

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :

2 935 547

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

21 N° d'enregistrement national :

08 55805

51 Int Cl⁸ : H 01 M 10/26 (2006.01), H 01 M 10/24, 6/04

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 29.08.08.

30 Priorité :

43 Date de mise à la disposition du public de la
demande : 05.03.10 Bulletin 10/09.

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 :

71 Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATO-
MIQUE Etablissement public à caractère industriel et
commercial — FR et CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement
public à caractère scientifique et technologique — FR.

72 Inventeur(s) : GIROUD NELLY et ROUAULT
HELENE.

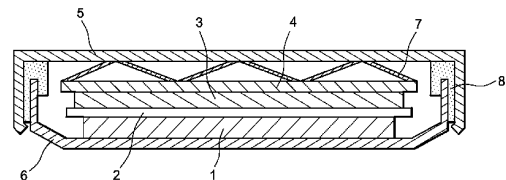
73 Titulaire(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMI-
QUE Etablissement public à caractère industriel et com-
mercial, CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (CNRS) Etablissement public à carac-
tère scientifique et technologique.

74 Mandataire(s) : BREVALEX.

54 ELECTROLYTES LIQUIDES IONIQUES ET DISPOSITIFS ELECTROCHIMIQUES TELS QUE DES
ACCUMULATEURS LES COMPRENANT.

57 L'invention concerne un électrolyte liquide ionique
comprenant au moins un liquide ionique de formule C^+A^- où
 C^+ représente un cation et A^- représente un anion, et au
moins un sel conducteur, caractérisé en ce qu'il comprend
en outre un additif organique qui est le carbonate de vinylé-
thylène (VEC).

Système électrochimique et accumulateur électrochimi-
que, en particulier accumulateur au lithium tel qu'une pile
bouton, comprenant cet électrolyte.



FR 2 935 547 - A1



**ÉLECTROLYTES LIQUIDES IONIQUES ET DISPOSITIFS
ÉLECTROCHIMIQUES TELS QUE DES ACCUMULATEURS LES
COMPRENANT.**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

L'invention concerne un électrolyte
10 liquide, plus particulièrement un électrolyte
comprenant un solvant liquide ionique et un sel
conducteur.

L'électrolyte liquide selon l'invention
peut ainsi être appelé électrolyte liquide ionique.

15 L'invention a plus particulièrement trait à
un électrolyte pour accumulateurs rechargeables au
lithium comprenant un solvant liquide ionique et un sel
de lithium.

Encore plus particulièrement l'invention
20 concerne un électrolyte liquide ionique pour les
accumulateurs lithium ion comprenant une électrode
négative en carbone graphite et une électrode positive
de préférence en LiFePO_4 (phosphate de fer lithié).

L'invention concerne, en outre, un
25 dispositif ou système électrochimique tel qu'un
accumulateur rechargeable, notamment un accumulateur au
lithium primaire ou un accumulateur lithium ion, plus
particulièrement un accumulateur au lithium ion
comprenant une électrode négative en carbone graphite
30 et une électrode positive de préférence en LiFePO_4 ,
comprenant cet électrolyte.

L'invention peut notamment trouver son application dans le domaine du stockage électrochimique, des accumulateurs et, en particulier, des accumulateurs au lithium.

5

ÉTAT DE LA TECHNIQUE ANTÉRIEURE

De manière générale, le domaine technique de l'invention peut être défini comme celui de la formulation des électrolytes, et plus précisément comme celui de la formulation des électrolytes liquides ioniques, c'est-à-dire des solutions comprenant un solvant liquide ionique et un soluté tel qu'un sel conducteur, où des mécanismes de conduction ionique sont mis en jeu.

10 Si l'on s'intéresse plus particulièrement aux accumulateurs au lithium, un accumulateur au lithium est généralement constitué par :

- deux électrodes, à savoir une électrode positive et une électrode négative. L'électrode positive comprend généralement, en tant que matière électrochimiquement active, des matériaux d'intercalation du lithium tels que des oxydes lamellaires de métaux de transition lithiés, des olivines ou phosphates de fer lithiés (LiFePO_4) ou des spinelles (par exemple le spinelle $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$). L'électrode négative comprend généralement, en tant que matière électrochimiquement active, du lithium métal dans le cas des accumulateurs primaires, ou des matériaux d'intercalation tels que le carbone graphite (C_{gr}), ou de l'oxyde de titane lithié ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) dans le

30

cas des accumulateurs basés sur la technologie lithium-ion ;

- des collecteurs de courant, généralement en cuivre pour l'électrode négative, ou en
5 aluminium pour l'électrode positive, qui permettent la circulation des électrons, et donc la conduction électronique, dans le circuit extérieur ;

- un électrolyte où se produit la conduction ionique qui assure le passage des ions
10 lithium d'une électrode à l'autre ;

- un séparateur permettant d'empêcher le contact entre les électrodes et donc les courts-circuits. Ces séparateurs peuvent être des membranes polymères microporeuses.

15 L'accumulateur peut avoir notamment la forme d'une pile bouton telle que décrite sur la figure 1.

Les électrolytes employés dans les accumulateurs lithium ou lithium ion actuels sont des
20 électrolytes liquides constitués d'un mélange de solvants organiques, le plus souvent des carbonates, dans lequel est dissout un sel de lithium.

Les solvants organiques les plus courants sont ainsi des carbonates cycliques ou linéaires, tels
25 que le carbonate d'éthylène (CE, ou EC en anglais), le carbonate de propylène (CP, ou PC en anglais), le carbonate de diméthyle (CDM, ou DMC en anglais), le carbonate de diéthyle (CDE, ou DEC en anglais), et le carbonate de vinylène (CV, ou VC en anglais). Bien que
30 permettant un très bon rendement, ces électrolytes organiques posent des problèmes de sécurité. En effet,

ils sont inflammables et volatils, ce qui peut générer des feux et des explosions dans certains cas. En outre ces électrolytes ne peuvent être utilisés à des températures supérieures à 60°C car, du fait de leur volatilité, ils peuvent provoquer le gonflement de l'accumulateur au lithium et conduire à une explosion de celui-ci.

Les sels de lithium ajoutés aux électrolytes sont le plus souvent choisis parmi les sels suivants :

- o LiPF_6 : hexafluorophosphate de lithium,
- o LiBF_4 : tétrafluoroborate de lithium,
- o LiAsF_6 : hexafluoroarsenate de lithium,
- o LiClO_4 : perchlorate de lithium,
- o LiBOB : bis oxalatoborate de lithium,
- o LiTFSI : bis (trifluorométhylsulfonyl) imide de lithium,
- o LiBeti : bis (perfluoroéthylsulfonyl) imide de lithium,
- o LiFSI : bis (fluorosulfonyl) imidure de lithium,
- o ou les sels de formule générale $\text{Li} [\text{N} (\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}) (\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})]$, où n et m identiques ou différents sont des entiers naturels compris entre 1 et 10, préférentiellement entre 1 et 5.

Afin de surmonter les problèmes de sécurité et notamment d'inflammation, et d'accumulation de gaz dus à la faible stabilité thermique, à la pression de vapeur élevée et au faible point éclair des solvants organiques de ces électrolytes liquides, il a été proposé de les remplacer par des liquides ioniques.

On peut définir les liquides ioniques comme des sels liquides comprenant un cation et un anion. Les liquides ioniques sont ainsi généralement composés d'un cation organique volumineux, leur donnant une charge positive, auquel est associé un anion inorganique qui leur donne une charge négative. En outre, les liquides ioniques sont, comme leur nom l'indique, généralement liquides dans l'intervalle de température 0°C à 200°C, notamment autour de la température ambiante, et ils sont ainsi souvent dénommés « RTIL » (ou « Room Temperature Ionic Liquids » en langue anglaise).

La diversité des liquides ioniques est telle qu'il est possible de mettre au point un grand nombre d'électrolytes. Toutefois, il existe des familles de liquides ioniques plus intéressantes. Ces familles sont classées selon le type de cation utilisé. On peut citer notamment les cations suivants :

- o cation imidazolium di ou tri substitué,
- o ammonium quaternaire,
- o dialkyle pipéridinium,
- o dialkyle pyrrolidinium,
- o dialkyle pyrazolium,
- o alkyle pyridinium,
- o tétra-alkyle phosphonium,
- o trialkyle sulfonium.

Les anions associés le plus souvent sont des anions ayant une charge délocalisée, tels que BF_4^- , $\text{B}(\text{CN})_4^-$, CH_3BF_3^- , $\text{CH}_2\text{CHBF}_3^-$, CF_3BF_3^- , $m\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_3^-$, PF_6^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{COCF}_3)(\text{SOCF}_3)^-$, $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, SCN^- , SeCN^- , CuCl_2^- , AlCl_4^- etc.

L'électrolyte liquide ionique est alors composé d'un liquide ionique jouant le rôle de solvant et d'un sel conducteur tel qu'un sel de lithium.

Les électrolytes liquides ioniques sont
5 intéressants du point de vue de la sécurité dans toutes
sortes d'applications électrochimiques, car ils
affichent une grande stabilité thermique -pouvant aller
par exemple jusqu'à 450°C pour les mélanges de 1-butyl-
3-méthylimidazolium tétrafluoroborate, BMIBF₄, et de
10 LiBF₄-, ils ont une large plage de phase liquide, ils
ne sont pas inflammables, et ils ont une tension de
vapeur très faible.

Toutefois, il se produit au sein des
électrolytes comprenant un mélange de liquides ioniques
15 et de sels conducteurs tels que des sels de lithium,
des phénomènes complexes qui sont à l'origine d'un
certain nombre de problèmes et d'inconvénients.

Ainsi, lorsque la concentration en sel de
lithium augmente, ceci s'accompagne d'une baisse de la
20 conductivité ionique et d'une augmentation de la
viscosité. De plus les coefficients de diffusion du
lithium dans ces mélanges diminuent pour une teneur en
sel de lithium croissante. En fait il se produit une
structuration du mélange qui diminue la mobilité des
25 ions lithium.

En outre, il est actuellement impossible
d'employer un électrolyte liquide ionique avec une
électrode négative en carbone graphite car les
électrolytes liquides ioniques ne sont pas très stables
30 aux bas potentiels. Il y a réaction avec l'électrode à
bas potentiels, ce qui peut altérer les performances.

En fait, il faut faire une couche de passivation qui protège l'électrode de graphite afin de pouvoir l'utiliser. En d'autres termes, soit le liquide ionique n'est pas stable au potentiel de l'électrode négative en carbone graphite (0,1 à 0,3 Vs Li/Li⁺), soit la
5 couche de passivation (ou « solid electrolyte interphase » en anglais) n'est pas de bonne qualité, empêchant ainsi l'accumulateur de fonctionner correctement. Il en résulte que les performances de
10 l'accumulateur, en termes de capacité restituée, sont très faibles et que sa durée de vie est très courte.

Les électrolytes commerciaux employés avec une électrode de graphite sont donc des électrolytes organiques classiques tels que ceux déjà mentionnés
15 plus haut, composés d'un mélange de solvants organiques (binaire ou ternaire) dans lequel est dissout un sel de lithium à une concentration de 1mol/L. Les solvants organiques les plus courants sont des carbonates cycliques ou linéaires déjà cités plus haut.

Dans le cas d'une électrode en carbone graphite l'électrolyte employé a typiquement la composition suivante : EC/PC/DMC 1:1:3 en masse plus 2
20 % en masse de VC avec 1 mol/L de LiPF₆. Le VC a pour but de créer une couche de passivation homogène stabilisant l'électrode de graphite et permet ainsi à
25 l'accumulateur de restituer une bonne capacité.

Toutefois on retrouve alors tous les problèmes posés par les électrolytes organiques qui ont déjà été évoqués dans ce qui précède.

30 On sait notamment qu'à partir de 50°C, les électrolytes organiques ne sont pas stables. En effet

ils commencent à se dégrader et donc perdent en conductivité et les performances de la batterie sont réduites au cours des cycles de charge-décharge successifs. De plus ils sont volatiles et donc inflammables à des températures élevées (supérieures à 60°C), et ils peuvent générer des feux et des explosions. Les électrolytes organiques limitent par conséquent la gamme de température d'utilisation des accumulateurs tels que les accumulateurs lithium ion et notamment des accumulateurs lithium ion à électrode négative carbone graphite.

Afin de permettre la mise en oeuvre d'un électrolyte à base de solvant ionique dans un accumulateur lithium ion, à électrode en graphite le document [1] propose un électrolyte liquide ionique à base de bis (trifluorométhylsulfonyl) imidure de 3-méthylimidazolium (« EMI-TFSI ») comprenant de faibles quantités de carbonate de vinylène en tant qu'additif. Il est ainsi possible d'obtenir le cyclage stable d'un accumulateur Graphite -LiCoO₂- avec un électrolyte EMI-TFSI-1M LiPF₆ - 5% de carbonate de vinylène. L'électrolyte de ce document présente cependant certains inconvénients comme une perte de capacité irréversible assez importante au premier cycle, et une baisse des performances après 30 cycles.

Le document [2] concerne des électrolytes liquides ioniques comprenant du bis (trifluorométhylsulfonyl) imidure de N, N-diéthyl-N-méthyl-N-(2-méthoxyéthyl) ammonium (DEME-TFSI) en tant que solvant liquide ionique et du LiTFSI en tant que sel conducteur.

L'addition à ces électrolytes de carbonate de vinylène (VC) ou de carbonate d'éthylène (EC) assure la formation d'une couche de passivation sur l'électrode en graphite et empêche la décomposition de l'électrolyte. Un accumulateur graphite/Li-DEME-TFS avec 10% de VC/LiCoO₂ a été testé et a montré des performances satisfaisantes.

Toutefois, l'électrolyte de ce document subit apparemment une dégradation thermique en deux étapes, la première au voisinage de 100° C, puis la seconde à 300° C. L'électrolyte de ce document est donc loin d'être satisfaisant.

En conclusion, les électrolytes des documents [1] et [2] ne sont pas compatibles avec les électrodes négatives en graphite.

Le document [3] décrit l'addition à des électrolytes liquides ioniques pour accumulateurs au lithium ion, d'additifs organiques permettant d'en modifier la viscosité et d'en accroître la conductivité ionique.

Des exemples de ces composés organiques sont les carbonates organiques. En tant qu'exemples de ces carbonates organiques sont cités les carbonates d'alkyle, tels que les carbonates de dialkyle, les carbonates d'alcényle, les carbonates cycliques et non cycliques, les carbonates organiques fluorés tels que les carbonates de fluoroalkyle, et les autres carbonates organiques halogénés.

Les composés suivants sont plus précisément mentionnés : carbonate d'éthylène, carbonate de propylène, carbonate de butylène, carbonate de méthyle

et d'éthyle (« EMC »), carbonate de diéthyle (« DEC »), carbonate de diméthyle (« DMC »), carbonate de dipropyle (« DPC »), carbonate de dibutyle (« DBC »), carbonate d'éthyle (« EC »), carbonate de méthyle et de propyle (« MPC »), carbonate d'éthyle et de propyle («EPC »).

Dans les exemples de ce document, un électrolyte comprenant 60 % en mole de EMI-TFSI et 40% en mole de EMC ou 40 % en mole de EMI-TFSi et 60% en mole de EMC, et 1,25 M du sel de lithium Li-TFSI est utilisé avec du LiCoO_2 en tant que matériau actif de cathode et du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ en tant que matériau actif d'anode.

Dans les électrolytes cités dans les exemples de ce document, le carbonate ne peut être qualifié d'additif mais plutôt de composant important d'un mélange, à raison de 40 %, voire de 60 % en mole. Il risque donc d'y avoir des problèmes de dégradation thermique.

Il existe donc, au vu de ce qui précède, un besoin pour un électrolyte liquide ionique c'est-à-dire un électrolyte comprenant un liquide ionique jouant le rôle de solvant et un sel conducteur tel qu'un sel de lithium, qui lorsqu'il est mis en œuvre dans un système électrochimique n'affecte pas de manière négative la réaction électrochimique et son rendement.

Il existe en particulier un besoin pour un électrolyte liquide ionique, qui lorsqu'il est utilisé dans un accumulateur tel qu'un accumulateur rechargeable au lithium et plus particulièrement dans

un accumulateur lithium ion à électrode négative en carbone graphite, permette d'obtenir d'excellentes performances notamment en matière de capacité restituée, récupérée, et de durée de vie.

5 En d'autres termes il existe un besoin pour un électrolyte liquide ionique, qui, tout en présentant tous les avantages des électrolytes liquides ioniques notamment en termes de sécurité d'utilisation, de stabilité thermique, et de caractère non-inflammable,
10 n'en présente pas les inconvénients en ce qui concerne les performances insuffisantes de l'accumulateur, et assure un fonctionnement correct de celui-ci.

Comme on l'a déjà indiqué plus haut il existe enfin un besoin pour un électrolyte liquide
15 ionique qui soit compatible avec les électrodes négatives en carbone graphite, ce qui n'est le cas d'aucun des électrolytes liquides ioniques actuellement commercialement disponibles.

20 **EXPOSÉ DE L'INVENTION**

Le but de la présente invention est de fournir un électrolyte liquide ionique qui réponde entre autres aux besoins énumérés plus haut.

Le but de la présente invention est encore
25 de fournir un électrolyte liquide qui ne présente pas les inconvénients, défauts, limitations et désavantages des électrolytes liquides de l'art antérieur et qui résolve les problèmes de l'art antérieur.

Ce but, et d'autres encore sont atteints,
30 conformément à l'invention, par un électrolyte liquide ionique comprenant au moins un liquide ionique de

formule C^+A^- où C^+ représente un cation et A^- représente un anion, et au moins un sel conducteur, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un additif organique qui est le carbonate de vinyléthylène (« vinyl ethylene carbonate » ou « VEC » en anglais).

L'électrolyte liquide ionique selon l'invention n'a jamais été décrit dans l'art antérieur.

L'électrolyte liquide ionique selon l'invention se distingue fondamentalement des électrolytes ioniques liquides de l'art antérieur en ce qu'il comprend un additif organique spécifique qui est le carbonate de vinyléthylène (« VEC »).

Le carbonate de vinyléthylène n'a jamais été ajouté à des liquides ioniques.

Dans les documents [1] à [3] cités plus haut le carbonate de vinyléthylène n'est jamais cité parmi les additifs organiques qui sont ajoutés à des liquides ioniques.

Le document [4] décrit l'addition de VEC à du carbonate de propylène, c'est-à-dire à un solvant organique classique, dans un électrolyte pour un accumulateur au lithium ion à électrode en graphite. L'addition d'un additif à un liquide ionique ne peut en aucune manière se déduire de l'addition de ce même additif à des solvants classiques du fait de la spécificité des liquides ioniques, et l'électrolyte de ce document présente tous les inconvénients des électrolytes organiques classiques.

L'électrolyte liquide ionique selon l'invention lorsqu'il est mis en œuvre dans un système

électrochimique n'affecte pas de manière négative la réaction électrochimique et son rendement.

L'électrolyte liquide ionique selon l'invention, qui lorsqu'il est utilisé dans un
5 accumulateur tel qu'un accumulateur rechargeable au lithium et plus particulièrement dans un accumulateur lithium ion à électrode négative en carbone graphite, permet d'obtenir d'excellentes performances notamment en matière de capacité restituée, récupérée, et de
10 durée de vie.

L'électrolyte liquide ionique selon l'invention, tout en présentant tous les avantages des électrolytes liquides ioniques notamment en termes de sécurité d'utilisation, de stabilité thermique, et de
15 caractère non-inflammable n'en présente pas les inconvénients en ce qui concerne les performances insuffisantes de l'accumulateur, et assure un fonctionnement correct de celui-ci. De manière surprenante, il a été montré selon l'invention, que
20 l'addition à un électrolyte liquide ionique comprenant un liquide ionique de l'additif spécifique VEC n'altérerait en aucune manière la stabilité, notamment la stabilité thermique, de ce liquide ionique qui demeurerait inchangée et très élevée. Par exemple,
25 l'électrolyte selon l'invention a une stabilité thermique bien meilleure que celle de l'électrolyte du document [2].

L'électrolyte liquide ionique selon l'invention est compatible avec les électrodes
30 négatives en carbone graphite, ce qui n'est le cas

d'aucun des électrolytes liquides ioniques actuellement commercialement disponibles.

En particulier, l'additif spécifique selon l'invention permet d'obtenir une couche de passivation d'excellente qualité sur une électrode négative de graphite, alors que cette couche de passivation n'existe pas, ou est de bien moins bonne qualité sans cet additif.

Les performances d'un système électrochimique, par exemple d'un accumulateur, utilisant l'électrolyte selon l'invention sont améliorées, en particulier en termes de capacité pratique lorsqu'on les compare aux performances d'un système électrochimique, par exemple d'un accumulateur, utilisant un électrolyte analogue mais sans cet additif.

De même, il s'est avéré que les performances d'un système électrochimique, par exemple d'un accumulateur, utilisant l'électrolyte selon l'invention sont améliorées, en particulier en termes de capacité pratique lorsqu'on les compare aux performances d'un système électrochimique, par exemple d'un accumulateur, utilisant un électrolyte analogue mais avec l'additif VC. Les tests effectués avec celui-ci ne se sont pas, en effet, avérés satisfaisants.

De même, les performances d'un système électrochimique, par exemple d'un accumulateur, utilisant l'électrolyte selon l'invention sont améliorées, en particulier en termes de capacité pratique lorsqu'on les compare aux performances d'un système électrochimique, par exemple d'un accumulateur,

utilisant un électrolyte organique classique tel qu'un électrolyte EC/PC/DMC (proportions en masse 1/1/3) avec du LiPF_6 à 1 mol/L.

Avantageusement le cation C^+ du liquide ionique est choisi parmi les cations organiques.

Ainsi, le cation C^+ du liquide ionique peut être choisi parmi les cations hydroxonium, oxonium, ammonium, amidinium, phosphonium, uronium, thiouronium, guanidinium, sulfonium, phospholium, phosphorolium, Iodonium, carbonium ; les cations hétérocycliques tels que les cations pyridinium, quinolinium, isoquinolinium, imidazolium, pyrazolium, imidazolinium, triazolium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrrolidinium, thiazolium, oxazolium, pyrazinium, piperazinium, pipéridinium, pyrrolium, pyrizinium, indolium, quinoxalinium, thiomorpholinium, morpholinium, et indolinium ; et les formes tautomères de ceux-ci.

Avantageusement, le cation C^+ du liquide ionique est choisi parmi les imidazoliums non substitués ou substitués tels que les di-, tri-, tétra- et penta-alkyl imidazoliums, les ammoniums quaternaires, les pipéridiniums non substitués ou substitués tels que les dialkylpiperidiniums, les pyrrolidiniums non substitués ou substitués tels que les dialkylpyrrolidiniums, les pyrazoliums non substitués ou substitués tels que les dialkylpyrazoliums, les pyridiniums non substitués ou substitués tels que les alkylpyridiniums, les phosphoniums tels que les tétraalkylphosphoniums, les sulfoniums tels que les trialkylsulfoniums, et les formes tautomères de ceux-ci.

De préférence le cation C^+ du liquide ionique est choisi parmi les pipéridiniums tels que les dialkylpipéridiniums ; les ammoniums quaternaires tels que les ammoniums quaternaires portant quatre groupes alkyles ; les imidazoliums tels que les imidazoliums di-, tri-, tétra-, et penta substitués comme les di-, tri-, tétra- et penta-alkyl, imidazoliums ; et les formes tautomères de ceux-ci.

De préférence, le cation C^+ du liquide ionique est choisi parmi le N, N-propyl-méthylpipéridinium, le 1-hexyl-3-méthylimidazolium, le 1-n-butyl-3-méthylimidazolium et le 1,2-diméthyl-3-n-butylimidazolium.

L'anion A^- du liquide ionique peut être choisi parmi les halogénures tels que Cl^- , BF_4^- , $B(CN)_4^-$, $CH_3BF_3^-$, $CH_2CHBF_3^-$, $CF_3BF_3^-$, $m-C_nF_{2n+1}BF_3^-$ où n est un entier tel que $1 \leq n \leq 10$, PF_6^- , $CF_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(SO_2CF_3)_2^-$, $N(COCF_3)(SOCF_3)^-$, $N(CN)_2^-$, $C(CN)_3^-$, SCN^- , $SeCN^-$, $CuCl_2^-$, et $AlCl_4^-$.

L'anion A^- du liquide ionique est choisi de préférence parmi BF_4^- et TFSI- $(N(SO_2CF_3)_2^-)$, le TFSI étant encore préféré.

Un liquide ionique préféré comprend un cation C^+ choisi parmi les pipéridiniums, les ammoniums quaternaires et les imidazoliums, associé à un anion choisi parmi BF_4^- et TFSI- $(N(SO_2CF_3)_2^-)$.

Avantageusement le liquide ionique est choisi parmi le PP₁₃TFSI, ou N, N-propyl-méthylpipéridinium bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure ; le HMITFSI ou (1-hexyl-3-méthylimidazolium) bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure ; le DMBIFSI ou

(1,2-diméthyl-3-n-butylimidazolium) bis
 (trifluorométhanesulfonyl) imidure ; le BMITFSI ou (1-n-
 butyl-3-méthylimidazolium) bis
 (trifluorométhanesulfonyl) imidure ; et leurs mélanges.

5 Avantageusement, le sel conducteur est
 choisi parmi les sels de lithium.

Ainsi, le sel conducteur peut être choisi
 parmi le LiPF_6 : hexafluorophosphate de lithium, le
 LiBF_4 : tétrafluoroborate de lithium, le LiAsF_6 :
 10 hexafluoroarsenate de lithium, le LiClO_4 : perchlorate
 de lithium, le LiBOB : bis oxalatoborate de lithium, le
 LiFSI : bis (fluorosulfonyl) imidure de lithium, les
 sels de formule générale $\text{Li} [\text{N} (\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}) (\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})]$
 où n et m identiques ou différents sont des entiers
 15 naturels compris entre 1 et 10 tels que le LiTFSI :
 bis (trifluorométhylsulfonyl) imidure de lithium ou
 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, ou le LiBeti : bis
 (perfluoroéthylsulfonyl) imidure de lithium, le LiODBF ,
 le $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$, le LiCF_3SO_3 , le $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), et
 20 leurs mélanges.

De préférence, le sel conducteur est choisi
 parmi LiTFSI , LiPF_6 , LiFSI , LiBF_4 , et leurs mélanges.

L'électrolyte peut comprendre généralement
 de 0,1 à 10 mol/L de sel conducteur.

25 L'électrolyte comprend généralement de 1 à
 10 %, de préférence de 2 à 5% en volume, d'additif VEC
 par rapport au volume du liquide ionique.

Avantageusement, l'électrolyte peut n'être
 constitué que par le ou les électrolyte(s) ionique(s),
 30 le ou les sel(s) conducteur(s) et l'additif organique.

Un premier électrolyte préféré selon l'invention comprend 1,6 mol/l de LiTFSI dans le solvant liquide ionique PP₁₃TFSI, et de 1 à 10% en volume, de préférence 5% en volume de VEC.

5 Un deuxième électrolyte préféré selon l'invention comprend 1,6 mol/l de LiTFSI dans le solvant liquide ionique HMITFSI, et de 1 à 10% en volume, de préférence 5% en volume de VEC.

10 Un troisième électrolyte préféré selon l'invention comprend 1,6 mol/l de LiTFSI dans le solvant liquide ionique DMBITFSI, et de 1 à 10% en volume, de préférence 5% en volume de VEC.

15 Un quatrième électrolyte préféré selon l'invention comprend 1,6 mol/l de LiTFSI dans le solvant liquide ionique BMITFSI, et de 1 à 10% en volume, de préférence 5% en volume de VEC.

L'invention concerne en outre un système électrochimique comprenant un électrolyte tel que défini ci-dessus.

20 L'invention a également trait à un accumulateur électrochimique rechargeable, en particulier un accumulateur au lithium ion comprenant un électrolyte tel que défini ci-dessus, une électrode positive, et une électrode négative.

25 De préférence, l'électrode négative de cet accumulateur au lithium est une électrode en carbone graphite et l'électrode positive est une électrode en LiFePO₄.

30 En effet la mise en œuvre de l'électrolyte selon l'invention est particulièrement avantageuse avec une telle électrode négative avec laquelle il est

totallement compatible et assure d'excellentes performances.

L'accumulateur selon l'invention peut être une pile bouton.

5 L'invention va maintenant être décrite de manière plus précise dans la description qui suit, donnée à titre illustratif et non limitatif, en référence aux dessins joints dans lesquels :

- La Figure 1 est une vue schématique en
10 coupe verticale d'un accumulateur sous forme de pile bouton comprenant un électrolyte, par exemple un électrolyte à tester, selon l'invention, tel que l'électrolyte préparé dans l'Exemple 1. ou dans l'Exemple 2, ou bien un électrolyte comparatif.

15 - La Figure 2 est un graphique qui compare les performances en cyclage pour un électrolyte selon l'invention $PP_{13}TFSI + 1,6 M LiTFSI$ avec respectivement 5% d'additif VEC (courbe 1 : charge ; courbe 2 : décharge), 20 % d'additif VEC (courbe 3 :
20 charge ; courbe 4 : décharge) ; pour un électrolyte comparatif $PP_{13}TFSI + 1,6 M LiTFSI$ sans additif organique (courbe 5 : charge ; courbe 6 : décharge) ; et pour un électrolyte organique "ORG" (courbe 7 : charge ; courbe 8 : décharge). En abscisse est porté le
25 nombre de cycles et en ordonnée est porté le pourcentage de capacité théorique.

- La Figure 3 est un graphique qui compare les performances en cyclage pour un électrolyte selon l'invention $PP_{13}TFSI + 1,6 M LiTFSI$ avec
30 respectivement 2% d'additif VEC (courbe 1), 5% d'additif VEC (courbe 2), et 10% d'additif VEC (courbe

3), et pour un électrolyte comparatif PP₁₃TFSI + 1,6 M LiTFSI sans additif organique (courbe 4). En abscisse est porté le nombre de cycles et en ordonnée est porté le pourcentage de capacité pratique.

5 - La Figure 4 est un graphique qui compare les performances en cyclage pour un électrolyte selon l'invention HMITFSI+1,6 M LiTFSI avec respectivement 2% d'additif VEC (courbe 1), et 5% d'additif VEC (courbe 2) ; pour un électrolyte comparatif HMITFSI + 1,6 M LiTFSI sans additif organique (courbe 3) ; et pour un électrolyte organique "ORG" (courbe 4). En abscisse est porté le nombre de cycles et en ordonnée est porté le pourcentage de capacité pratique.

15 - La Figure 5 est un graphique qui compare les performances en cyclage pour un électrolyte selon l'invention PP13TFSI+1,6 M LiTFSI avec 5% d'additif VEC (courbe 1) ; pour un électrolyte selon l'invention HMITFSI + 1,6 M LiTFSI avec 5% d'additif VEC (courbe 2) ; et pour un électrolyte organique "ORG" (courbe 3). En abscisse est porté le nombre de cycles et en ordonnée est porté le pourcentage de capacité pratique.

25 Cette description se réfère généralement plus particulièrement à un mode de réalisation dans lequel l'électrolyte liquide est l'électrolyte liquide d'un accumulateur rechargeable au lithium, et plus particulièrement d'un accumulateur lithium ion dans lequel l'électrode négative est une électrode en carbone graphite et l'électrode positive est de préférence une électrode en LiFePO₄ car la mise en

30

œuvre de l'électrolyte selon l'invention s'est avérée particulièrement avantageuse dans ce type d'accumulateur. Mais il est bien évident que la description qui suit pourra facilement être étendue, le cas échéant, à tout électrolyte liquide pouvant être mis en œuvre dans tout dispositif ou système électrochimique.

L'électrolyte liquide ionique selon l'invention comprend au moins un liquide ionique, jouant le rôle de solvant, de formule C^+A^- où C^+ représente un cation et A^- représente un anion, au moins un sel conducteur, et en outre au moins un additif qui est le carbonate de vinyléthylène.

Par au moins un liquide ionique on entend que l'électrolyte selon l'invention peut comprendre un seul liquide ionique ou qu'il peut comprendre plusieurs de ces liquides ioniques qui peuvent différer par exemple par la nature du cation et/ou de l'anion les constituant.

De même, par au moins un sel conducteur, on entend que l'électrolyte selon l'invention peut comprendre un seul ou plusieurs sel(s) conducteur(s).

Le liquide ionique de l'électrolyte selon l'invention joue le rôle de solvant pour le sel conducteur. Par « liquide » on entend généralement que le solvant liquide ionique est liquide dans une plage de température de 0 à 200°C, et qu'il est notamment liquide au voisinage de la température ambiante à savoir de 15 à 30°C, de préférence de 20 à 25°C.

Le liquide ionique de l'électrolyte ionique selon l'invention est généralement thermiquement stable

jusqu'à une température pouvant atteindre 450°C par exemple.

Il a été constaté de manière surprenante que l'électrolyte liquide ionique selon l'invention
5 était également thermiquement stable jusqu'à des températures aussi élevées, ce qui signifie que l'addition de l'additif organique n'altère pas la stabilité thermique de l'électrolyte liquide ionique qui a globalement une stabilité thermique comparable à
10 celle, élevée, du solvant ionique.

Par exemple alors que le VEC seul se dégrade à 230°C, des analyses de thermogravimétrie réalisées sur l'électrolyte liquide ionique avec l'additif spécifique VEC selon l'invention ont montré
15 que cet électrolyte était stable jusqu'à 450°C.

Il n'existe aucune limitation quant au choix pour le cation C^+ du liquide ionique.

De préférence, le cation C^+ est choisi parmi les cations organiques, notamment les cations
20 organiques « volumineux », c'est-à-dire les cations comportant des groupes connus de l'homme du métier en chimie organique pour présenter un encombrement stérique important.

Ainsi, le cation C^+ du liquide ionique peut
25 être choisi parmi les cations hydroxonium, oxonium, ammonium, amidinium, phosphonium, uronium, thiouronium, guanidinium, sulfonium, phospholium, phosphorolium, Iodonium, carbonium ; les cations hétérocycliques, et les formes tautomères de ces cations.

30 Par cations hétérocycliques on entend des cations issus d'hétérocycles c'est-à-dire des cycles

comprenant un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi(s) généralement parmi, N, O, P, et S.

Ces hétérocycles peuvent être saturés, insaturés, ou aromatiques, et ils peuvent en outre être
5 condensés avec un ou plusieurs autres hétérocycle(s) et/ou un ou plusieurs autres cycle(s) carboné(s) saturé(s), insaturé(s) ou aromatique(s).

En d'autres termes ces hétérocycles peuvent être monocycliques ou polycycliques.

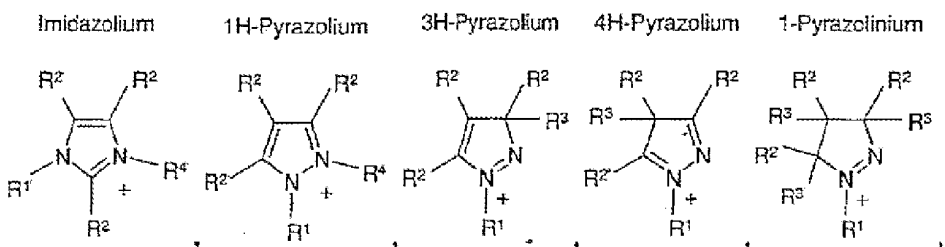
10 Ces hétérocycles peuvent en outre être substitués par un ou plusieurs substituant(s), identiques ou différents, choisi(s) de préférence parmi les groupes alkyle linéaires ou ramifiés de 1 à 20 atomes de carbone tels que les groupes méthyle, éthyle,
15 n-propyle, i-propyle, n-butyle, i-butyle, et t-butyle; les groupes cycloalkyle de 3 à 7C ; les groupes alcényles linéaires ou ramifiés de 1 à 20 atomes de carbone ; les groupes alcynyles linéaires ou ramifiés de 1 à 20 atomes de carbone ; les groupes aryle de 6 à
20 10 atomes de carbone tels que le groupe phényle ; les groupes alkyl (1 à 20 C) - aryle (6 à 10 C) tels que le groupe benzyle.

Les cations hétérocycliques pourront être choisis parmi les cations pyridinium, quinolinium,
25 isoquinolinium, imidazolium, pyrazolium, imidazolinium, triazolium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrrolidinium, thiazolium, oxazolium, pyrazinium, piperazinium, pipéridinium, pyrrolium, pyrizinium, indolium, quinoxalinium, thiomorpholinium, morpholinium, et
30 indolinium.

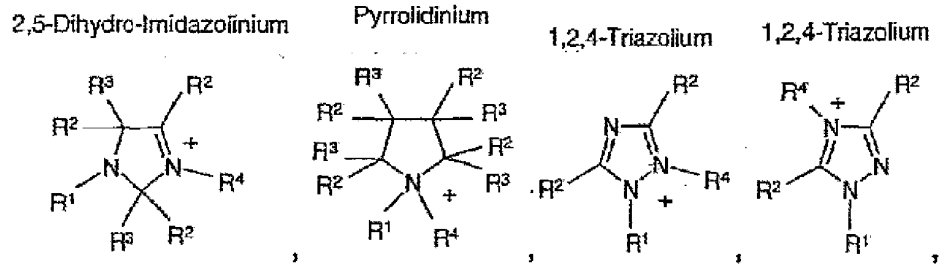
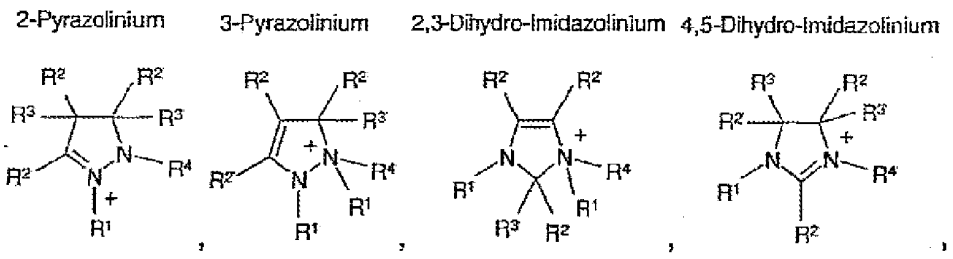
Ces cations pouvant être éventuellement substitués comme défini ci-dessus.

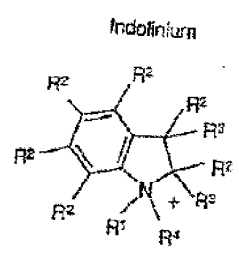
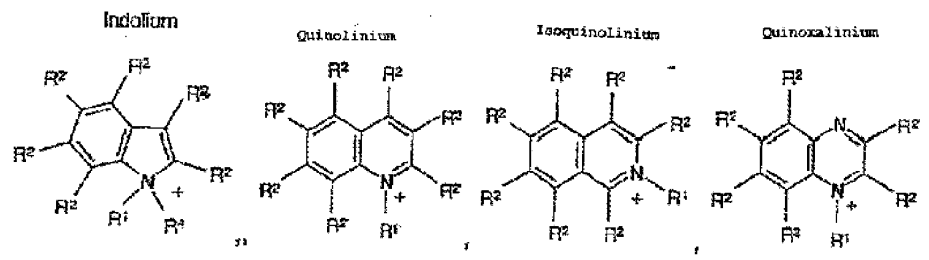
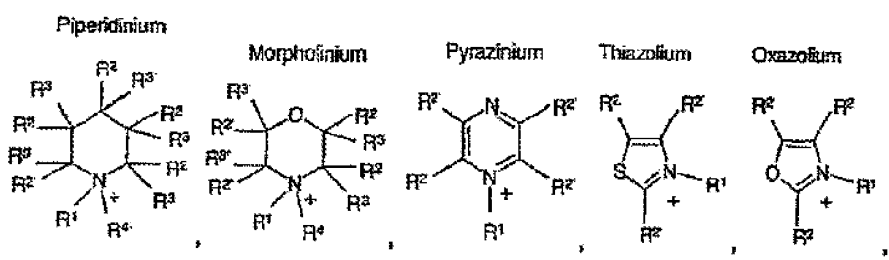
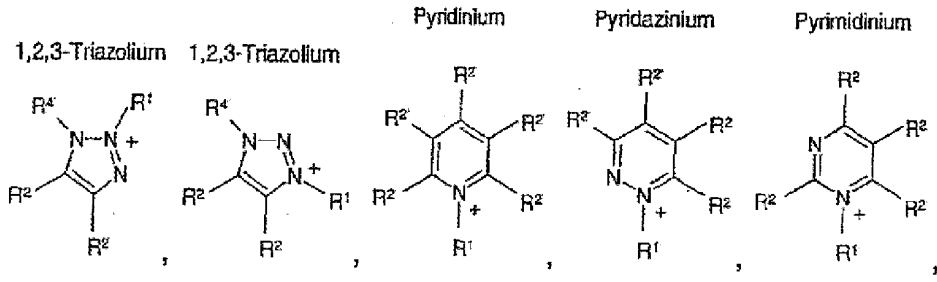
Les cations hétérocycliques incluent aussi les formes tautomères de ceux-ci.

5 On donne ci-dessous des exemples de cations hétérocycliques qui peuvent constituer le cation C⁺ du solvant liquide ionique de l'électrolyte selon l'invention :



10





5

Dans ces formules les groupes R¹, R², R³ et R⁴, indépendamment les uns des autres, représentent un atome d'hydrogène ou un substituant choisi de préférence parmi les groupes déjà énumérés plus haut, notamment les groupes alkyle linéaires ou ramifiés de 1 à 20 C.

La diversité des liquides ioniques est telle qu'il est possible de préparer un grand nombre d'électrolytes. Cependant, des familles de liquides ioniques sont plus intéressantes, notamment pour les applications plus particulièrement visées dans la présente. Ces familles de liquides ioniques sont définies par le type de cation C^+ mis en œuvre.

Ainsi, de préférence, le cation C^+ du liquide ionique de l'électrolyte selon l'invention sera choisi parmi les imidazoliums non substitués ou substitués tels que les di-, tri-, tétra- et penta-alkyl imidazoliums, les ammoniums quaternaires, les pipéridiniums non substitués ou substitués tels que les dialkylpipéridiniums, les pyrrolidiniums non substitués ou substitués tels que les dialkylpyrrolidiniums, les pyrazoliums non substitués ou substitués, les dialkylpyrazoliums, les pyridiniums non substitués ou substitués tels que les alkylpyridiniums, les phosphoniums les tétraalkylphosphoniums, et les sulfoniums tels que les trialkylsulfoniums.

De préférence le cation C^+ du liquide ionique est choisi parmi les pipéridiniums tels que les dialkylpipéridiniums, les ammoniums quaternaires tels que les ammoniums quaternaires portant quatre groupes alkyles, et les imidazoliums tels que les imidazoliums di-, tri-, tetra-, et penta substitués comme les di-, tri-, tétra- et penta-alkyl, imidazoliums.

Comme on l'a déjà précisé plus haut, les groupes alkyle ont de 1 à 20 C et peuvent être linéaires ou ramifiés.

Dans la présente lorsqu'une substitution par plusieurs groupes alkyle est mentionnée (« dialkyl », « trialkyl » etc...) ces groupes alkyle peuvent être identiques ou différents.

5 Parmi ces cations les dialkylpipéridinium, les ammoniums quaternaires portant quatre groupes alkyles, et les di-, tri-, tétra- et penta-alkyl, imidazoliums sont particulièrement préférés. Toutefois, en ce qui concerne les cations imidazolium, les
10 imidazolium di- et tri- substitués présentent de meilleures propriétés physico-chimiques et électrochimiques et sont donc encore plus préférés.

Ces cations préférés ont été sélectionnés car le cation imidazolium possède les conductivités
15 ioniques les plus grandes ainsi que la plus faible viscosité. Le cation pipéridinium montre lui une très grande stabilité électrochimique et des grandeurs de conductivité ionique et de viscosité moyenne. Enfin, Les ammoniums quaternaires sont très stables
20 électrochimiquement mais présentent des conductivités ioniques très faibles.

Les cations préférés entre tous sont choisis parmi le N, N-propyl-méthylpipéridinium, le 1-hexyl-3-méthylimidazolium, le 1-n-butyl-3-méthylimidazolium et le 1,2 diméthyl-3-n-butylimidazolium car il s'est avéré qu'avec ces trois
25 cations spécifiques choisis parmi un très grand nombre de cations possibles d'excellentes propriétés, et des performances étonnamment améliorées étaient obtenues.
30 Ces cations présentent notamment l'avantage d'être

inertes vis-à-vis du matériau d'électrode positive LiFePO_4 .

De même, Il n'existe aucune limitation quant au choix pour l'anion A^- du liquide ionique.

5 De préférence le cation A^- du liquide ionique est choisi parmi les halogénures tels que Cl^- , BF_4^- , $\text{B}(\text{CN})_4^-$, CH_3BF_3^- , $\text{CH}_2\text{CHBF}_3^-$, CF_3BF_3^- , $\text{m-C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_3^-$ (où n est un entier tel que $1 \leq n \leq 10$), PF_6^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{COCF}_3)(\text{SOCF}_3)^-$, $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, SCN^- ,
10 SeCN^- , CuCl_2^- , et AlCl_4^- .

Des anions particulièrement préférés sont les anions BF_4^- et $\text{TFSI}^- (\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-)$.

Ces anions permettent en effet d'augmenter la conductivité ionique et de diminuer la viscosité. De plus l'anion TFSI^- est légèrement plus stable à haut
15 potentiel. Il est bien évident que d'autres anions peuvent toutefois être choisis.

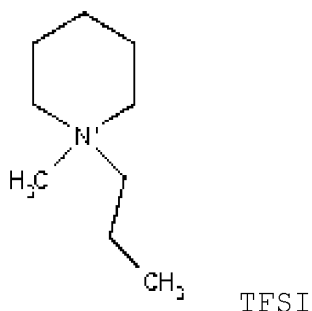
Un liquide ionique particulièrement préféré pour l'électrolyte liquide ionique selon l'invention
20 comprend en tant qu'anion un anion BF_4^- ou $\text{TFSI}^- (\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-)$ et en tant que cation un cation pipéridinium, ammonium quaternaire ou imidazolium. L'association d'un tel anion et d'un tel cation communique à l'électrolyte liquide ionique des
25 propriétés extrêmement avantageuses.

Avantageusement, le liquide ionique est choisi parmi le $\text{PP}_{13}\text{TFSI}$, ou N , N -propyl-méthylpipéridinium bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure ; le HMITFSI ou (1-hexyl-3-méthylimidazolium)
30 bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure ; le DMBIFSI ou (1,2-diméthyl-3-n-butylimidazolium) bis

(trifluorométhanesulfonyl) imidure ; le BMITFSI ou (1-n-butyl-3-méthylimidazolium) bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure ; et leurs mélanges.

Le PP₁₃TFSI répond à la formule suivante :

5



10 Ces liquides ioniques qui comprennent l'association d'un cation spécifique et d'un anion spécifique présentent des propriétés étonnamment avantageuses, et notamment une meilleure stabilité du cation en réduction.

15 Il n'existe aucune limitation quant au choix du sel conducteur de l'électrolyte liquide ionique selon l'invention.

20 Le sel conducteur est de préférence un sel de lithium, notamment dans le cas où l'électrolyte liquide ionique selon l'invention est l'électrolyte d'un accumulateur rechargeable au lithium ou au lithium-ion.

25 Ce sel de lithium peut être choisi parmi le LiPF₆ : hexafluorophosphate de lithium, le LiBF₄ : tétrafluoroborate de lithium, le LiAsF₆ : hexafluoroarsenate de lithium, le LiClO₄ : perchlorate de lithium, le LiBOB : bis oxalatoborate de lithium, le LiFSI : bis (fluorosulfonyl) imidure de lithium, les

sels de formule générale $\text{Li} [\text{N} (\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}) (\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})]$
 où n et m identiques ou différents sont des entiers
 naturels compris entre 1 et 10, tels que le LiTFSI :
 bis (trifluorométhylsulfonyl) imidure de lithium ou
 5 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, ou le LiBeti : bis
 (perfluoroéthylsulfonyl) imidure de lithium, le LiODBF,
 le $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$, le LiCF_3SO_3 , le $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), et
 leurs mélanges.

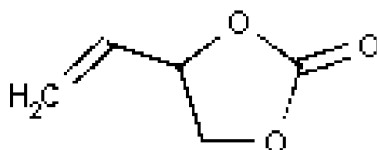
Les sels de lithium à ajouter dans les
 10 liquides ioniques sont préférentiellement, dans
 l'ordre : LiTFSI, LiPF_6 , LiFSI, LiBF_4 .

En effet, les meilleures conductivités
 ioniques sont obtenues pour ces sels, et de plus avec
 LiTFSI la viscosité est la plus faible.

15 La concentration totale du ou des sels
 conducteur(s) dans les liquides ioniques peut être
 comprise entre 0,1 mol/l par litre de solvant liquide
 ionique jusqu'à leur limite de solubilité dans le
 solvant liquide ionique choisi, de préférence elle est
 20 de 0,1 à 10 mol/l.

L'additif organique spécifique peut être
 considéré comme le constituant essentiel, fondamental
 de l'électrolyte selon l'invention car c'est le
 constituant qui différencie l'électrolyte selon
 25 l'invention des électrolytes de l'art antérieur et
 c'est cet additif qui est à l'origine des propriétés
 surprenantes et avantageuses de l'électrolyte selon
 l'invention notamment en termes de capacité récupérée.
 Conformément à l'invention cet additif organique est le
 30 carbonate de vinyléthylène ou 4-vinyl-1, 3-dioxolane-2-
 one qui répond à la formule suivante :

Formule du VEC :



L'électrolyte selon l'invention comprend
5 généralement de 1 à 10 %, de préférence de 2 à 5% en
volume, d'additif par rapport au volume de liquide
ionique. Une amélioration des performances est
obtenue dans la plage de 1 à 10% précitée, et ce
même avec l'addition d'un faible pourcentage
10 d'additif, tel que 1% en volume, toutefois les
meilleures performances sont obtenues dans la plage
étroite de 2 à 5% en volume et le pourcentage
optimal est de 5% en volume pour lequel les
meilleures performances et améliorations sont
15 obtenues.

L'électrolyte selon l'invention peut ne
contenir que le ou les liquide(s) ionique(s), que le
ou les sel(s) conducteur(s) et que l'additif
organique, en d'autres termes l'électrolyte selon
20 l'invention peut être constitué par le ou les
liquide(s) ionique(s), le ou les sel(s) conducteur(s)
et l'additif organique.

Un premier électrolyte préféré selon
l'invention comprend 1,6 mol/l de LiTFSI dans le
25 solvant liquide ionique PP₁₃TFSI, et de 1 à 10% en
volume, de préférence 5% en volume de VEC.

Un deuxième électrolyte préféré selon
l'invention comprend 1,6 mol/l de LiTFSI dans le

solvant liquide ionique HMITFSI, et de 1 à 10% en volume, de préférence 5% en volume de VEC.

Un troisième électrolyte préféré selon l'invention comprend 1,6 mol/l de LiTFSI dans le
5 solvant liquide ionique DMBITFSI, et de 1 à 10% en volume, de préférence 5% en volume de VEC.

Un quatrième électrolyte préféré selon l'invention comprend 1,6 mol/l de LiTFSI dans le solvant liquide ionique BMITFSI, et de 1 à 10% en
10 volume, de préférence 5% en volume de VEC.

Il s'est avéré de manière étonnante que chacun de ces quatre électrolytes présentait un ensemble de propriétés remarquables.

Rien ne pouvait laisser prévoir qu'en
15 choisissant un solvant liquide ionique particulier parmi tous les solvants liquides ioniques existant, un sel conducteur particulier parmi tous les sels conducteurs connus, en utilisant comme additif organique spécifiquement le VEC, et en outre en
20 sélectionnant des proportions spécifiques pour chacun de ces composants, il serait possible d'obtenir une telle combinaison de propriétés.

Chacun de ces quatre électrolytes résulte au moins d'une triple voire sextuple sélection.

25 Chacun de ces quatre électrolytes présente des performances remarquables dans les accumulateurs au lithium notamment en matière de capacité et de capacité pratique récupérée, ces performances sont supérieures à celles d'un électrolyte organique par exemple de 15 à
30 30%.

Ces performances sont également, de manière étonnante, supérieures à celles de l'électrolyte liquide ionique sans additif.

Ces quatre électrolytes sont stables jusqu'à de très hautes températures par exemple jusqu'à 450°C, ils ne sont pas inflammables au-dessus de 50°C et ils peuvent fonctionner sans problème à de telles températures, en effet tous leurs constituants sont compatibles pour une mise en œuvre à ces températures.

L'électrolyte liquide ionique décrit plus haut peut être utilisé dans tout système électrochimique mettant en œuvre un électrolyte.

Ce système électrochimique peut être notamment un accumulateur électrochimique rechargeable à électrolyte non aqueux tel qu'un accumulateur ou une batterie au lithium, qui outre l'électrolyte liquide ionique tel que défini plus haut comprend une électrode positive et une électrode négative.

Les électrodes comprennent un liant qui est généralement un polymère organique, une matière électrochimiquement active d'électrode positive ou négative, éventuellement un ou des additif(s) conducteur(s) électronique(s), et un collecteur de courant.

Dans l'électrode positive la matière électrochimiquement active peut être choisie parmi les composés déjà cités plus haut dans la présente description; et parmi LiCoO_2 ; les composés dérivés de LiCoO_2 obtenus par substitution de préférence par Al, Ti, Mg, Ni et Mn, par exemple $\text{LiAl}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ou $x < 0,5$ et $y < 1$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_x\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$; LiMn_2O_4 ; LiNiO_2 ; les

composés dérivés de LiMn_2O_4 obtenus par substitution de préférence par Al, Ni et Co ; LiMnO_2 ; les composés dérivés de LiMnO_2 obtenus par substitution de préférence par Al, Ni, Co, Fe, Cr et Cu, par exemple
 5 $\text{LiNi}_{0,5}\text{O}_2$; les olivines LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LiMnPO_4 , LiCoPO_4 ; les phosphates et les sulfates de fer hydratés ou non ; $\text{LiFe}_2(\text{PO}_4)_3$; les phosphates et les sulfates de vanadyle hydratés ou non, par exemple VOSO_4 et Li_xVOPO_4 ; $n\text{H}_2\text{O}$ ($0 < x < 3$, $0 < n < 2$) ; $\text{Li}_{(1+x)}\text{V}_3\text{O}_8$, $0 < x < 4$;
 10 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$, $n\text{H}_2\text{O}$, avec $0 < x < 3$ et $0 < n < 2$; et leurs mélanges.

Dans l'électrode négative, la matière électrochimiquement active peut être choisie parmi les composés déjà cités plus haut dans la présente description ; et parmi les composés carbonés tels que
 15 les graphites naturels ou synthétiques et les carbones désordonnés ; les alliages de lithium de type Li_xM avec $\text{M}=\text{Sn}$, Sb , Si ; les composés $\text{Li}_x\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ avec $0 < x < 13$; les borates de fer ; les oxydes simples à décomposition réversible par exemple CoO , Co_2O_3 , Fe_2O_3 ; les pnictures,
 20 par exemple $\text{Li}_{(3-x-y)}\text{Co}_y\text{N}$, $\text{Li}_{(3-x-y)}\text{Fe}_y\text{N}$, Li_xMnP_4 , Li_xFeP_2 ; Li_xFeSb_2 ; et les oxydes à insertion tels que les titanates par exemple TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_xNiP_2 , Li_xNiP_3 , MoO_3 et WO_3 et leurs mélanges, ou tout matériau connu de l'homme du métier dans ce domaine de la technique.

25 L'additif conducteur électronique éventuel peut être choisi parmi les particules métalliques telles que les particules d'Ag, le graphite, le noir de carbone, les fibres de carbone, les nanofils de carbone, les nanotubes de carbone et les polymères
 30 conducteurs électroniques, et leurs mélanges.

Il s'est avéré que l'électrolyte liquide ionique selon l'invention convenait particulièrement bien à une mise en œuvre dans un accumulateur lithium ion dans lequel l'électrode négative est une électrode en carbone graphite et l'électrode positive est de 5 préférence une électrode en LiFePO_4 . En effet, de manière surprenante, l'ajout à un électrolyte liquide ionique conformément à l'invention d'un additif organique spécifique permet pour la première fois 10 l'utilisation d'un électrolyte liquide ionique, constitué essentiellement d'un solvant ionique avec une telle électrode négative en carbone graphite, tout en obtenant un accumulateur avec d'excellentes performances et une longue durée de vie. Il était 15 auparavant considéré qu'il était impossible d'utiliser un électrolyte liquide ionique avec une électrode en carbone graphite, et à cet égard l'invention va à l'encontre d'un préjugé largement répandu dans ce domaine technique et triomphe de ce préjugé. Ces effets 20 particulièrement surprenants et avantageux liés à la mise en œuvre dans l'électrolyte liquide ionique selon l'invention d'un additif spécifique peuvent être expliqués par le fait que l'additif agit sur la surface de l'électrode de graphite en y déposant une couche de 25 passivation stable, faiblement résistive et homogène.

Les collecteurs de courant sont généralement en cuivre pour l'électrode négative, ou en aluminium pour l'électrode positive.

L'accumulateur peut avoir notamment la 30 forme d'une pile bouton.

Les différents éléments d'une pile bouton, en acier inoxydable 316L, sont décrits sur la figure 1.

Ces éléments sont les suivants :

- les parties supérieure (5) et inférieure (6) du boîtier en inox,
- le joint en polypropylène (8),
- les cales en inox (4), qui servent à la fois éventuellement à la découpe du lithium métal puis, plus tard, à assurer le bon contact des collecteurs de courant avec les parties externes de la pile,
- un ressort (7), qui assure le contact entre tous les éléments,
- un séparateur microporeux (2),
- des électrodes (1) (3).

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre illustratif et non limitatif.

Exemple 1 :

On prépare des électrolytes conformes à l'invention comprenant un liquide ionique, un sel de lithium et un additif organique.

- o le liquide ionique est le PP₁₃TFSI, ou N, N propyl-méthylpipéridinium bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure ;
- o le sel de lithium est le LiTFSI ;
- o l'additif organique est le carbonate de vinyléthylène.

Les électrolytes sont formulés en dissolvant 1,6 mol/l de LiPF₆ dans le solvant liquide ionique, puis en ajoutant respectivement 2%, 5%, 10% et

20% en volume d'additif organique : il s'agit de 2 %, 5 %, 10 % ou 20 % par rapport au volume de liquide ionique ajouté à la poudre de sel de lithium.

5 **Exemple 2 :**

On prépare des électrolytes conformes à l'invention comprenant un liquide ionique, un sel de lithium et un additif organique.

10 o le liquide ionique est le HMITFSI ou 1-hexyl-3-méthylimidazolium bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure.

o le sel de lithium est le LiTFSI, ou hexafluorophosphate de lithium.

15 o l'additif organique est le carbonate de vinyléthylène (« vinyl ethylene carbonate » ou « VEC » en anglais).

L'électrolyte est formulé en dissolvant 1,6 mol/l de LiTFSI dans le solvant liquide ionique puis en ajoutant respectivement 2 et 5 % en masse
20 d'additif organique.

Les électrolytes préparés ci-dessus dans les Exemples 1 et 2 ont ensuite été testés en cellule format pile bouton.

25 On a également testé en cellule format pile bouton un premier électrolyte comparatif qui est un électrolyte organique classique "ORG" qui contient du EC (éthylène carbonate), du PC (Propylène carbonate) et du DMC (Diméthyl carbonate) dans les proportions massiques de 1/1/3 respectivement. Dans ces solvants,
30 on ajoute ensuite 1 mol/L de LiPF_6 . Et à l'ensemble

constitué par les solvants organiques et le sel de lithium, on ajoute 2 % en masse de VC.

On a aussi testé de la même manière en format pile bouton, un deuxième et un troisième électrolyte comparatifs qui sont des électrolytes identiques à ceux des exemples 1 et 2 mais sans additif. IL s'agit des électrolytes $PP_{13}TFSI + 1,6 M LiTFSI$ ou $HMITFSI + 1,6 M LiTFSI$.

Chaque pile bouton est montée en respectant scrupuleusement le même protocole. Sont ainsi empilés à partir du fond du boîtier de la pile comme cela est montré sur la figure 1 :

- une électrode négative (1) $\varnothing 14$ mm, il s'agit pour ces tests d'une électrode dont la matière active est du Carbone graphite dans laquelle s'insère le lithium au cours du fonctionnement de l'accumulateur, mais on pourrait utiliser toute autre matière active d'électrode négative choisie notamment parmi les matières actives classiques utilisées dans la technique pour une électrode négative en milieu non aqueux, l'électrode est en outre constituée par un liant polymère et par des conducteurs électroniques ;

- 200 μl d'électrolyte tel que préparé dans l'exemple 1 ou dans l'exemple 2 ;

- un séparateur qui est une membrane microporeuse en polyoléfine, plus précisément une membrane microporeuse en polypropylène Celgard® (2) $\varnothing 16,5$ mm ;

- une électrode positive dont la matière active est du $Li FePO_4$ mais on pourrait utiliser tout autre type de matière active d'électrode positive

choisie notamment parmi les matières actives classiques utilisées dans la technique pour une électrode positive en milieu non aqueux ;

- un disque ou cale en inox (4),
- 5 - un couvercle en inox (5) et un fond en inox (6) ;
- un ressort en inox (7) et un joint en polypropylène (8).

Le boîtier en inox est alors fermé à l'aide
10 d'une sertisseuse, le rendant parfaitement étanche à l'air. Pour vérifier si les piles sont opérationnelles, celles-ci sont contrôlées par la mesure de la tension à l'abandon.

Du fait de la forte réactivité du lithium
15 et de ses sels à l'oxygène et à l'eau, la mise en pile bouton se fait en boîte à gants. Celle-ci est maintenue en légère surpression sous atmosphère d'argon anhydre. Des capteurs permettent de surveiller continuellement la concentration en oxygène et en eau. Typiquement, ces
20 concentrations doivent rester inférieures à la ppm.

Les électrolytes préparés dans les exemples
1 et 2 et les électrolytes comparatifs montés dans les piles boutons conformément à la procédure décrite ci-dessus subissent des cyclages, c'est-à-dire des charges
25 et des décharges à différents régimes à courant constant pendant un nombre déterminé de cycles, pour évaluer la capacité pratique de la pile.

Par exemple une batterie qui charge en régime C/20 est une batterie à laquelle on impose un
30 courant constant pendant 20 heures dans le but de récupérer toute sa capacité C. La valeur du courant est

égale à la capacité C divisée par le nombre d'heures de charge, à savoir dans ce cas 20 heures.

Un premier protocole de test est donc réalisé selon le cyclage suivant avec au total trois cents cycles (Figure 3) :

- 15 cycles de charge-décharge $C/20$ (charge en 20 heures, décharge en 20 heures),
- 55 cycles de charge et décharge à $C/10$,
- 10 - 50 cycles de charge-décharge à $C/5$,
- 50 cycles de charge-décharge à $C/2$,
- 50 cycles à C ,
- 80 cycles à $2C$ (charge en 30 minutes).

Un second protocole de test est réalisé selon le cyclage suivant avec au total 90 cycles (Figure 4) :

- 15 cycles à $C/20$,
- 15 cycles à $C/10$,
- 15 cycles à $C/5$,
- 20 - 15 cycles à $C/2$,
- 15 cycles à C ,
- 15 cycles à $2C$.

Sur la Figure 2, toutes les courbes ont pour origine 10 cycles à $C/20$; 10 cycles à $C/10$; 10 cycles à $C/5$; 10 cycles à $C/2$; 10 cycles à C sauf pour "ORG" dont la courbe est identique à celle de la Figure 4 en termes de cyclage.

Pour la Figure 5, on utilise 15 cycles à $C/20$ puis 55 cycles à $C/10$.

30 La température de test est de 60°C .

Les résultats de ces tests et cyclages sont donnés sur les figures 2 à 5.

La figure 2 montre que l'ajout d'un additif selon l'invention améliore les performances des piles boutons vis-à-vis des piles avec des électrolytes liquides ioniques sans additif selon l'invention.

La figure 3 montre un gain de 80% en capacité pour un électrolyte selon l'invention comprenant 5% de VEC en volume par rapport à un électrolyte sans additif, et une récupération de 98% (avec 5% de VEC) de la capacité pratique au lieu de 20% pour l'électrolyte sans additif.

De plus, cette figure montre que 5 % d'additif est le pourcentage optimal.

La figure 4 montre que les électrolytes liquides ioniques avec additif selon l'invention sont plus performants que l'électrolyte organique classique "ORG" à 60°C.

La figure 5 montre que les électrolytes selon l'invention $PP_{13}TFSI + 1,6 M LiTFSI$ et 5% en volume de VEC et $HMITFSI + 1,6 M LiTFSI$ et 5% en volume de VEC ont de meilleures performances que l'électrolyte organique à 60°C et offrent un gain de performance de 15 à 30% par rapport aux performances des électrolytes organiques.

RÉFÉRENCES

- [1] M. HOLZAPFEL et al., Chem. Commun., 2004, 2098 - 2099
- [2] T. SATO et al., Journal of Power Sources, 138 (2004) 253 - 261
- [3] WO-A2-2005/117175
- [4] Y. Hu et al., Electrochemistry Communications, 6 (2004), 126 - 131

REVENDEICATIONS

1. Électrolyte liquide ionique comprenant au moins un liquide ionique de formule C^+A^- où C^+ représente un cation et A^- représente un anion, et au moins un sel conducteur, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un additif organique qui est le carbonate de vinyléthylène (« vinyl ethylene carbonate » ou « VEC » en anglais).
2. Électrolyte selon la revendication 1, dans lequel le cation C^+ du liquide ionique est choisi parmi les cations organiques.
3. Électrolyte selon la revendication 1, dans lequel le cation C^+ du liquide ionique est choisi parmi les cations hydroxonium, oxonium, ammonium, amidinium, phosphonium, uronium, thiouronium, guanidinium, sulfonium, phospholium, phosphorolium, iodonium, carbonium ; et les cations hétérocycliques tels que les cations pyridinium, quinolinium, isoquinolinium, imidazolium, pyrazolium, imidazolinium, triazolium, pyridazinium, pyrimidinium, pyrrolidinium, thiazolium, oxazolium, pyrazinium, piperazinium, pipéridinium, pyrrolium, pyrizinium, indolium, quinoxalinium, thiomorpholinium, morpholinium, et indolinium ; et les formes tautomères de ceux-ci.
4. Électrolyte selon la revendication 3 dans lequel le cation C^+ du liquide ionique est choisi parmi les imidazoliums non substitués ou substitués

tels que les di-, tri-, tétra- et penta-alkyl imidazoliums, les ammoniums quaternaires, les pipéridiniums non substitués ou substitués tels que les dialkylpiperidiniums, les pyrrolidiniums non substitués
5 ou substitués tels que les dialkylpyrrolidiniums, les pyrazoliums non substitués ou substitués tels que les dialkylpyrazoliums, les pyridiniums non substitués ou substitués tels que les alkylpyridiniums, les phosphoniums tels que les tétraalkylphosphoniums, les
10 sulfoniums tels que les trialkylsulfoniums ; et les formes tautomères de ceux-ci.

5. Électrolyte selon la revendication 3, dans lequel le cation C^+ du liquide ionique est choisi
15 parmi les pipéridiniums tels que les dialkylpipéridiniums ; les ammoniums quaternaires tels que les ammoniums quaternaires portant quatre groupes alkyles ; les imidazoliums tels que les imidazoliums di-, tri-, tétra-, et penta substitués comme les di-,
20 tri-, tétra- et penta-alkylimidazoliums ; et les formes tautomères de ceux-ci.

6. Electrolyte selon la revendication 5, dans lequel le cation C^+ du liquide uionique est choisi
25 parmi le N, N-propyl-méthylpipéridinium, le 1-hexyl-3-méthylimidazolium, le 1,2 diméthyl-3-n-butylimidazolium, et le 1-n-butyl-3-méthylimidazolium.

7. Électrolyte selon l'une quelconque des
30 revendications précédentes dans lequel l'anion A^- du liquide ionique est choisi parmi les halogénures tels

que Cl^- , BF_4^- , $\text{B}(\text{CN})_4^-$, CH_3BF_3^- , $\text{CH}_2\text{CHBF}_3^-$, CF_3BF_3^- , $m\text{-C}_n\text{F}_{2n+1}\text{BF}_3^-$ où n est un entier tel que $1 \leq n \leq 10$, PF_6^- , CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, $\text{N}(\text{COCF}_3)(\text{SOCF}_3)^-$, $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, SCN^- , SeCN^- , CuCl_2^- , et AlCl_4^- .

5

8. Electrolyte selon la revendication 7 dans lequel l'anion A^- du liquide ionique est choisi parmi le BF_4^- et le bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure TFSI ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$).

10

9. Électrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le liquide ionique comprend un cation C^+ choisi parmi les pipéridiniums, les ammoniums quaternaires et les imidazoliums, associé à un anion A^- choisi parmi le BF_4^- et le bis(trifluorométhanesulfonyl) imidure TFSI ($\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$).

10. Électrolyte selon la revendication 9 dans lequel le liquide ionique est choisi parmi le $\text{PP}_{13}\text{TFSI}$, ou N , N -propyl-méthylpipéridinium bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure ; le HMITFSI ou (1-hexyl-3-méthylimidazolium) bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure ; le DMBIFSI ou (1,2-diméthyl-3-n-butylimidazolium) bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure ; le BMITFSI ou (1-n-butyl-3-méthylimidazolium) bis (trifluorométhanesulfonyl) imidure ; et leurs mélanges.

11. Électrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes dans lequel le sel conducteur est choisi parmi les sels de lithium.

5 12. Électrolyte selon la revendication 11 dans lequel le sel conducteur est choisi parmi le LiPF_6 : hexafluorophosphate de lithium, le LiBF_4 : tétrafluoroborate de lithium, le LiAsF_6 : hexafluoroarsenate de lithium, le LiClO_4 : perchlorate
10 de lithium, le LiBOB : bis oxalatoborate de lithium, le LiFSI : bis (fluorosulfonyl) imidure de lithium, les sels de formule générale $\text{Li} [\text{N} (\text{SO}_2\text{C}_n\text{F}_{2n+1}) (\text{SO}_2\text{C}_m\text{F}_{2m+1})]$ où n et m identiques ou différents sont des entiers naturels compris entre 1 et 10, tels que le LiTFSI :
15 bis (trifluorométhylsulfonyl) imidure de lithium ou $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, ou le LiBeti : bis (perfluoroéthylsulfonyl) imidure de lithium, le LiODBF , le $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$, le LiCF_3SO_3 , le $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), et leurs mélanges.

20

13. Électrolyte selon la revendication 12 dans lequel le sel conducteur est le LiTFSI .

14. Électrolyte selon l'une quelconque des
25 revendications précédentes qui comprend de 0,1 à 10 mol/L de sel conducteur.

15. Electrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes qui comprend de 1 à 10 %, de
30 préférence de 2 à 5% en volume, d'additif ; par rapport au volume du liquide ionique.

16. Électrolyte selon l'une quelconque des revendications précédentes constitué par le ou les électrolyte(s) ionique(s), le ou les sel(s) conducteur(s) et l'additif.

5

17. Électrolyte liquide selon l'une quelconque des revendications précédentes qui comprend 1,6 mol/l de LiTFSI dans le solvant liquide ionique $PP_{13}TFSI$, et de 1 à 10% en volume, de préférence 5% en volume de VEC.

10

18. Électrolyte liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 qui comprend 1,6 mol/l de LiTFSI dans le solvant liquide ionique HMITFSI, et de 1 à 10% en volume, de préférence 5% en volume de VEC.

15

19. Électrolyte liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 qui comprend 1,6 mol/l de LiTFSI dans le solvant liquide ionique DMBITFSI, et de 1 à 10% en volume, de préférence 5% en volume de VEC.

20

20. Electrolyte liquide selon l'une quelconque des revendications 1 à 16 qui comprend 1,6 mol/l de LiTFSI dans le solvant liquide ionique BMITFSI, et de 1 à 10 % en volume, de préférence 5 % en volume de VEC.

25

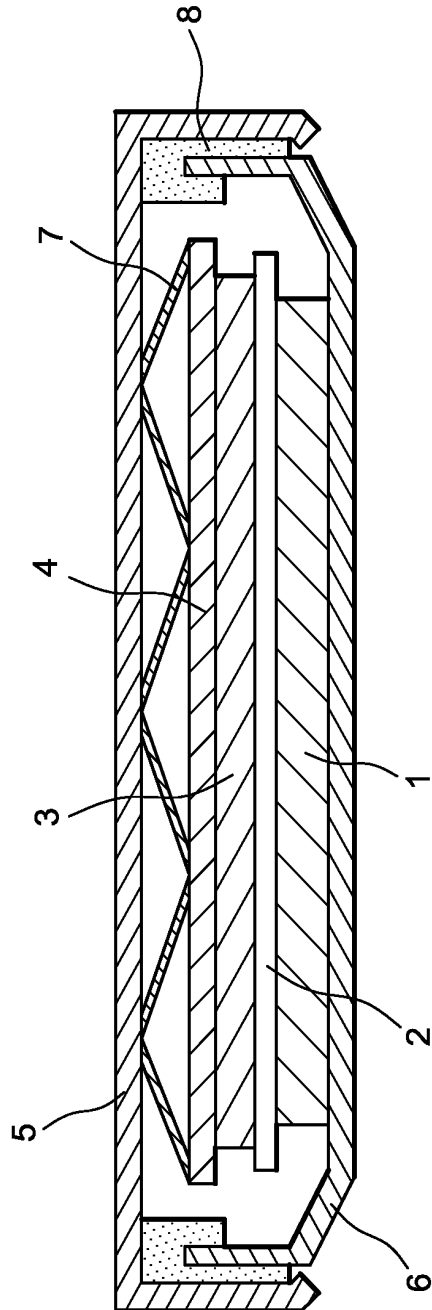
21. Système électrochimique comprenant un électrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.

30

22. Accumulateur électrochimique rechargeable, en particulier accumulateur au lithium comprenant un électrolyte selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, une électrode positive et une électrode négative.

23. Accumulateur selon la revendication 22 qui est un accumulateur lithium ion dans lequel l'électrode négative est une électrode en carbone graphite et l'électrode positive est une électrode en LiFePO_4 .

24. Accumulateur selon la revendication 23 qui est une pile bouton.



2 / 3

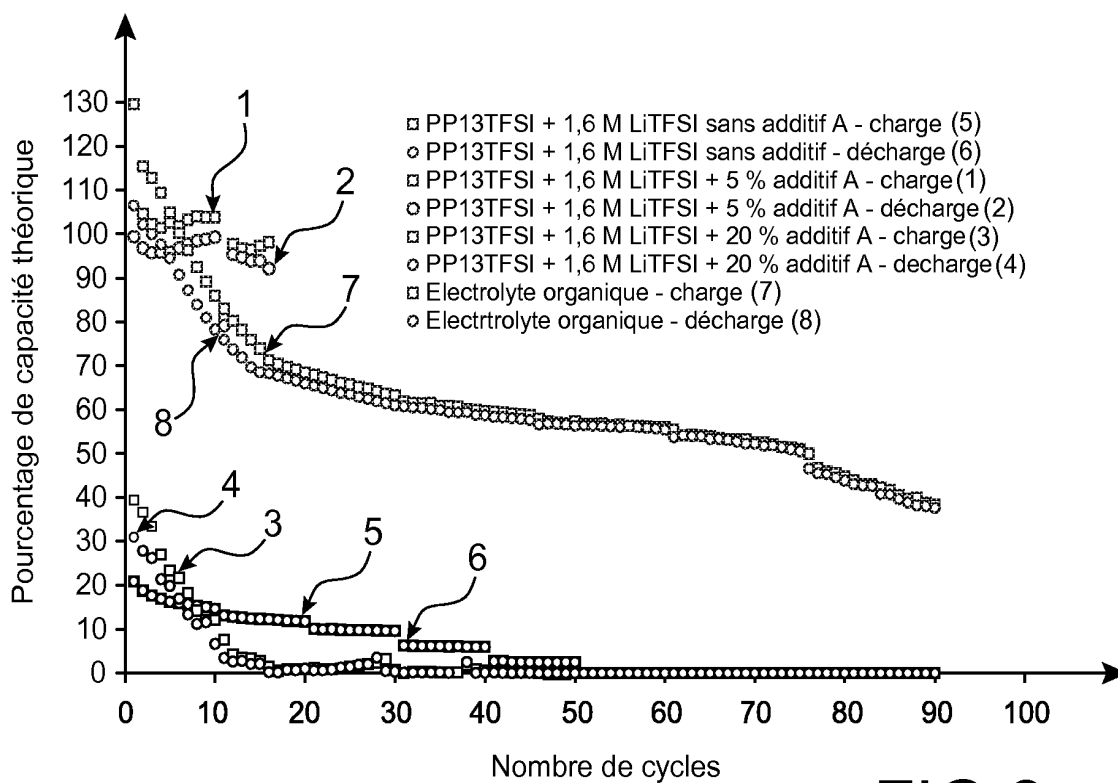


FIG. 2

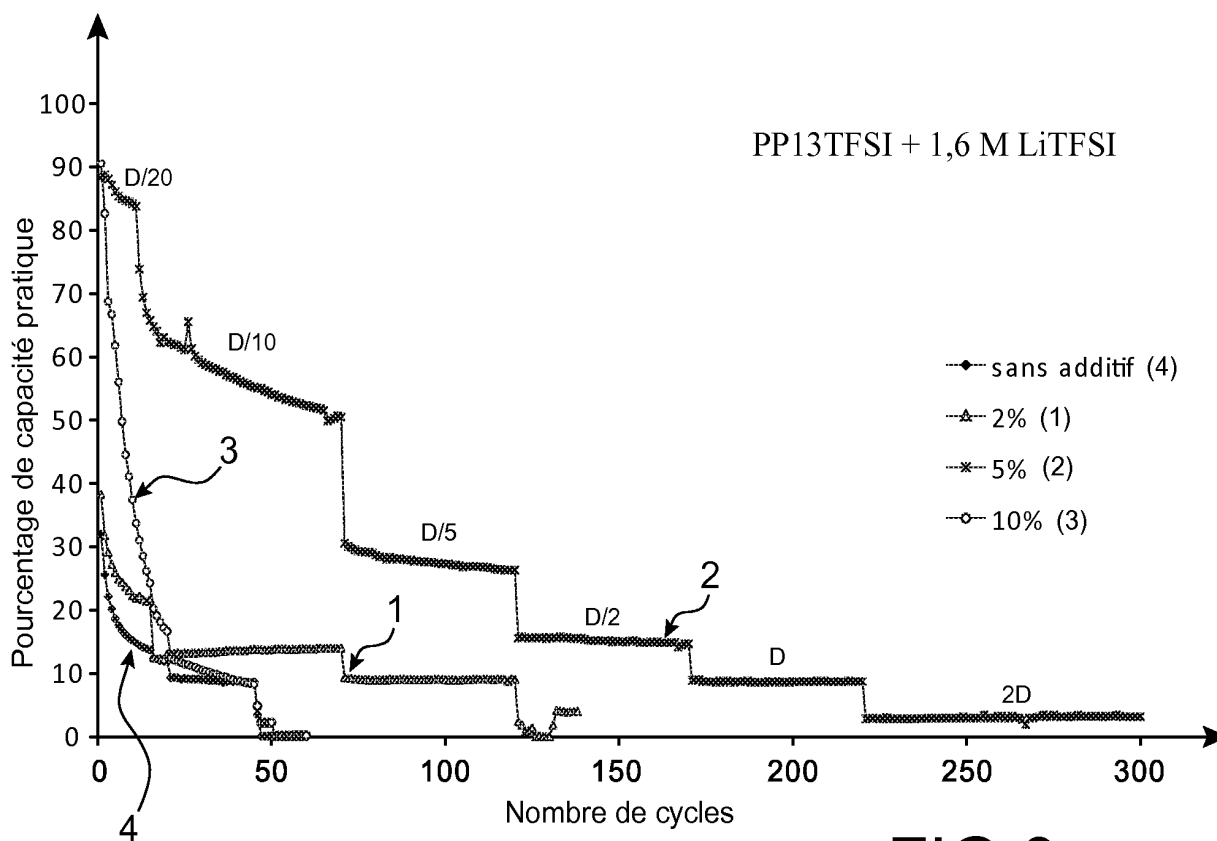


FIG. 3

3 / 3

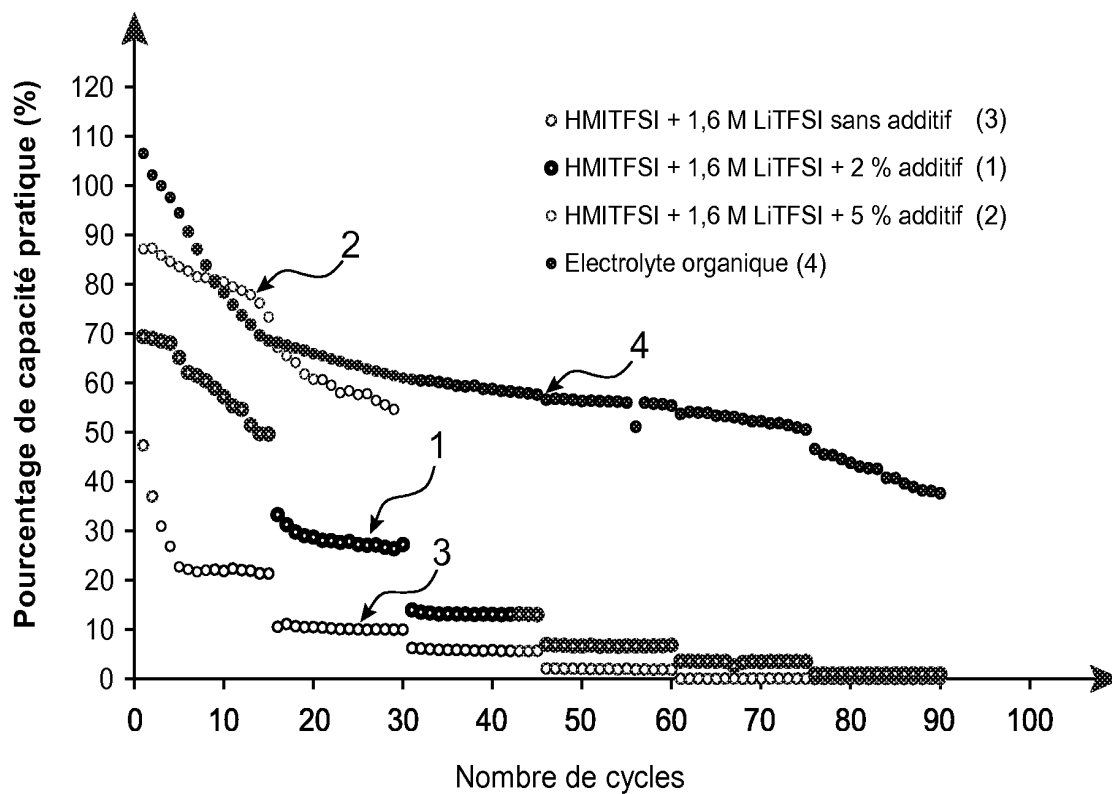


FIG.4

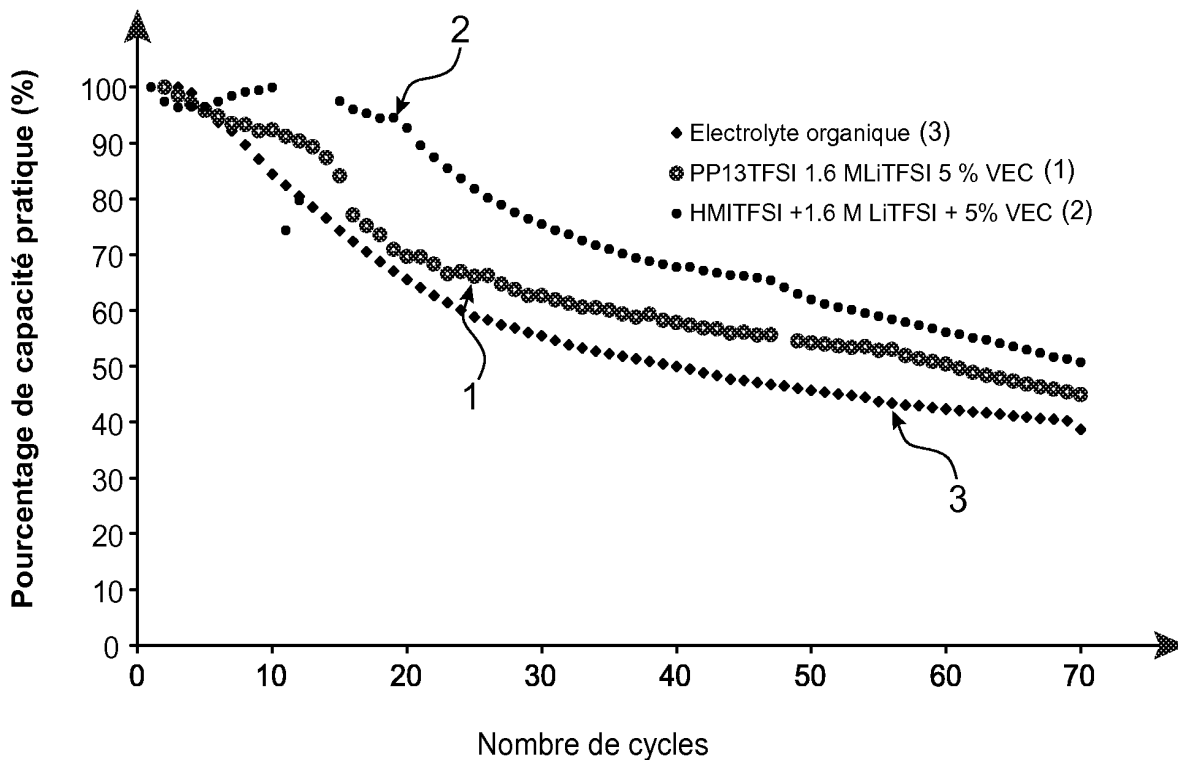


FIG.5



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**

N° d'enregistrement
national

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

FA 711907
FR 0855805

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 2006/087797 A1 (MATSUI TOORU [JP] ET AL) 27 avril 2006 (2006-04-27) * alinéas [0016], [0021] - [0031], [0065] - [0085] *	1-10, 14-16, 21,22	H01M10/26 H01M10/24 H01M6/04
X	US 2007/243463 A1 (MATSUI TOORU [JP] ET AL) 18 octobre 2007 (2007-10-18)	1-9,11, 12,15, 16,21-24	
Y	* alinéas [0012] - [0018], [0032] - [0041], [0048] - [0053], [0055], [0060], [0070], [0074] - [0079], [0094] - [0100], [0127] - [0155] *	13,17-20	
Y	WO 2007/088677 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD [JP]; ISHIKO ERIKO [JP]; KIKUTA MANABU []) 9 août 2007 (2007-08-09) * le document en entier *	13,17-20	
Y	& EP 1 995 817 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO LTD [JP]) 26 novembre 2008 (2008-11-26) * alinéas [0001], [0014] - [0048] *	13,17-20	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)
Y	EP 1 548 866 A (NISSHIN SPINNING [JP]) 29 juin 2005 (2005-06-29) * alinéas [0014] - [0043], [0136], [0194] - [0208] * * tableau 4 *	13,17-20	H01M
A	XU ET AL: "Additive-containing ionic liquid electrolytes for secondary lithium battery" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 160, no. 1, 29 septembre 2006 (2006-09-29), pages 621-626, XP005649275 ISSN: 0378-7753 * le document en entier *	1-24	
----- -/--			
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 janvier 2009		Langouët, Sylvain	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
X : particulièrement pertinent à lui seul		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.	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		D : cité dans la demande	
A : arrière-plan technologique		L : cité pour d'autres raisons	
O : divulgation non-écrite		
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

5 EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)



**RAPPORT DE RECHERCHE
PRÉLIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 711907
FR 0855805

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		
A	<p>LEWANDOWSKI ET AL: "Properties of the graphite-lithium anode in N-methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as an electrolyte" JOURNAL OF POWER SOURCES, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 171, no. 2, 8 septembre 2007 (2007-09-08), pages 938-943, XP022238109 ISSN: 0378-7753 * le document en entier * -----</p>	1-24	<p>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (IPC)</p>
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
20 janvier 2009		Langouët, Sylvain	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>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</p>		<p>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</p>	

5
EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET FRANÇAIS NO. FR 0855805 FA 711907**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche préliminaire visé ci-dessus.

Les dits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du 20-01-2009

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 2006087797	A1	27-04-2006	CN 1750195 A	22-03-2006
			DE 102005050611 A1	04-05-2006
			JP 2006120902 A	11-05-2006
			KR 20060049115 A	18-05-2006

US 2007243463	A1	18-10-2007	CN 101019267 A	15-08-2007
			DE 112005002021 T5	24-01-2008
			JP 2006085912 A	30-03-2006
			WO 2006030624 A1	23-03-2006
			KR 20070060108 A	12-06-2007

WO 2007088677	A	09-08-2007	CA 2641152 A1	09-08-2007
			EP 1995817 A1	26-11-2008
			JP 2007207675 A	16-08-2007

EP 1995817	A	26-11-2008	CA 2641152 A1	09-08-2007
			JP 2007207675 A	16-08-2007
			WO 2007088677 A1	09-08-2007

EP 1548866	A	29-06-2005	AU 2003262275 A1	19-03-2004
			CA 2497109 A1	11-03-2004
			CN 1679200 A	05-10-2005
			WO 2004021500 A1	11-03-2004
			JP 2004146346 A	20-05-2004
			KR 20050056994 A	16-06-2005
			US 2006035137 A1	16-02-2006
