

12 DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

22 Date de dépôt : 23.09.21.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 24.03.23 Bulletin 23/12.

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

60 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

71 Demandeur(s) : SAFT SAS — FR.

72 Inventeur(s) : DEMAUX Julien et OSWALD Mar-
lène.

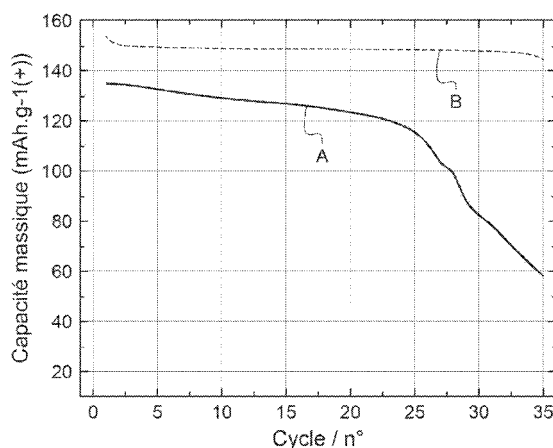
73 Titulaire(s) : SAFT SAS.

74 Mandataire(s) : Hirsch et Associés.

54 Formulation d'une composition pour cathode comprenant une matière active fonctionnant à haut potentiel.

57 Un élément électrochimique comprenant :- une ca-
thode contenant une matière active fonctionnant à un poten-
tiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li⁺/Li et au moins
un composé choisi parmi le difluorophosphate de lithium
(LiPO₂F₂), le sulfate d'éthylène (ESA), l'oxalate de lithium
(Li₂C₂O₄); - une anode ; - un électrolyte.

Fig.3



Description

Titre de l'invention : Formulation d'une composition pour cathode comprenant une matière active fonctionnant à haut potentiel

Domaine technique de l'invention

[0001] Le domaine technique de l'invention est celui des éléments électrochimiques lithium-ion, en particulier ceux dont la cathode comprend une matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li .

Contexte de l'invention

[0002] Des éléments électrochimiques rechargeables de type lithium-ion sont connus de l'état de la technique. Ils comportent au moins une cathode (électrode positive) dont la matière active est généralement un oxyde lithié d'au moins un métal de transition ou un phosphate lithié d'au moins un métal de transition, et au moins une anode (électrode négative) dont la matière active peut être à base de graphite ou à base d'un oxyde lithié de titane ou à base de silicium.

[0003] Certaines matières actives cathodiques fonctionnent à un potentiel élevé, d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li . Ce potentiel élevé permet d'obtenir une tension d'élément élevée et donc une capacité massique d'élément élevée. Cependant, l'utilisation de telles matières actives s'accompagne de plusieurs inconvénients :

- 1) lorsque l'élément atteint la fin de la charge, le fait d'exposer l'électrolyte de l'élément à un potentiel élevé conduit à l'oxydation et à la décomposition de l'électrolyte. La capacité de l'élément diminue significativement lorsque celui-ci est utilisé dans des conditions de cyclage.

- 2) la chargeabilité de l'élément pourrait être améliorée,

- 3) la polarisation de l'élément est importante, spécialement pour des états de charge élevés. La polarisation est la différence entre la tension en charge et la tension en décharge de l'élément pour un état de charge donné de l'élément.

[0004] On cherche donc à améliorer la durée de vie en cyclage d'un élément comportant une cathode comprenant une matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V.

[0005] On cherche également de préférence à augmenter la chargeabilité de l'élément.

[0006] On cherche également de préférence à réduire la polarisation de l'élément.

Résumé de l'invention

[0007] L'invention résout les problèmes susmentionnés en proposant un élément électrochimique comprenant :

- une cathode contenant une matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li et au moins un composé choisi parmi le difluorophosphate de lithium (LiPO_2F_2), le sulfate d'éthylène (ESA) et l'oxalate de lithium (Li_2

C_2O_4) ;

- une anode ;

- un électrolyte.

[0008] Il a été découvert que l'addition dans la cathode d'un ou de plusieurs de ces composés permettait de réduire la dégradation de l'électrolyte causée par une exposition à un potentiel d'au moins 4,7 V, et permettait ainsi de prolonger la durée de vie de l'élément en cyclage pour une température allant de l'ambiante jusqu'à 60°C.

[0009] La matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li peut être choisie parmi :

i) un composé de formule $Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO_4$ (LMO) où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; M' et M'' étant différents l'un de l'autre, et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$ avec $0 < y+z$;

ii) un composé de formule $Li_xM_{1-y-z}M'_yM''_zPO_4$ (LMP), où M est Ni ou Co ; M , M' et M'' étant différents les uns des autres ; M' et M'' étant choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0,5 \leq 1-y-z \leq 1$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$;

iii) un composé de formule $Li_{1+x}M_{1-x}O_{2-y}F_y$ de structure cristalline cubique où M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm et où $0 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 1$.

et un mélange de plusieurs des composés i), ii) et iii).

[0010] La matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li peut être mélangée à au moins un phosphate lithié de formule :

$Li_xMn_{1-y-z}Fe_yM_zPO_4$ où $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,2$ et M est choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo.

[0011] La matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li peut être un composé de formule $Li_xMn_{2-y-z}Ni_yM''_zO_4$ (LMNO).

[0012] Le composé choisi parmi le difluorophosphate de lithium ($LiPO_2F_2$), le sulfate d'éthylène (ESA) et l'oxalate de lithium ($Li_2C_2O_4$) peut être présent dans la cathode en un pourcentage en masse allant de 0,05 à 1% par rapport à la masse de l'ensemble des matières actives cathodiques.

[0013] L'électrolyte peut contenir un solvant qui est un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC), de carbonate de méthyle éthyle (EMC) et de carbonate de diméthyle (DMC).

[0014] L'élément électrochimique peut comprendre en outre du carbonate de vinylène (VC).

[0015] Selon un premier mode de réalisation préféré, l'anode contient du graphite ou du lithium métal ou du lithium allié avec un ou plusieurs éléments chimiques et

l'électrolyte contient un solvant consistant uniquement en un ou des composé(s) fluoré(s). Le solvant peut consister en un ou plusieurs carbonate(s) cyclique(s) fluoré(s) en mélange avec un ou plusieurs carbonate(s) linéaire(s) fluoré(s).

[0016] Le solvant peut consister en un mélange de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) avec du carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC).

[0017] Le solvant peut consister en :

i) soit en un mélange de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP), de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et de carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC),

ii) soit en un mélange de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP), de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et d'acétate de 2,2,2-trifluoroéthyle (F3EA).

[0018] Selon un second mode de réalisation préféré, l'anode contient un oxyde lithié de titane ; l'électrolyte est gélifié et est imprégné d'un solvant consistant uniquement en un ou des composé(s) non fluoré(s).

[0019] L'oxyde lithié de titane peut avoir pour formule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

[0020] L'électrolyte gélifié peut comprendre une matrice qui est un polymère de poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) dans laquelle est incorporé un mélange liquide comprenant au moins un sel de lithium et un solvant consistant uniquement en un ou plusieurs carbonate(s) d'alkyle linéaire(s) non fluoré(s).

[0021] Le solvant peut être choisi parmi le carbonate de méthyle éthyle (EMC), le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate de diéthyle (DEC) ou un mélange de plusieurs de ceux-ci.

[0022] L'électrolyte peut contenir un sel de lithium qui est l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), la présence de tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4) ou de bis(oxalatoborate) de lithium (LiBOB) étant exclue.

Brève description des figures

[0023] Des modes de réalisation de l'invention sont décrits ci-dessous plus en détail avec référence aux dessins joints, sur lesquels :

[0024] [Fig.1] représente la variation de la tension des éléments A et B au cours du 1^{er} cycle au régime de C/10-D/10 à 25°C.

[0025] [Fig.2] représente la variation de la tension des éléments A et C au cours du 1^{er} cycle au régime de C/10-D/10 à 25°C.

[0026] [Fig.3] représente la variation de la capacité massique des éléments A et B au cours du cyclage à 25°C.

[0027] [Fig.4] représente la variation du rendement coulombique des éléments A et B au cours du cyclage à 25°C.

[0028] [Fig.5] représente la variation de la capacité massique des éléments D à G au cours du cyclage à 25°C.

[0029] [Fig.6] représente la variation de la tension des éléments H à J au cours du premier cycle à 60°C.

[0030] [Fig.7] représente la variation de la capacité massique des éléments H à J au cours du cyclage à 25°C.

Description des modes de réalisation de l'invention

[0031] Les différents constituants d'un élément électrochimique selon l'invention vont être décrits dans ce qui suit.

Matière active cathodique :

[0032] La matière active cathodique se caractérise par un potentiel de fonctionnement en charge ou en décharge supérieur à 4,7 V par rapport au couple Li⁺/Li. Cette caractéristique est une caractéristique intrinsèque de la matière active qui peut être aisément mesurée par des essais de routine pour un homme du métier. Pour ce faire, l'homme du métier réalise un élément électrochimique comprenant une première électrode constituée de lithium métallique et une seconde électrode comprenant la matière active dont on veut déterminer le potentiel par rapport au couple électrochimique Li⁺/Li. Ces deux électrodes sont séparées par une membrane microporeuse en polyoléfine, typiquement en polyéthylène, et/ou en polypropylène imprégnée d'électrolyte, usuellement un mélange de carbonate d'éthylène et de carbonate de diméthyle, dans lequel est dissous du LiPF₆ à une concentration de 1 mol.L⁻¹. La mesure de potentiel est réalisée à 25°C. Des matières actives présentant un potentiel de fonctionnement supérieur à 4,7 V par rapport au potentiel du couple électrochimique Li⁺/Li sont également décrites dans la littérature.

[0033] On peut citer comme composés présentant un potentiel de fonctionnement en charge ou en décharge supérieur à 4,7 V par rapport à Li⁺/Li les exemples suivants :

i) les composés de formule Li_xMn_{2-y-z}M'_yM''_zO₄ (LMO), où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo; M' et M'' étant différents l'un de l'autre, et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$ avec $0 < y+z$. De préférence au moins un des éléments M' ou M'' est Ni ou Co.

ii) les composés de formule Li_xM_{1-y-z}M'_yM''_zPO₄ (LMP), où M est Ni ou Co ; M, M' et M'' étant différents les uns des autres ; M' et M'' étant choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0,5 \leq 1-y-z \leq 1$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$;

iii) les composés de formule Li_{1+x}M_{1-x}O_{2-y}F_y de structure cristalline cubique où M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm et où $0 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 1$.

[0034] Un exemple préféré de composé de type i) a pour formule $\text{LiMn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ où $0 \leq y \leq 0,6$, tel que $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$.

[0035] Des exemples préférés de composé de type ii) sont LiNiPO_4 et LiCoPO_4 .

[0036] La matière active cathodique fonctionnant à un potentiel supérieur à 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li peut être mélangée à un phosphate lithié de formule :

$\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ où $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,2$ et M est choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo.

Le plateau de tension à 4,7 V attribuable à la matière active cathodique fonctionnant à un potentiel supérieur à 4,7 V reste visible sur les courbes de charge/décharge de l'élément, même en présence de ce phosphate lithié.

[0037] Ne présentent pas un potentiel de fonctionnement supérieur à 4,7 V par rapport au potentiel du couple électrochimique Li^+/Li les composés de type $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ typiquement LiCoO_2 , $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ typiquement LiNiO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ typiquement LiMnO_2 , $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ typiquement LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (matériaux dits NMC),

$\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (matériaux dits NCA), avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 \leq y < 1$ et ceux du type

$\text{Li}_x\text{Fe}_{1-y}\text{M}_y\text{PO}_4$ où $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq y \leq 0,5$ (typiquement LiFePO_4). (M représente un élément substituant de l'élément de transition).

Liant de la matière active cathodique :

[0038] La matière active cathodique est généralement mélangée à un ou plusieurs liant(s), dont la fonction est de lier les particules de matière active entre elles ainsi que de les lier au collecteur de courant sur lequel elles sont déposées.

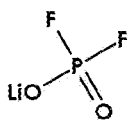
[0039] Le liant peut être choisi parmi la carboxyméthylcellulose (CMC), un copolymère de butadiène – styrène (SBR), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyamideimide (PAI), le polyimide (PI), le caoutchouc styrène-butadiène (SBR), l'alcool polyvinylique, le polyfluorure de vinylidène (PVDF), le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) (PVDF-HFP), le caoutchouc butadiène-acrylonitrile (NBR) et le caoutchouc butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR) et un mélange de ceux-ci.

Fabrication de l'encre de la cathode :

[0040] L'invention se caractérise par l'addition d'un ou de plusieurs additifs lors de la fabrication de l'encre de la cathode, le ou les additif(s) étant choisi(s) parmi :

- le difluorophosphate de lithium (LiPO_2F_2),

[Chem.1]

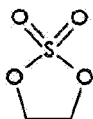


,

- le sulfate d'éthylène (ESA),

[Chem 2]

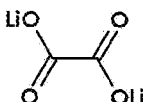
[Chem.2]



,
- l'oxalate de lithium ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$),

[Chem 3]

[Chem.3]



- [0041] Ces additifs permettent la création d'une couche passivante au voisinage de l'électrode qui limite la décomposition de l'électrolyte à haut potentiel. L'incorporation d'un ou de plusieurs de ces additifs dans la formulation de l'encre de la cathode permet de bénéficier de la présence de ces additifs directement à la cathode et ainsi de s'affranchir du problème de la limitation de l'apport en ces additifs à la cathode en raison de la lenteur de leur diffusion à travers le volume de l'électrolyte. L'invention permet en outre de remédier au problème de la faible solubilité de LiPO_2F_2 dans l'électrolyte.
- [0042] On désigne par le terme « d'encre » la composition obtenue en mélangeant une ou plusieurs matières actives, un ou plusieurs additifs, un ou plusieurs liants, éventuellement un composé bon conducteur électronique, tel que le noir de carbone et un solvant aqueux ou organique. Le ou les additif(s) peu(ven)t être incorporé(s) au mélange à raison chacun de 0,05 à 1 % en masse d'additif par rapport à la masse de la ou des matières actives cathodiques, de préférence de 0,10 à 0,80 %, de préférence encore de 0,20 à 0,50 %. Une quantité totale d'additif(s) supérieure à 1 % peut entraîner une augmentation de la résistance de la composition de matière active cathodique et s'accompagner d'une dissolution de ou des additif(s) dans l'électrolyte. L'additif préféré est LiPO_2F_2 car d'une part, il est peu soluble dans l'électrolyte et d'autre part, même en cas de décomposition, étant un composé inorganique, il ne se transforme pas en CO_2 , contrairement à l'oxalate de lithium. La décomposition éventuelle de LiPO_2F_2 n'entraîne pas d'augmentation notable de la pression interne du conteneur de l'élément. La présence de LiPO_2F_2 dans la cathode peut être détectée en utilisant la spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF) et la spectrométrie de photoélectrons (XPS).
- [0043] Une composition typique de cathode, après évaporation du solvant contenu dans l'encre, est la suivante :

- de 75 à 95 % en masse de matière active cathodique, de préférence de 80 à 90 % ;
- de 2 à 15 % en masse de liant(s), de préférence 10 % ;
- de 2 à 10 % en masse de composé conducteur électronique, de préférence 10 % ;
- de 0,04 à moins de 1 % en masse d'additif(s).

Fabrication de la cathode

[0044] L'encre de la cathode obtenue est déposée sur l'une ou les deux faces d'un collecteur de courant. Le collecteur de courant de la cathode se présente sous la forme d'un feuillard métallique plein ou perforé. Le feuillard peut être fabriqué à partir de différents matériaux. On peut citer le cuivre ou les alliages de cuivre, l'aluminium ou les alliages d'aluminium, le nickel ou les alliages de nickel, et l'acier inoxydable. Le collecteur de courant de la cathode est généralement un feuillard en aluminium ou un alliage comprenant majoritairement de l'aluminium. Le feuillard de la cathode a une épaisseur généralement comprise entre 6 et 30 μm . Selon un mode de réalisation préféré, le collecteur en aluminium de la cathode est recouvert d'un revêtement conducteur, comme par exemple le noir de carbone, le graphite.

[0045] Le collecteur de courant enduit d'encre est séché puis laminé afin d'ajuster son épaisseur. Une cathode est ainsi obtenue.

Matière active anodique :

[0046] La matière active anodique n'est pas particulièrement limitée. Elle peut être du lithium métallique ou un alliage à base de lithium métallique.

[0047] Elle peut aussi être un matériau carboné capable d'insérer du lithium dans sa structure tel que le graphite, le coke, le noir de carbone et le carbone vitreux.

[0048] Elle peut aussi être un matériau contenant de l'étain, du silicium, des composés à base de carbone et de silicium, des composés à base de carbone et d'étain et des composés à base de carbone, d'étain et de silicium.

[0049] Elle peut encore être un oxyde de titane lithié ou un oxyde de titane susceptible d'être lithié. Ces oxydes de titane fonctionnent à un potentiel d'environ 1,5 V par rapport à Li^+/Li .

[0050] On peut citer parmi les oxydes de titane lithiés ou susceptibles d'être lithiés :

- un composé du groupe **a)** de formule $\text{Li}_{x-a}\text{M}_a\text{Ti}_{y-b}\text{M}'_b\text{O}_{4-c-d}\text{X}_c$ abrégée LTO où $0 < x \leq 3$; $1 \leq y \leq 2,5$; $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq c \leq 2$ et $-2,5 \leq d \leq 2,5$. L'indice d représente une lacune en oxygène. L'indice d peut être inférieur ou égal à 0,5.

M est au moins un élément choisi dans le groupe consistant en Na, K, Mg, Ca, B, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Al, Cu, Ag, Pr, Y et La ;

M' est au moins un élément choisi dans le groupe consistant en B, Mo, Mn, Ce, Sn, Zr, Si, W, V, Ta, Sb, Nb, Ru, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Cr, La, Pr, Bi, Sc, Eu, Sm, Gd, Ce, Y et Eu ;

X est au moins un élément choisi dans le groupe consistant en S, F, Cl et Br ;

Ce composé du groupe **a)** inclut les exemples $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_2TiO_3 , $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$ avec $0 < x \leq 2$ et $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$.

De préférence $0,5 \leq x \leq 3$;

De préférence, $a \leq 0,5$;

De préférence, $b \leq 0,25$;

De préférence, $c \leq 0,5$;

De préférence, $a=0$ et $b=0$ et $c=0$ et $d=0$.

- un composé du groupe **b)** de formule $\text{H}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ où $0 \leq x \leq 1$; $0 < y \leq 2$, incluant $\text{H}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$, $\text{H}_2\text{Ti}_{12}\text{O}_{25}$ et TiO_2 ;

- un composé du groupe **c)** de formule $\text{Li}_x\text{Ti}_{a-y}\text{M}_y\text{Nb}_{b-z}\text{M}'_z\text{O}_{((x+4a+5b)/2)-c-d}\text{X}_c$ abrégée TNO où $0 \leq x \leq 5$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 2$; $1 \leq a \leq 5$; $1 \leq b \leq 25$; $0,25 \leq a/b \leq 2$; $0 \leq c \leq 2$ et $0 \leq d \leq 2$; $0 < a-y$; $0 < b-z$;

d est représentatif d'une lacune en oxygène,

M et M' représentent chacun au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Li, Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm ;

X représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de S, F, Cl et Br.

De préférence, M et M' sont choisis parmi Ti, V, Nb, Mo, Ta et W.

De préférence, X est choisi parmi F et S.

De préférence, $d \leq 0,5$.

De préférence, M et M' sont choisis parmi Ti, V, Nb, Mo, Ta et W et X est choisi parmi F et S et $d \leq 0,5$.

Des exemples de composé du groupe **c)** sont TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ et $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$.

[0051] Plusieurs composés des groupes **a)** à **c)** peuvent être utilisés en mélange dans l'anode.

[0052] De préférence, la matière active anodique est un composé du groupe **a)**, en particulier $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Liant de l'anode :

[0053] Le liant de l'anode peut être choisi dans la liste des liants de la cathode. Il peut être identique ou différent du liant de la cathode.

Fabrication de l'encre de l'anode :

[0054] On mélange une matière active anodique avec un ou plusieurs des liants, avec un solvant et généralement un ou plusieurs composés ayant des propriétés de conduction électrique élevée, tel que le noir de carbone.

[0055] Une composition typique d'anode, après évaporation du solvant contenu dans l'encre, est :

- de 75 à 96 % en masse de matière active anodique, de préférence de 80 à 85 % ;
- de 2 à 15 % en masse de liant(s), de préférence 5 % ;
- de 2 à 10 % en masse de composé conducteur électronique, de préférence 7,5 % ;

Fabrication de l'anode:

[0056] L'encre négative obtenue est déposée sur l'une ou les deux faces d'un collecteur de courant. Le collecteur de courant de l'anode se présente sous la forme d'un feuillard métallique plein ou perforé. Le collecteur de courant de l'anode peut être un feuillard en cuivre ou un alliage comprenant majoritairement du cuivre. Il peut aussi être un feuillard en aluminium ou un alliage comprenant majoritairement de l'aluminium dans le cas où la matière active anodique fonctionne à un potentiel d'environ 1,5 V par rapport à Li^+/Li . Le feuillard de l'anode a une épaisseur généralement comprise entre 6 et 30 μm . Le collecteur de courant enduit d'encre est séché puis laminé afin d'ajuster son épaisseur. Une anode est ainsi obtenue.

Composition de l'électrolyte :

[0057] L'électrolyte comprend :

- un solvant constitué d'un ou de plusieurs composés organiques,
- un ou plusieurs sel(s) de lithium,
- éventuellement un ou plusieurs additifs pouvant être identiques ou différents de ceux utilisés dans la cathode.

[0058] L'électrolyte peut être liquide ou gélifié. L'électrolyte gélifié peut être obtenu en mélangeant un polymère à un solvant organique dans lequel est dissous un sel de lithium. Le polymère peut être choisi parmi un poly(oxyde d'éthylène), le poly(fluorure de vinylidène) PVDF, le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) p(VdF-HFP), un polyacrylate, un poly(imidine). Le solvant peut être un carbonate ou un ester ou un éther.

[0059] Deux modes préférés de réalisation préférés sont décrits dans ce qui suit. Ils permettent d'améliorer davantage la durée de vie de l'élément, celle-ci étant déjà améliorée par l'addition dans la cathode des additifs susmentionnés.

1er mode de réalisation préféré :

[0060] Dans ce premier mode de réalisation, la matière active anodique est un matériau carboné susceptible d'insérer du lithium dans sa structure ou est du lithium métal ou est du lithium allié avec un ou plusieurs éléments chimiques. L'électrolyte est de préférence liquide.

[0061] Le solvant de l'électrolyte peut être constitué d'un mélange d'un ou de plusieurs carbonates cycliques avec un ou plusieurs carbonates linéaires. De préférence, il s'agit d'un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC), de carbonate de méthyle éthyle (EMC) et de carbonate de diméthyle (DMC). Les pour-

centages volumiques peuvent être respectivement de 5-15 : 15-25 : 20-30 : 40-50.

- [0062] L'amélioration de la durée de vie en cyclage de l'élément obtenue grâce à la présence dans la cathode des additifs susmentionnés peut être accrue en utilisant comme solvant de l'électrolyte au moins un composé fluoré. Ainsi, le solvant de l'électrolyte comprend de préférence au moins un carbonate fluoré, cyclique ou linéaire. Ce carbonate fluoré peut être du monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC), du carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC).
- [0063] Le solvant peut être un mélange d'un carbonate cyclique fluoré, tel que F1EC, avec un carbonate linéaire choisi parmi le carbonate de méthyle éthyle (EMC), le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate de diéthyle (DEC) ou un mélange de ceux-ci.
- [0064] Le solvant peut être un mélange d'un carbonate linéaire fluoré, tel que F3EMC, avec un carbonate cyclique choisi parmi le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de propylène (PC).
- [0065] Le solvant peut être un mélange de deux carbonates fluorés, par exemple un carbonate cyclique fluoré et un carbonate linéaire fluoré. Par exemple, ce peut être un mélange de F1EC avec F3EMC.
- [0066] Dans tous les exemples de ce 1^{er} mode de réalisation, le volume de carbonate(s) linéaire(s) est en général supérieur au volume de carbonate(s) cyclique(s). Des plages pour le ratio carbonate(s) cyclique(s) : carbonate(s) linéaire(s) peuvent être 10-50 : 50-90, de préférence 20-40 : 60-80.
- Le solvant peut être un mélange de trois composés fluorés, par exemple :
- un mélange i) de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP) avec du monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et du carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC) ;
 - un mélange ii) de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMFP) avec du monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et d'acétate de 2,2,2-trifluoroéthyle (F3EA).
- [0067] Dans le cas du mélange i), l'hexafluorométhoxypropane (HFMP) et/ou l'hexafluoro(fluorométhoxy)propane (HFMFP) peut représenter de 10 à 50 % du volume de solvant ou de 15 à 40 % du volume de solvant ou de 20 à 30 % du volume de solvant. Le monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) peut représenter de 15 à 40 % du volume de solvant. Le carbonate de trifluoroéthyle méthyle (F3EMC) peut représenter de 30 à 50 % du volume de solvant.
- [0068] Dans le cas du mélange ii), l'hexafluorométhoxypropane (HFMP) et/ou l'hexafluoro(fluorométhoxy)propane (HFMFP) peut représenter de 20 à 30 % du volume de solvant. Le monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) peut représenter de 15 à 40 % du volume de solvant. L'acétate de trifluoroéthyle (F3EA) peut représenter de

30 à 50 % du volume de solvant.

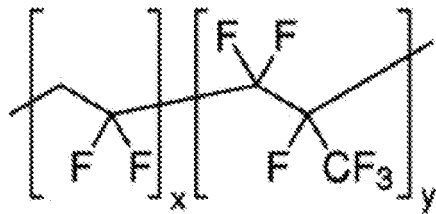
- [0069] Le solvant peut être constitué de F1EC avec un ou plusieurs fluorocarbonates linéaires. Il peut être constitué de F1EC avec un ou plusieurs fluoroesters linéaires. Il peut être constitué de F1EC avec un ou plusieurs fluoroéthers linéaires.
- [0070] Le solvant peut n'être constitué que de composés fluorés.
- [0071] L'électrolyte peut aussi contenir l'un des additifs utilisés dans la cathode. L'additif de l'électrolyte peut être identique ou différent de celui de la cathode. Généralement, le pourcentage massique de sulfate d'éthylène ESA va de 0,1 à 5 %, de préférence de 0,5 à 2 %, de préférence encore de 1 à 2 % de la masse de l'ensemble constitué par le ou les sel(s) de lithium et le solvant. Le pourcentage massique de difluorophosphate de lithium et le pourcentage massique d'oxalate de lithium vont généralement chacun de 0,1 à 2 %, de préférence de 0,5 à 1,5 %, de préférence encore de 0,5 à 1 %, de la masse de l'ensemble constitué par le ou les sel(s) de lithium et le solvant. La carbonate de vinylène VC peut aussi être utilisé comme additif selon un pourcentage massique allant de 0,1 à 5 %, de préférence de 0,5 à 3 %, de préférence encore de 1 à 2 % de la masse de l'ensemble constitué par le ou les sel(s) de lithium et le solvant.
- [0072] La composition d'électrolyte comprend au moins un sel de lithium pouvant être choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , le perchlorate de lithium LiClO_4 , l'hexafluoroarsénate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluoroantimonate de lithium LiSbF_6 , le trifluorométhanesulfonate de lithium LiCF_3SO_3 , le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), le trifluorométhanesulfonimide de lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), le trifluorométhanesulfoneméthide de lithium $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), le bisperfluoroéthylsulfonimide de lithium $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (LiBETI), le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolid de lithium (LiTDI), le bis(oxalatoborate) de lithium (LiBOB), le difluoro(oxalato)borate de lithium (LiDFOB), le tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate de lithium $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAP) et les mélanges de ceux-ci.
- [0073] On choisira de préférence l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 . La concentration dudit au moins un sel dans l'électrolyte varie de 0,7 à 4 mol.L^{-1} , ou de 1 à 2 mol.L^{-1} , ou de 1,2 à 2 mol.L^{-1} .

2nd mode de réalisation préféré :

- [0074] Dans ce second mode de réalisation, la matière active anodique est un composé de formule $\text{Li}_{x-a}\text{M}_a\text{Ti}_{y-b}\text{M}'_b\text{O}_{4-c-d}\text{X}_c$ (LTO), typiquement $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. L'amélioration de la durée de vie en cyclage obtenue grâce à la présence dans la cathode des additifs sus-mentionnés peut être accrue en utilisant un électrolyte gélifié. L'électrolyte gélifié réduit le risque de migration de l'additif de la cathode vers l'anode, et évite que l'additif ait un effet dommageable sur l'anode. Le solvant imprégnant le polymère pour lui conférer sa forme gélifiée, ne contient de préférence aucun composé fluoré.

[0075] Le polymère gélifiant peut être le poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) P(VdF-HFP) de formule :

[0076] [Chem.4]



où x désigne le nombre de motifs de fluorure de vinylidène et y désigne le nombre de motifs d'hexafluoropropylène.

[0077] La masse moléculaire en poids de P(VdF-HFP) peut varier de 300 Da à 5 MDa. Elle peut se situer dans la plage allant de 300 à 800 Da ou dans la plage allant de 200 à 400 kDa.

[0078] La matrice de P(VdF-HFP) peut représenter de 5 à 95 % ou de 5 à 50 %, ou de 5 à 20 % ou de 5 à 10 % en masse par rapport à la masse du mélange liquide constitué par le solvant et le ou les sels de lithium. Une plage de pourcentage préférée est la plage allant de 5 à 25 %, de préférence encore allant de 10 à 20 %. Cette plage préférée permet à la fois d'obtenir une bonne résistance de l'électrolyte à l'oxydation aux potentiels élevés de cathode ainsi qu'une bonne capacité réversible de l'élément. La résistance de l'électrolyte à l'oxydation peut diminuer si le pourcentage de P(VdF-HFP) ajouté au mélange liquide est inférieur ou égal à 5 %. La capacité réversible de l'élément contenant l'électrolyte peut diminuer si le pourcentage de P(VdF-HFP) ajouté au mélange liquide est supérieur à 25 %. De plus, pour un pourcentage de polymère supérieur à 25 %, on peut observer une moins bonne imprégnation des électrodes par le polymère.

[0079] Par comparaison avec PVdF, P(VdF-HFP) présente une plus grande solubilité vis-à-vis du mélange liquide comprenant ledit au moins un sel de lithium et le solvant. P(VdF-HFP) présente de plus une plus grande stabilité sur la plage de fonctionnement de l'élément, par comparaison avec d'autres polymères contenant des atomes d'oxygène qui peuvent aisément être réduits à un faible potentiel ou être oxydés à un potentiel élevé, par exemple un poly(oxyde d'éthylène) ou un polyacrylate.

[0080] La matrice peut aussi comprendre un ou plusieurs polymères en association avec p(VdF-HFP). Ce ou ces autres polymères peuvent être choisis parmi un poly(oxyde d'éthylène), le poly(fluorure de vinylidène) PVDF, un polyacrylate et un poly(imidine), un polymère de butadiène acrylonitrile NBR et un polymère de butadiène acrylonitrile hydrogéné HNBR. Dans ce cas, P(VdF-HFP) représente de préférence au moins 50% en masse du mélange de polymères.

[0081] Le solvant qui imprègne le polymère comprend au moins un carbonate linéaire. Ledit

au moins un carbonate linéaire peut représenter de 95 à 5 % ou de 95 à 50%, ou de 95 à 80% ou de 95 à 90% en masse par rapport à la masse de l'électrolyte de type gel. Ledit au moins un carbonate linéaire peut être choisi dans le groupe consistant en le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de méthyle éthyle (EMC) et le carbonate de méthyle propyle (PMC). Le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate de méthyle éthyle (EMC) sont particulièrement préférés. Le solvant peut comprendre EMC avec éventuellement un ou plusieurs autres carbonates linéaires. Le solvant peut comprendre EMC éventuellement en mélange avec DMC. Le solvant peut être exempt de carbonates linéaires autres que EMC et DMC. Le solvant peut consister uniquement en EMC ou consister uniquement en DMC ou consister uniquement en DEC.

- [0082] De préférence, le solvant contient moins de 10% en volume de carbonate cyclique. De préférence encore, il n'en contient aucun.
- [0083] De préférence, le solvant ne contient pas d'ester(s) linéaire(s) ou d'ester(s) cyclique(s), encore appelés lactones. En effet, les esters linéaires ont tendance à se dégrader en présence de LiPF_6 . La présence de lactones peut avoir pour effet d'augmenter la capacité irréversible et entraîner une forte polarisation de l'élément.
- [0084] De préférence, le solvant ne contient pas d'éther(s).
- [0085] De préférence, le solvant ne contient aucun composé fluoré.
- [0086] Il est préférable de ne pas ajouter d'additifs tels que LiPO_2F_2 , ESA et $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dans l'électrolyte gélifié car leur présence peut entraîner une perte plus rapide de capacité de l'élément en cyclage.
- [0087] Le sel de lithium est de préférence limité à LiPF_6 . L'électrolyte ne contient généralement ni tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , ni bis(oxalatoborate) de lithium (LiBOB).

EXEMPLES

- [0088] Différents éléments lithium-ion référencés de A à J ont été fabriqués. Les constituants de ces éléments sont récapitulés dans le Tableau 1 ci-après. Dans tous les éléments, le séparateur est un séparateur tricouche Celgard® 2325 PP/PE/PP (PP : polypropylène ; PE : polyéthylène).

[0089] [Tableaux1]

Elément	Cathode		Anode	Electrolyte			
	Matière active	Additif	Matière active	Solvant (% en volume)	Polymère gélifiant	Additif	Sel
A*	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	-	lithium	EC:PC:EMC:D MC 10:20:25:45*	-	VC 1% m.	LiPF_6 1,0 M
B	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	0,25 % m. LiPO_2F_2	lithium	EC:PC:EMC:D MC 10:20:25:45	-	VC 1% m.	LiPF_6 1,0 M
C	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	1 % m. $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	lithium	EC:PC:EMC:D MC 10:20:25:45	-	VC 1% m.	LiPF_6 1,0 M
D	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	1 % m. ESA	lithium	EC:EMC 30:70	-	-	LiPF_6 1,2 M
E	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	1 % m. ESA	lithium	EC:F3EMC 30:70	-	-	LiPF_6 1,2 M
F	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	1 % m. ESA	lithium	F1EC:EMC 30:70	-	-	LiPF_6 1,2 M
G	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	1 % m. ESA	lithium	F1EC:F3EMC 30:70	-	-	LiPF_6 1,2 M
H*	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	-	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EMC	-	0,10 % m. LiPO_2F_2	LiPF_6 1,2 M
I*	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	-	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EMC	10% m. P(VdF-HFP)) Mw:	-	LiPF_6 1,2 M

					500-600 Da		
J	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	0,10 % m. LiPO_2F_2	$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	EMC	10% m. P(VdF-HFP) Mw: 500-600 Da	-	LiPF_6 1,2 M

*** hors invention**

- [0090] Les éléments A, B et C ont subi un premier cycle au régime de C/10-D/10 à 25°C. Les profils de tension des éléments A et B ont été tracés sur la [Fig.1]. On constate en comparant ces deux profils que la polarisation de l'élément B est plus faible que celle de l'élément A. La différence de polarisation est plus marquée pour des états de charge proches de la fin de la charge. Comme l'élément B ne diffère de l'élément A que par la présence de LiPO_2F_2 dans la cathode, la réduction de la polarisation peut être attribuée à la présence de LiPO_2F_2 dans la cathode. On constate également une capacité chargée de l'élément B supérieure à celle de l'élément A.
- [0091] On établit la même constatation en comparant le profil de tension de l'élément C avec celui de l'élément A. Les deux profils ont été tracés à la [Fig.2]. La polarisation est plus faible pour l'élément C que pour l'élément A surtout pour des états de charge proche de la fin de la charge. L'élément C présente une capacité chargée supérieure de 12 mAh.g⁻¹ par rapport à celle l'élément A. La diminution de la polarisation et l'augmentation de capacité chargée sont attribuées à la présence d'oxalate de lithium dans la cathode de l'élément C.
- [0092] Le cyclage des éléments A et B s'est poursuivi à la température de 25°C au régime de C/10-D/10 entre les tensions limites de 3,3 V et 4,9 V. On a mesuré la capacité déchargée par les éléments au cours d'un cyclage de 35 cycles. L'évolution de la capacité déchargée par les éléments A et B a été représentée à la [Fig.3]. On constate une capacité déchargée supérieure pour l'élément B sur toute la durée du cyclage. On note également une perte de capacité plus lente pour l'élément B que pour l'élément A. L'élément A connaît une chute brutale de sa capacité à partir du 25^{ème} cycle alors que la capacité de l'élément B reste quasiment constante, même après le 25^{ème} cycle. L'évolution du rendement coulombique des éléments A et B, c'est-à-dire le rapport entre la capacité déchargée et la capacité chargée, a été représentée à la [Fig.4]. On note qu'après le 5^{ème} cycle, le rendement coulombique de l'élément B devient supérieur à celui de l'élément A. Les résultats des figures 3 et 4 mettent en évidence que la présence de l'additif LiPO_2F_2 dans la cathode permet l'amélioration de la durée de vie

en cyclage et l'amélioration du rendement coulombique.

Effet de la fluoration du solvant de l'électrolyte :

- [0093] Des essais sur les éléments D, E, F et G ont mis en évidence l'effet de la fluoration du solvant de l'électrolyte sur la durée de vie en cyclage de ces éléments. Les éléments D à G diffèrent par la nature du solvant de l'électrolyte. On a cyclé les éléments D à G à la température de 25°C au régime de C/10-D/10 entre les tensions limites de 3,3 V et 4,9 V et on a représenté sur la [Fig.5] la variation de la capacité massique déchargée en fonction du numéro de cycle. La fluoration de EMC dans l'élément E permet d'améliorer la durée de vie en cyclage par comparaison avec l'élément D dans lequel EMC est non fluoré. L'effet de la fluoration est encore plus notable quand c'est le carbonate cyclique qui est fluoré. La durée de vie de l'élément F qui contient F1EC est nettement supérieure à celle de l'élément E qui contient F3EMC. Enfin, le meilleur résultat est obtenu quand le carbonate cyclique et le carbonate linéaire sont tous les deux fluorés. En effet, l'élément G qui contient F1EC et F3EMC est celui qui présente la plus longue durée de vie. L'utilisation de fluoroalkyl carbonates en remplacement de leurs équivalents non fluorés permet d'augmenter la durée de vie de l'élément.

Mise en évidence de l'augmentation de la durée de vie pour des éléments comportant une anode à base d'un oxyde lithié de titane.

- [0094] Les éléments H, I et J comportent tous une anode dont la matière active est un oxyde lithié de titane de formule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ils ont subi un premier cycle et les profils de tension au cours de ce premier cycle ont été tracés sur la [Fig.6]. On constate que l'élément H qui comporte un électrolyte liquide contenant LiPO_2F_2 et qui ne contient pas d'additif dans la cathode présente la capacité la plus faible. L'élément I qui comporte un électrolyte gélifié et pas d'additif dans la cathode présente une capacité supérieure à celle de l'élément H. L'élément J selon l'invention qui comporte un électrolyte gélifié et LiPO_2F_2 à la cathode est l'élément qui présente la plus forte capacité.
- [0095] Les éléments H, I et J ont été cyclés à 25°C pendant 16 cycles au régime de C/5-D/5 entre les tensions limites de 1,5 et 3,4 V. La variation de la capacité de ces éléments au cours du cyclage a été représentée à la [Fig.7]. On constate que la capacité de l'élément H décroît rapidement dès les premiers cycles et reste bien inférieure au cours du cyclage à celle des éléments I et J. La capacité de l'élément J selon l'invention reste supérieure à celle des éléments H et I sur toute la durée du cyclage. Les essais sur les éléments H, I et J montrent d'une part le bénéfice d'utiliser un électrolyte gélifié par rapport à un électrolyte liquide et d'autre part le bénéfice d'ajouter un additif dans la cathode.

Revendications

[Revendication 1]

Elément électrochimique comprenant :

- une cathode contenant une matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li et au moins un composé choisi parmi le difluorophosphate de lithium (LiPO_2F_2), le sulfate d'éthylène (ESA) et l'oxalate de lithium ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$) ;
- une anode ;
- un électrolyte.

[Revendication 2]

Elément électrochimique selon la revendication 1, dans lequel la matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li est choisie parmi :

i) un composé de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMO) où M' et M'' sont choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo ; M' et M'' étant différents l'un de l'autre, et $1 \leq x \leq 1,4$; $0 \leq y \leq 0,6$; $0 \leq z \leq 0,2$ avec $0 < y+z$;

ii) un composé de formule $\text{Li}_x\text{M}_{1-y-z}\text{M}'_y\text{M}''_z\text{PO}_4$ (LMP), où M est Ni ou Co ;

M, M' et M'' étant différents les uns des autres ; M' et M'' étant choisis dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo, avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0,5 \leq 1-y-z \leq 1$; $0 \leq y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$;

iii) un composé de formule $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ de structure cristalline cubique où M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd et Sm et où $0 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 1$.

et un mélange de plusieurs des composés i), ii) et iii).

[Revendication 3]

Elément électrochimique selon la revendication 2, dans lequel la matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li est mélangée à au moins un phosphate lithié de formule : $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ où $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,2$ et M est choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb et Mo.

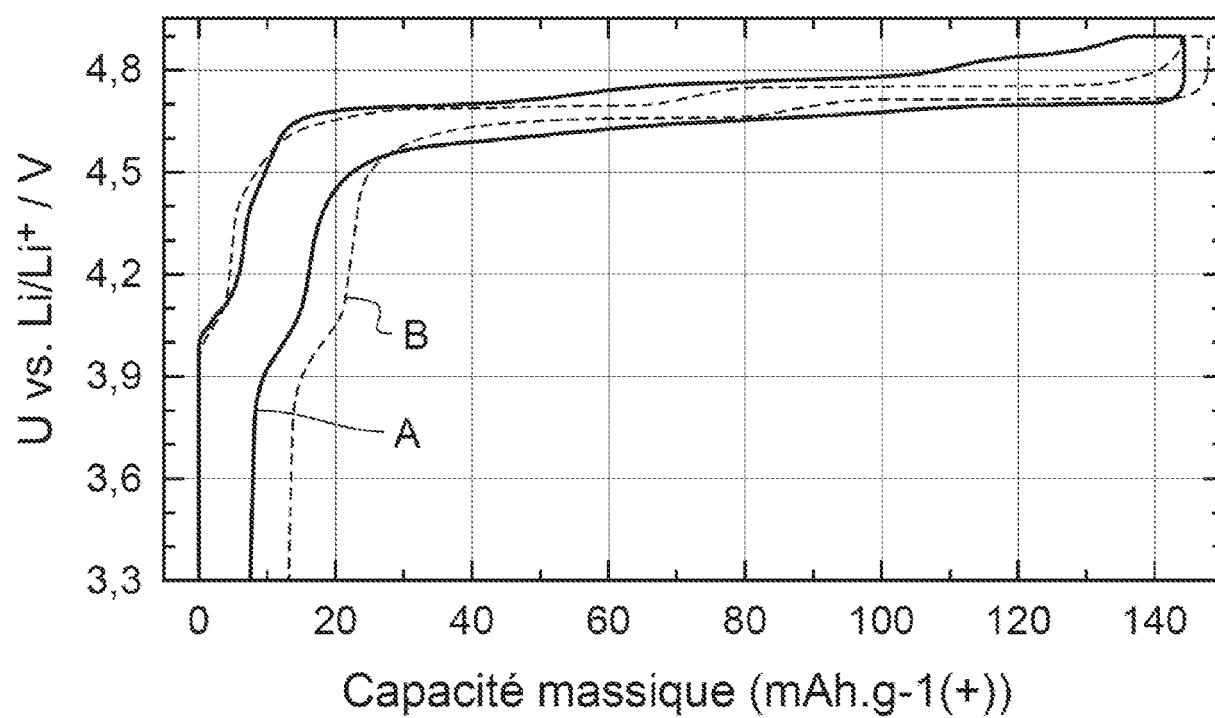
[Revendication 4]

Elément électrochimique selon la revendication 2 ou 3, dans lequel la matière active fonctionnant à un potentiel d'au moins 4,7 V par rapport au couple Li^+/Li est un composé de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{Ni}_y\text{M}''_z\text{O}_4$ (LMNO).

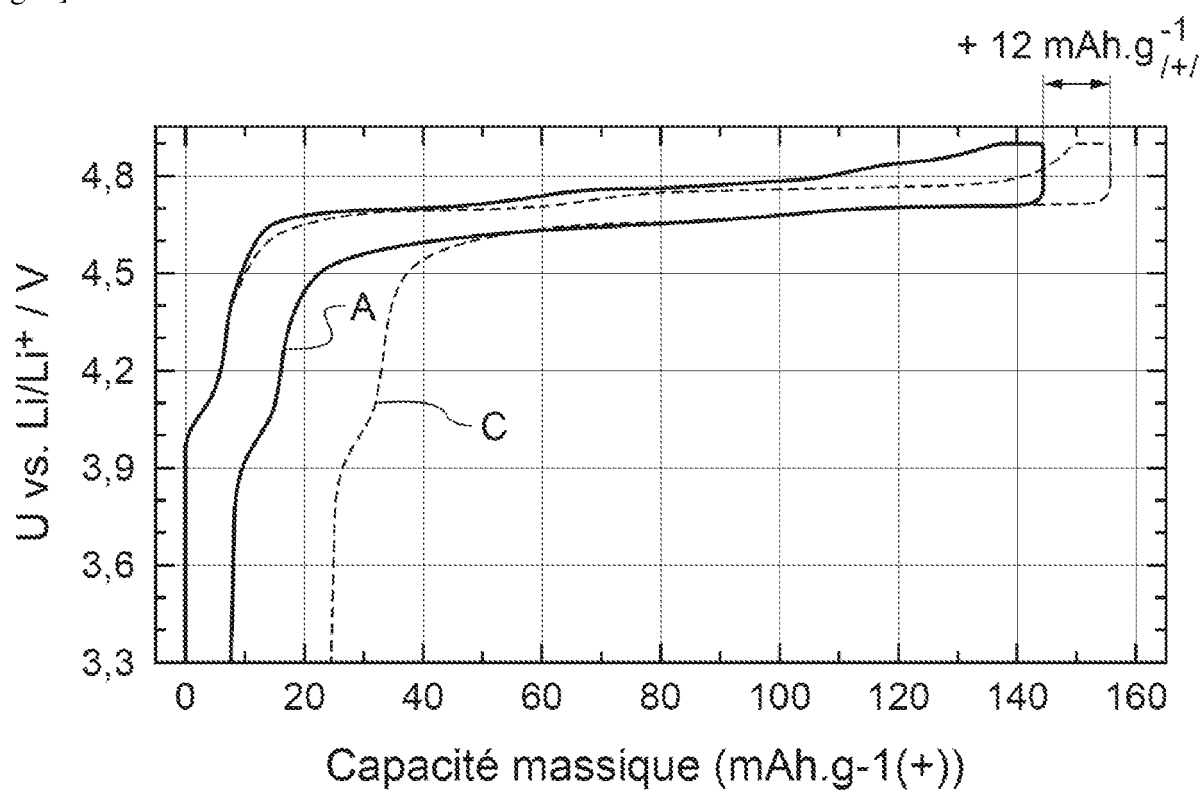
- [Revendication 5] Elément électrochimique selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le composé choisi parmi le difluorophosphate de lithium (LiPO_2F_2), le sulfate d'éthylène (ESA) et l'oxalate de lithium ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$) est présent dans la cathode en un pourcentage en masse allant de 0,05 à 1% par rapport à la masse de l'ensemble des matières actives cathodiques.
- [Revendication 6] Elément électrochimique selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'électrolyte contient un solvant qui est un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC), de carbonate de méthyle éthyle (EMC) et de carbonate de diméthyle (DMC).
- [Revendication 7] Elément électrochimique selon la revendication 6, comprenant en outre du carbonate de vinylène (VC).
- [Revendication 8] Elément électrochimique selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'anode contient du graphite ou du lithium métal ou du lithium allié avec un ou plusieurs éléments chimiques et l'électrolyte contient un solvant consistant uniquement en un ou des composé(s) fluoré(s).
- [Revendication 9] Elément électrochimique selon la revendication 8, dans lequel le solvant consiste en un ou plusieurs carbonate(s) cyclique(s) fluoré(s) en mélange avec un ou plusieurs carbonate(s) linéaire(s) fluoré(s).
- [Revendication 10] Elément électrochimique selon la revendication 9, dans lequel le solvant consiste en un mélange de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) avec du carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC).
- [Revendication 11] Elément électrochimique selon la revendication 8, dans lequel le solvant consiste :
- i) soit en un mélange de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMP), de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et de carbonate de 2,2,2-trifluoroéthyle méthyle (F3EMC),
 - ii) soit en un mélange de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-méthoxypropane (HFMP) et/ou de 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-(fluorométhoxy)propane (HFMP), de monofluorocarbonate d'éthylène (F1EC) et d'acétate de 2,2,2-trifluoroéthyle (F3EA).
- [Revendication 12] Elément électrochimique selon l'une des revendications 1 à 5, dans lequel l'anode contient un oxyde lithié de titane ; l'électrolyte est gélifié et est imprégné d'un solvant consistant uniquement en un ou des composé(s) non fluoré(s).
- [Revendication 13] Elément électrochimique selon la revendication 12, dans lequel l'oxyde lithié de titane a pour formule $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

- [Revendication 14] Elément électrochimique selon la revendication 12 ou 13, dans lequel l'électrolyte gélifié comprend une matrice qui est un polymère de poly(fluorure de vinylidène-co-hexafluoropropylène) dans laquelle est incorporé un mélange liquide comprenant au moins un sel de lithium et un solvant consistant uniquement en un ou plusieurs carbonate(s) d'alkyle linéaire(s) non fluoré(s).
- [Revendication 15] Elément électrochimique selon l'une des revendications 12 à 14, dans lequel le solvant est choisi parmi le carbonate de méthyle éthyle (EMC), le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate de diéthyle (DEC) ou un mélange de plusieurs de ceux-ci.
- [Revendication 16] Elément électrochimique selon l'une des revendications 13 à 15, dans lequel l'électrolyte contient un sel de lithium qui est l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), la présence de tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4) ou de bis(oxalatoborate) de lithium (LiBOB) étant exclue.

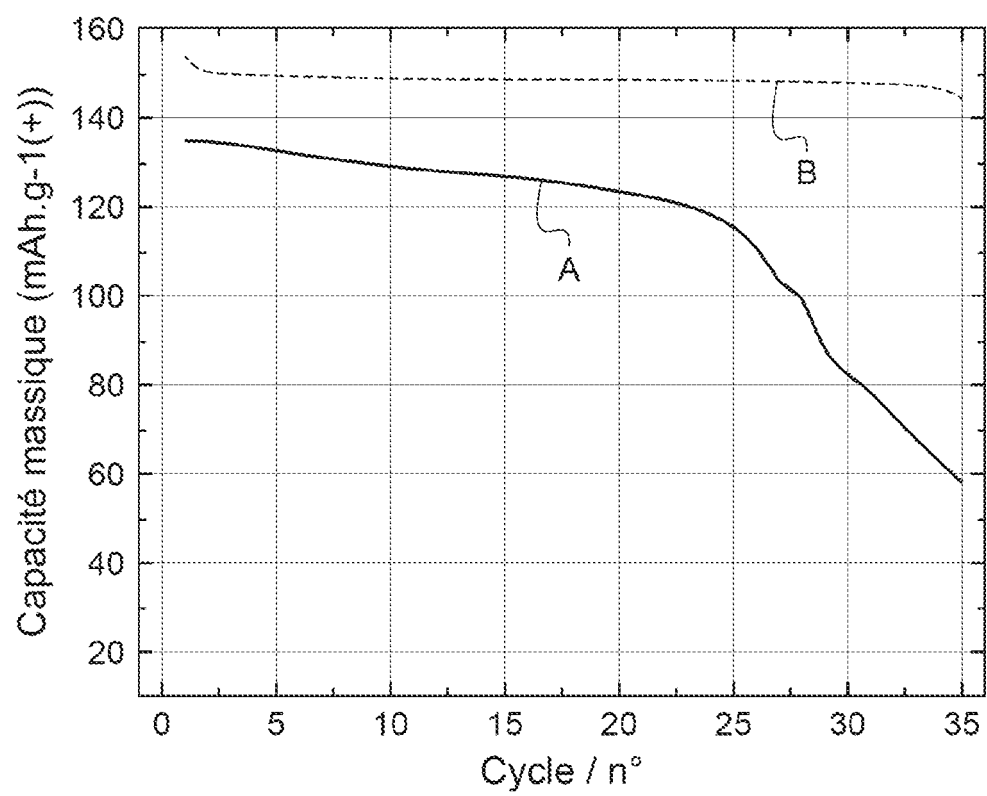
[Fig. 1]



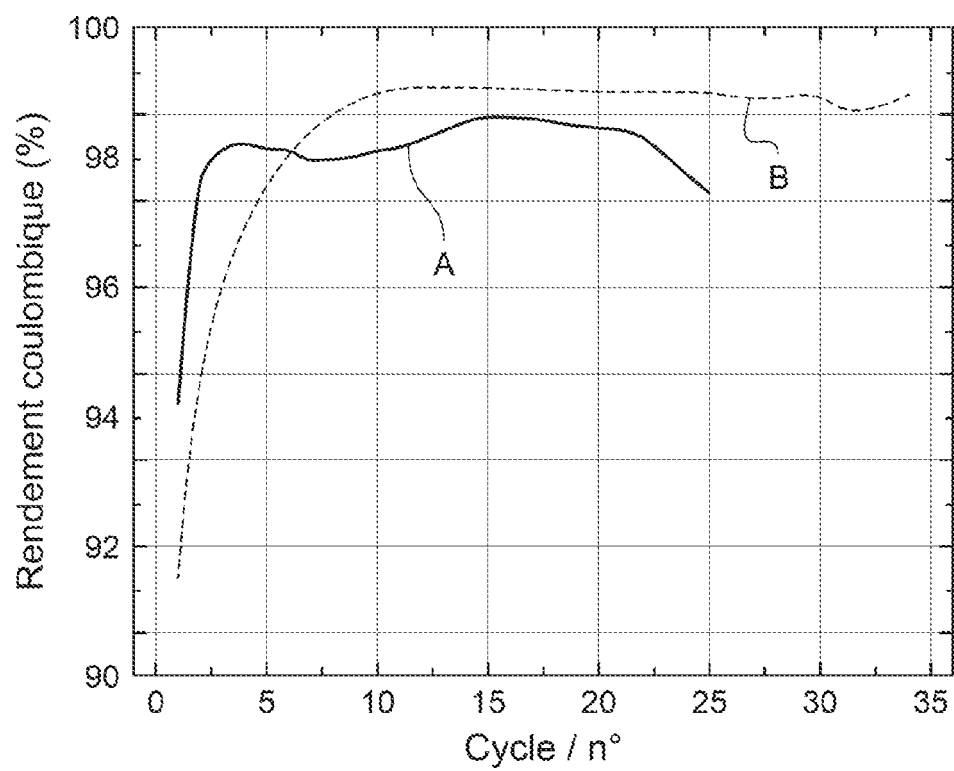
[Fig. 2]



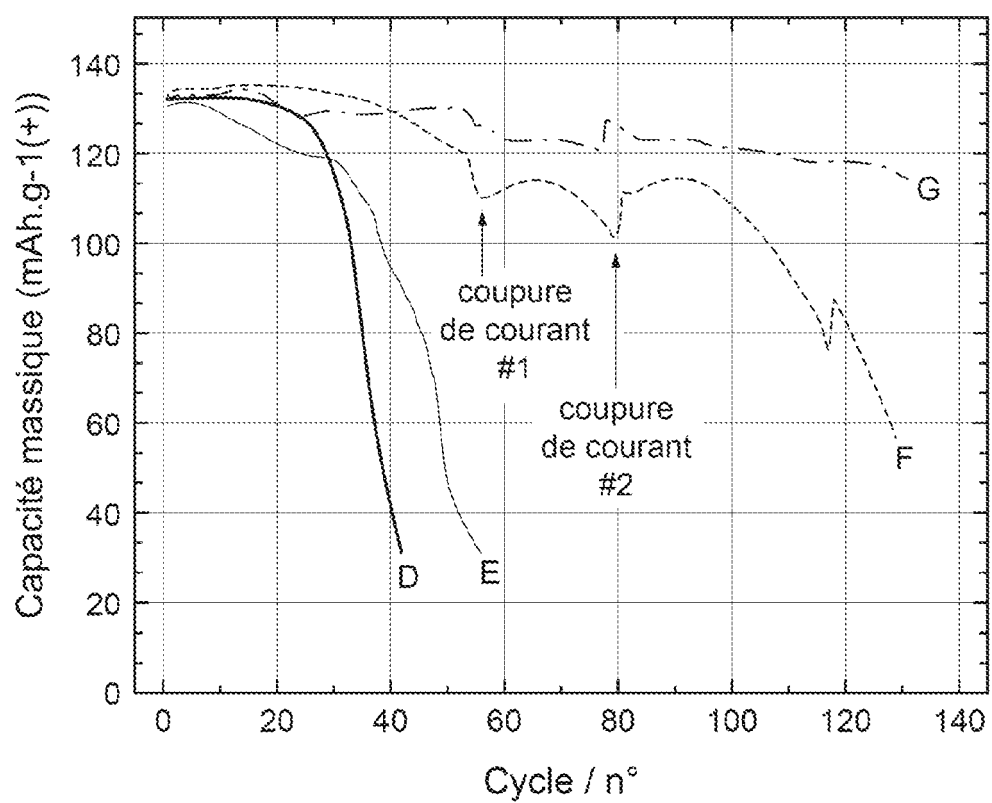
[Fig. 3]



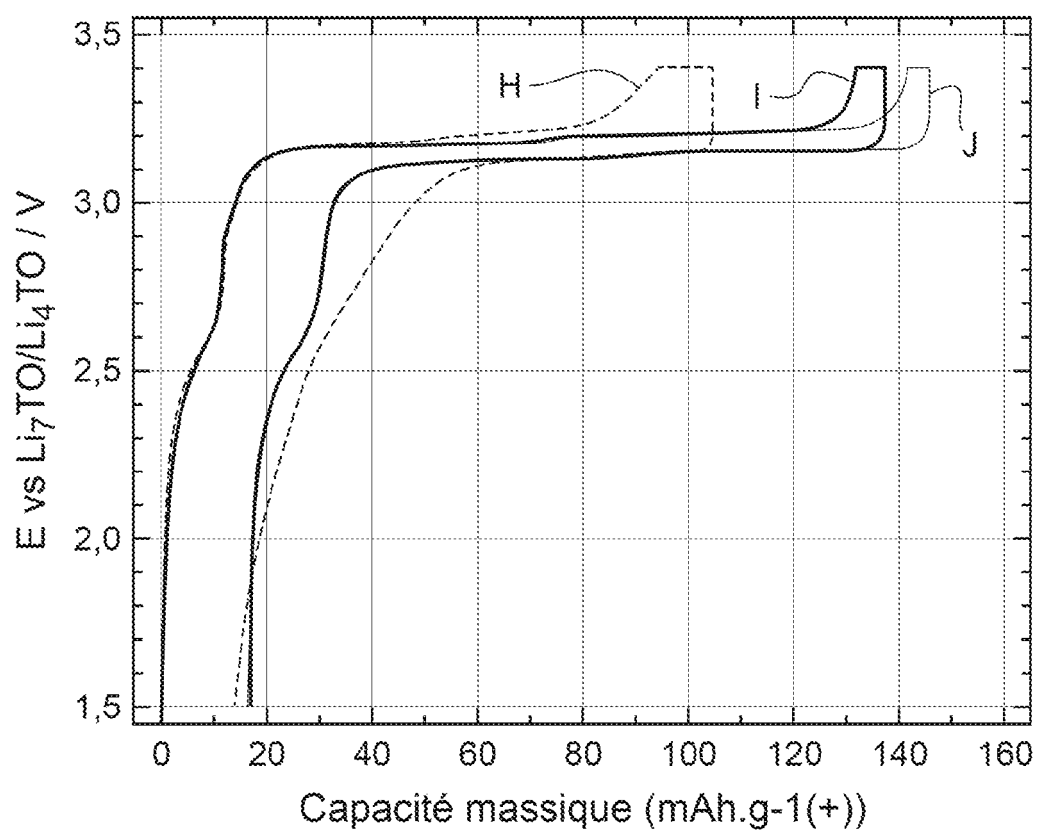
[Fig. 4]



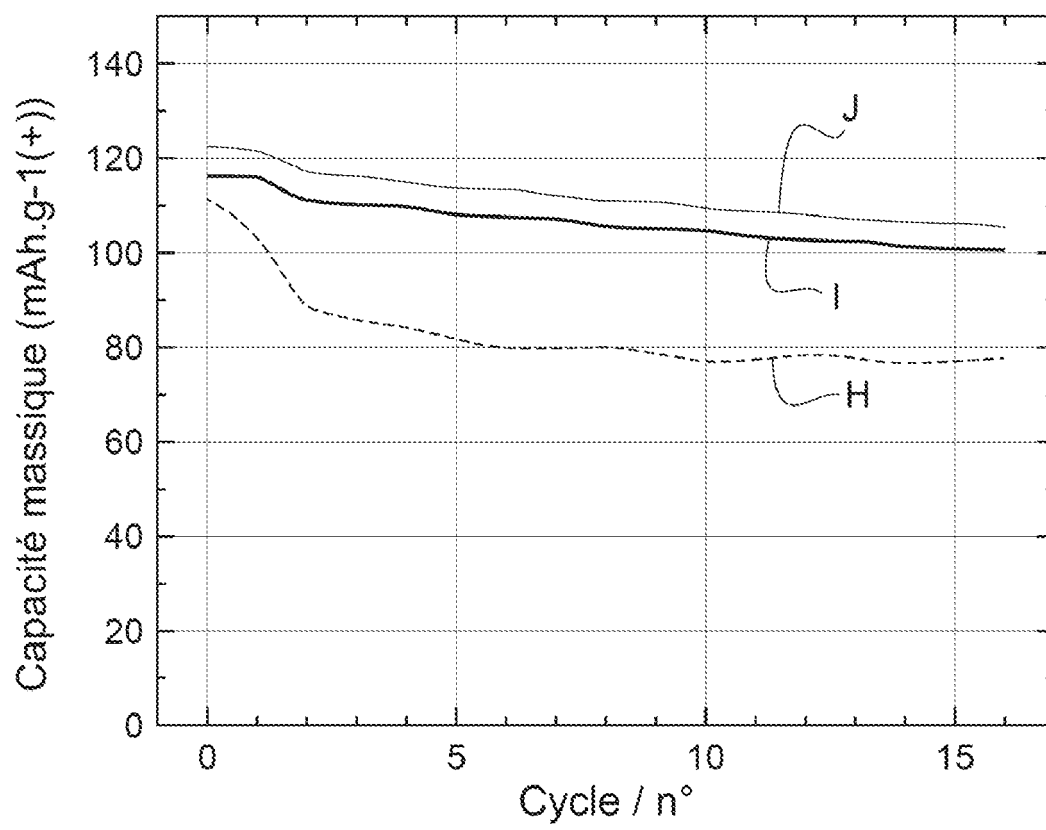
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

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

N° d'enregistrement
national

FA 899626
FR 2110030

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 2014/315104 A1 (LIU WENJUAN [US] ET AL) 23 octobre 2014 (2014-10-23) * alinéas [0054], [0056], [0057]; revendication 16; exemple 1 * -----	1, 2, 5-7	H01M10/0525 H01M10/056 H01M4/13
X	EP 3 121 874 A1 (BASF SE [DE]) 25 janvier 2017 (2017-01-25)	1, 2, 4-6	
Y	* alinéas [0104], [0106], [0107]; exemple 6 *	8-16	
X	----- CN 113 097 455 A (YAAN LISHENG XINNENG ENTERPRISE MAN CENTER LIMITED PARTNERSHIP) 9 juillet 2021 (2021-07-09) * Comparative Example 2 *	1-5	
Y	----- WO 2021/037721 A1 (ACCUMULATEURS FIXES [FR]) 4 mars 2021 (2021-03-04) * revendication 1 * * page 12, ligne 14 - ligne 15 * * page 17, ligne 14 - ligne 4 *	8-11	
Y	----- US 2008/220330 A1 (HOSAKA KENJI [JP] ET AL) 11 septembre 2008 (2008-09-11) * alinéas [0101] - [0103]; exemple 6 *	12-16	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC) H01M
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
28 avril 2022		Letilly, Marika	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			

ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE **RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 2110030 FA 899626**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.
 Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du **28-04-2022**
 Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets, ni de l'Administration française

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2014315104 A1		23-10-2014	CA 2857744 A1	20-06-2013
			CN 104011914 A	27-08-2014
			EP 2792005 A1	22-10-2014
			JP 6060177 B2	11-01-2017
			JP 2015505139 A	16-02-2015
			KR 20140103940 A	27-08-2014
			US 2014315104 A1	23-10-2014
			WO 2013090027 A1	20-06-2013

EP 3121874 A1		25-01-2017	AUCUN	

CN 113097455 A		09-07-2021	AUCUN	

WO 2021037721 A1		04-03-2021	CN 114303269 A	08-04-2022
			FR 3100384 A1	05-03-2021
			WO 2021037721 A1	04-03-2021

US 2008220330 A1		11-09-2008	EP 1766716 A2	28-03-2007
			JP 5098150 B2	12-12-2012
			JP 2006190649 A	20-07-2006
			US 2008220330 A1	11-09-2008
			WO 2006061696 A2	15-06-2006
