphatiques, des biphényles 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, du lithium (bisoxalatoborate) (LiBOB), du lithium difluorooxalato borate (LiDFOB), du LiPO_2F_2 , et de leurs mélanges.
- [0023] L'additif (A) est de préférence choisi dans le groupe constitué du carbonate de fluo-

roéthylène (FEC), du vinylène carbonate, du lithium difluorooxalato borate (LiDFOB), du LiPO_2F_2 , et de leurs mélanges.

[0024] De façon encore plus préférée, l'additif (A) est le carbonate de fluoroéthylène (FEC).

[0025] La teneur totale massique en additif(s) (A) dans la composition d'électrolyte peut aller de 0,01% à 10%, de préférence de 0,1% à 4% en masse par rapport à la masse totale de la composition. Préférentiellement, la teneur en additif(s) (A) dans la composition d'électrolyte est inférieure ou égale à 3% en masse par rapport à la masse totale de la composition.

[0026] La composition d'électrolyte peut comprendre d'autres sels d'électrolyte. Il peut par exemple s'agir de LiTFSI, LiPF_6 , LiBF_4 .

[0027] De préférence, les sels LiFSI, le LiTDI et LiNO_3 représentent entre 2% et 100% en poids de la totalité des sels présents dans la composition d'électrolyte, de préférence entre 25% et 100% en poids, et préférentiellement entre 50% et 100% en poids.

[0028] De préférence, la composition d'électrolyte ne comprend pas d'autre sel alcalin ou alcalino-terreux, que LiFSI, LiTDI et LiNO_3 . En particulier, la composition ne comprend pas LiPF_6 ni LiTFSI.

[0029] La concentration molaire en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI) dans la composition d'électrolyte peut être inférieure ou égale à 3 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 2 mol/L, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 1 mol/L.

[0030] La concentration molaire en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium (LiTDI) dans la composition d'électrolyte peut être comprise entre 0,01 et 3 mol/L, de préférence entre 0,01 et 2 mol/L, encore plus préférentiellement entre 0,02 et 1 mol/L.

[0031] La concentration molaire en bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI) dans la composition d'électrolyte peut être inférieure ou égale à 5 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 4 mol/L, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 3 mol/L, et avantageusement inférieure ou égale à 2 mol/L.

[0032] La concentration molaire en bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI) dans la composition d'électrolyte peut être comprise entre 0,01 et 5 mol/L, de préférence entre 0,1 et 5 mol/L, encore plus préférentiellement entre 0,5 et 4 mol/L, par exemple entre 0,5 et 2 mol/L.

[0033] La concentration molaire en le nitrate de lithium (LiNO_3) dans la composition d'électrolyte peut être inférieure ou égale à 3 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 2 mol/L, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 1 mol/L.

[0034] La concentration molaire en nitrate de lithium (LiNO_3) dans la composition d'électrolyte peut être comprise entre 0,01 et 3 mol/L, de préférence entre 0,01 et 2 mol/L, encore plus préférentiellement entre 0,05 et 1 mol/L.

[0035] Selon un mode de réalisation, les concentrations molaires en LiFSI, LiTDI et LiNO_3

dans la composition d'électrolyte sont telles que :

- [0036] $[\text{LiFSI}] + [\text{LiTDI}] + [\text{LiNO}_3] \leq 5 \text{ mol/L}$
- [0037] avantageusement inférieure ou égale à 4 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 3 mol/L, préférentiellement inférieure ou égale à 1,5 mol/L.
- [0038] Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte susmentionnée est telle que :
- [0039] - la concentration molaire en LiFSI est supérieure ou égale à 0,05 mol/L,
- [0040] - la concentration molaire en LiTDI est inférieure ou égale à 1,5 mol/L ; et
- [0041] - la concentration molaire en LiNO_3 est inférieure ou égale à 1,5 mol/L.
- [0042] La composition d'électrolyte peut comprendre un solvant non-aqueux ou un mélange de solvants non-aqueux différents, tel que par exemple deux, trois ou quatre solvants différents.
- [0043] Le solvant non-aqueux 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.
- [0044] Selon un mode de réalisation, le solvant non-aqueux est un solvant organique aprotique. De préférence, le solvant est un solvant organique polaire aprotique.
- [0045] Selon un mode de réalisation, le solvant non-aqueux est choisi parmi dans le groupe constitué des éthers, des carbonates, des cétones, des hydrocarbures partiellement hydrogénés, des nitriles, des amides, 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.
- [0046] 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 1,3-dioxolane (CAS N°646-06-0), le dioxane, le dibutyle éther, le tétrahydrofurane, et leurs mélanges.
- [0047] Parmi les cétones, on peut notamment citer la cyclohexanone.
- [0048] Parmi les nitriles, on peut citer par exemple l'acétonitrile, le pyruvonitrile, 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.
- [0049] Parmi les carbonates, on peut citer par exemple les carbonates cycliques tels que par exemple le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de butylène (BC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de méthyle éthyle (MEC), le carbonate de diphényle, le carbonate de méthyle phényle, le carbonate de dipropyle (DPC), le carbonate de méthyle et de

propyle (MPC), le carbonate d'éthyle et de propyle (EPC), le carbonate de vinylène (VC) ou leurs mélanges.

- [0050] De préférence, le solvant non-aqueux est choisi dans le groupe constitué des carbonates, des éthers et de leurs mélanges.
- [0051] On peut notamment citer les mélanges suivants :
- [0052] - Diméthoxyéthane (DME),
- [0053] - Diméthoxyéthane/1,3-dioxolane 1/1 en poids,
- [0054] - Diméthoxyéthane/1,3-dioxolane 2/1 en poids,
- [0055] - Diméthoxyéthane/1,3-dioxolane 3/1 en poids,
- [0056] - Diméthoxyéthane/1,3-dioxolane 1/1 en volume,
- [0057] - Diméthoxyéthane/1,3-dioxolane 2/1 en volume,
- [0058] - Diméthoxyéthane/1,3-dioxolane 3/1 en volume,
- [0059] - Ethylène carbonate / propylène carbonate / Diméthyl carbonate 1/1/1 en poids,
- [0060] - Ethylène carbonate / propylène carbonate / Diéthyl carbonate 1/1/1 en poids,
- [0061] - Ethylène carbonate / propylène carbonate / Ethylméthyl carbonate 1/1/1 en poids,
- [0062] - Ethylène carbonate / Diméthyl carbonate 1/1 en poids,
- [0063] - Ethylène carbonate / Diéthyl carbonate 1/1 en poids,
- [0064] - Ethylène carbonate / Ethylméthyl carbonate 1/1 en poids,
- [0065] - Ethylène carbonate / Diméthyl carbonate 3/7 en volume,
- [0066] - Ethylène carbonate / Diéthyl carbonate 3/7 en volume,
- [0067] - Ethylène carbonate / Ethylméthyl carbonate 3/7 en volume.
- [0068] De préférence, la composition d'électrolyte susmentionnée comprend le diméthoxyéthane.
- [0069] La teneur massique totale en solvant(s) non-aqueux dans la composition d'électrolyte peut être supérieure ou égale à 40% en poids, de préférence supérieure ou égale à 50% en poids, et avantageusement supérieure ou égale à 60% en poids par rapport au poids total de la composition.
- [0070] Selon un mode préféré, la composition d'électrolyte est telle que l'additif (A) est différent du solvant non-aqueux.
- [0071] La composition d'électrolyte peut être préparée par dissolution, de préférence sous agitation, des sels dans des proportions appropriées de solvant(s) et/ou d'additif(s).
- [0072] Cellule électrochimique
- [0073] 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, notamment 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.
- [0074] 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.

- [0075] 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.
- [0076] L'électrode négative comprend typiquement un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un matériau conducteur électronique, et éventuellement un liant.
- [0077] Dans le cadre de l'invention, on entend par « matériau électrochimiquement actif », un matériau capable d'insérer de manière réversible des ions.
- [0078] Dans le cadre de l'invention, on entend par « matériau conducteur électronique » un matériau capable conduire les électrons.
- [0079] Selon un mode préféré, l'électrode négative de la cellule électrochimique comprend, comme matériau électrochimiquement actif, du lithium.
- [0080] Plus particulièrement, l'électrode négative de la cellule électrochimique comprend du lithium métal ou un alliage à base de lithium, qui peuvent se présenter sous forme de film ou de tige. Parmi les alliages à base de lithium, on peut par exemple citer les alliages lithium-aluminium, alliages lithium-silice, alliages lithium-étain, Li-Zn, Li-Sn, Li_3Bi , Li_3Cd , Li_3SB .
- [0081] Un exemple d'électrode négative peut être un film de lithium vif préparé par laminage, entre des rouleaux, d'un feuillard de lithium.
- [0082] 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.
- [0083] L'électrode positive comprend typiquement un matériau électrochimiquement actif, éventuellement un matériau conducteur électronique, et éventuellement un liant.
- [0084] L'électrode positive de la cellule électrochimique peut comprendre 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 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.

- [0085] De préférence, l'électrode positive 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.
- [0086] 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).
- [0087] 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).
- [0088] Utilisations
- [0089] La présente demande concerne aussi l'utilisation d'une composition d'électrolyte telle que définie ci-dessus, dans une batterie, en particulier une batterie Li-ion, ladite batterie comprenant de préférence une électrode négative à base de lithium, et notamment à base de lithium métal.
- [0090] Ces batteries peuvent être utilisées 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.
- [0091] La présente invention concerne également l'utilisation de la composition d'électrolyte telle que décrite ci-dessus dans une cellule électrochimique comprenant au moins une électrode négative comprenant du lithium, et en particulier du lithium

métal, pour réduire ou supprimer la croissance de dendrites de lithium sur la surface de ladite électrode.

[0092] La composition d'électrolyte selon l'invention permet avantageusement de réduire, voire même d'éliminer, la formation de dendrites de lithium dans une cellule électrochimique comprenant du lithium comme matériau électrochimiquement actif d'anode. Ceci permet avantageusement de réduire le risque de court-circuits internes et donc d'améliorer la durée de vie de la batterie.

[0093] 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 85% et 100% » ou « de 85% à 100% » inclus notamment les valeurs 85 et 100%.

[0094] Tous les modes de réalisation décrits ci-dessus peuvent être combinés les uns avec les autres.

[0095] Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

PARTIE EXPERIMENTALE

[0096] Abréviations

[0097] EC : carbonate d'éthylène

[0098] EMC : carbonate de méthyle éthyle (CAS 623-53-0)

[0099] FEC : carbonate de fluoroéthylène

[0100] DOL : Dioxolane

[0101] DME : Diméthoxyéthane

[0102] L'ensemble de ces réactifs ci-dessus sont commercialisés par BASF Corporation.

[0103] 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 : Fabrication d'électrolytes

[0104] Les électrolytes suivants ont été préparés :

- [0105] – composition 1 (selon l'invention) : 1M LiFSI, 0,05M LiTDI et 0,10M LiNO₃, 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 (selon l'invention) : 1M LiFSI, 0,05M LiTDI et 0,1M LiNO₃, mélange de solvants DOL/DME 1/3 (ratio en poids), 2% en poids en FEC (par rapport au poids total du mélange de solvants DOL/DME).
- composition 3 (selon l'invention) : 1M LiFSI, 0,05M LiTDI et 0,1M LiNO₃, dans DME, 2% en poids en FEC (par rapport au poids total du DME).
- composition 4 (selon l'invention) : 1,5M LiFSI, 0,05M LiTDI et 0,1M LiNO₃, dans DME, 2% en poids en FEC (par rapport au poids total du DME).

- composition 5 (selon l'invention) : 2M LiFSI, 0,05M LiTDI et 0,1M LiNO₃, dans DME, 2% en poids en FEC (par rapport au poids total du DME).
- composition 6 (selon l'invention) : 4M LiFSI, 0,05M LiTDI et 0,1M LiNO₃, dans DME, 2% en poids en FEC (par rapport au poids total du DME).
- composition 7 (comparative) : 1M LiFSI dans DME.
- composition 8 (comparative) : 1M LiFSI, 0,05M LiTDI dans DME, 2% en poids en FEC (par rapport au poids total du DME).
- composition 9 (comparative) : 1M LiFSI, 0,1M LiNO₃, dans DME, 2% en poids en FEC (par rapport au poids total du DME).
- composition 10 (comparative) : 1M LiFSI, 0,05M LiTDI et 0,1M LiNO₃, dans DME.

[0106] Les compositions ont été préparées selon le mode opératoire suivant :

[0107] Dans un réacteur en verre, les solvants sont mélangés. Après l'obtention d'une solution homogène, le Fluoroéthylène carbonate (FEC) a été ajouté. Ensuite les sels de lithium ont été dissous dans la solution précédemment obtenue.

Exemple 2 : Test de dendrite

[0108] Un test de dendrite a été réalisé avec les compositions 3, 7, 8, 9 et 10 préparées à l'exemple 1.

[0109] Méthode: la méthode consiste à charger et décharger une batterie symétrique Li métal/Li métal, le potentiel de la batterie est alors mesuré. Ce potentiel est proportionnel à la surface des électrodes donc l'apparition de dendrites se traduit par une augmentation de potentiel.

[0110] Système utilisé :

[0111] Cathode : Lithium métal

[0112] Anode : Lithium métal

[0113] La batterie est chargée à l'aide d'un courant positif de 0,25 mA jusqu'à une densité d'énergie de 0,25 mAh. La batterie est ensuite déchargée à l'aide d'un courant négatif de 0,25 mA jusqu'à une densité d'énergie de 0,25 mAh.

[0114] Résultats :

[0115] La figure 1 montre le potentiel (en eV) en fonction du temps (en jour) pour les compositions 3, 7, 8, 9 et 10.

[0116] La figure 1 montre que le potentiel augmente avec le temps pour les compositions comparatives 7, 8, 9 et 10, ce qui traduit la formation de dendrites de lithium. En revanche, ce n'est pas le cas pour la composition 3 selon l'invention, ce qui traduit avantageusement l'absence de formation de dendrites de lithium.

[0117] L'électrolyte 3 selon l'invention peut avantageusement être utilisé dans une batterie comprenant une anode en lithium métal sans risque pour la sécurité, et avec une meilleure durée de vie.

Revendications

- [Revendication 1] Composition d'électrolyte comprenant :
- le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium,
 - le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium,
 - le nitrate de lithium, et
 - au moins un additif (A) permettant la formation d'une couche de passivation SEI, et
 - au moins un solvant non-aqueux.
- [Revendication 2] Composition selon la revendication 2, dans laquelle l'additif (A) est dans le groupe constitué du carbonate de fluoroéthylène, du vinylène carbonate, du difluoroéthylènegarbonate, du 4-vinyl-1,3-dioxolan-2-one, de la pyridazine, de la vinyl pyridazine, de la quinoline, de la vinyl quinoline, du butadiène, du sébaconitrile, des alkyldisulfure, du fluorotoluène, du 1,4-diméthoxytétrafluorotoluène, du t-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 maléique, du cinnamate de méthyle, des phosphonates, des composés silane contenant un vinyle, du 2-cyanofurane, du lithium (bisoxalatoborate), du lithium difluorooxalato borate, du LiPO_2F_2 , et de leurs mélanges.
- [Revendication 3] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, dans laquelle l'additif (A) est choisi dans le groupe constitué du carbonate de fluoroéthylène, du vinylène carbonate, du lithium difluorooxalato borate, du LiPO_2F_2 , et de leurs mélanges, l'additif (A) étant de préférence le carbonate de fluoroéthylène.
- [Revendication 4] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle la teneur totale massique en additif(s) (A) va de 0,01% à 10%, de préférence de 0,1% à 4% en masse par rapport à la masse totale de la composition.
- [Revendication 5] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans laquelle la concentration molaire en 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium dans la composition d'électrolyte est inférieure ou égale à 3 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 2 mol/L, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 1 mol/L.

- [Revendication 6] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle la concentration molaire en bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium dans la composition d'électrolyte est inférieure ou égale à 5 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 4 mol/L, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 3 mol/L, et avantageusement inférieure ou égale à 2 mol/L.
- [Revendication 7] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans laquelle la concentration molaire en le nitrate de lithium dans la composition d'électrolyte est inférieure ou égale à 3 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 2 mol/L, encore plus préférentiellement inférieure ou égale à 1 mol/L.
- [Revendication 8] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, dans laquelle les concentrations molaires en nitrate de lithium, 2-trifluorométhyl-4,5-dicyano-imidazolate de lithium et bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium sont telles que :

$$[\text{LiFSI}] + [\text{LiTDI}] + [\text{LiNO}_3] \leq 5 \text{ mol/L}$$
 avantageusement inférieure ou égale à 4 mol/L, de préférence inférieure ou égale à 3 mol/L, préférentiellement inférieure ou égale à 1,5 mol/L.
- [Revendication 9] Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, dans laquelle le solvant non-aqueux est choisi dans le groupe constitué des éthers, des carbonates, des cétones, des hydrocarbures partiellement hydrogénés, des nitriles, des amides, 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.
- [Revendication 10] Cellule électrochimique comportant une électrode négative, une électrode positive, et une composition d'électrolyte telle qu'ici définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, notamment interposée entre l'électrode négative et l'électrode positive.
- [Revendication 11] Cellule électrochimique selon la revendication 10, dans laquelle l'électrode négative comprend, comme matériau électrochimiquement actif, du lithium.
- [Revendication 12] Batterie comprenant au moins une cellule électrochimique selon l'une quelconque des revendications 10 ou 11.
- [Revendication 13] Utilisation de la composition d'électrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 dans une cellule électrochimique comprenant au moins une électrode négative comprenant du lithium, et en particulier du lithium métal, pour réduire ou supprimer la croissance de dendrites de

lithium sur la surface de ladite électrode.

[Fig. 1]

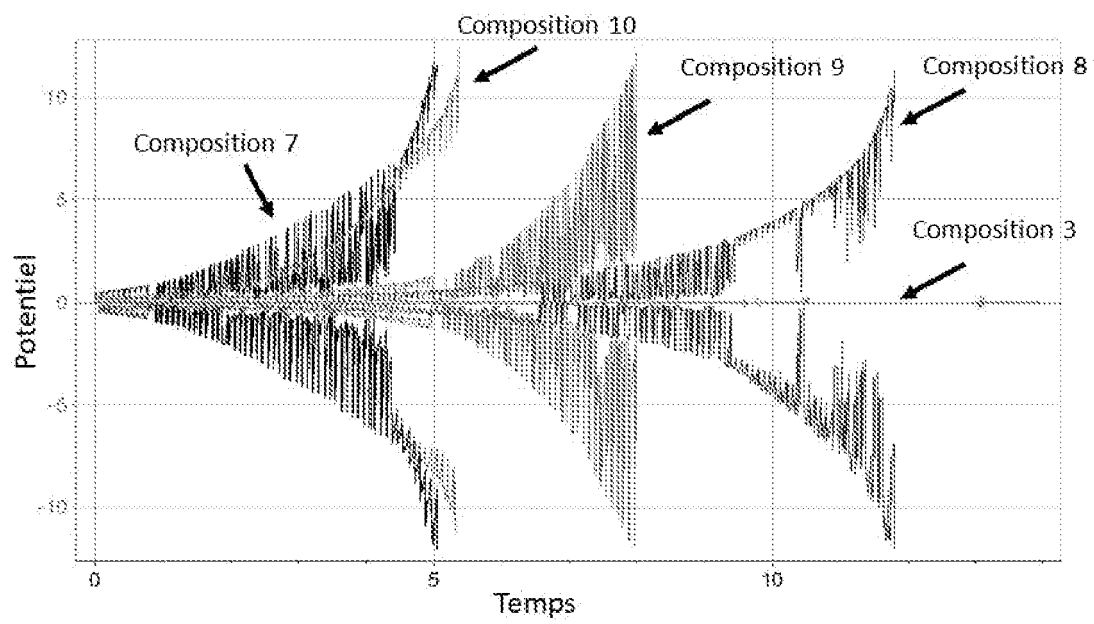


FIGURE 3

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**

WO 2019/030440 A1 (ARKEMA FRANCE)
14 février 2019 (2019-02-14)

FR 3 064 822 A1 (ARKEMA FRANCE)
5 octobre 2018 (2018-10-05)

KR 2017 0084452 A (LG CHEM, LTD.)
20 juillet 2017 (2017-07-20)

**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