



(86) **Date de dépôt PCT/PCT Filing Date:** 2014/09/22
(87) **Date publication PCT/PCT Publication Date:** 2015/04/09
(85) **Entrée phase nationale/National Entry:** 2016/03/29
(86) **N° demande PCT/PCT Application No.:** FR 2014/052348
(87) **N° publication PCT/PCT Publication No.:** 2015/049435
(30) **Priorité/Priority:** 2013/10/03 (FR1359602)

(51) **Cl.Int./Int.Cl.** **C07D 233/90** (2006.01),
C07F 1/02 (2006.01), **H01M 10/0525** (2010.01),
H01M 10/0568 (2010.01)
(71) **Demandeur/Applicant:**
ARKEMA FRANCE, FR
(72) **Inventeurs/Inventors:**
SCHMIDT, GREGORY, FR;
VAN HEMELRYCK, BRUNO, FR
(74) **Agent:** NORTON ROSE FULBRIGHT CANADA
LLP/S.E.N.C.R.L., S.R.L.

(54) **Titre : COMPOSITION COMPRENANT UN SEL D'ANION PENTACYCLIQUE ET SON UTILISATION COMME ELECTROLYTE DE BATTERIE**

(54) **Title: COMPOSITION INCLUDING A PENTACYCLIC ANION SALT AND USE THEREOF AS A BATTERY ELECTROLYTE**

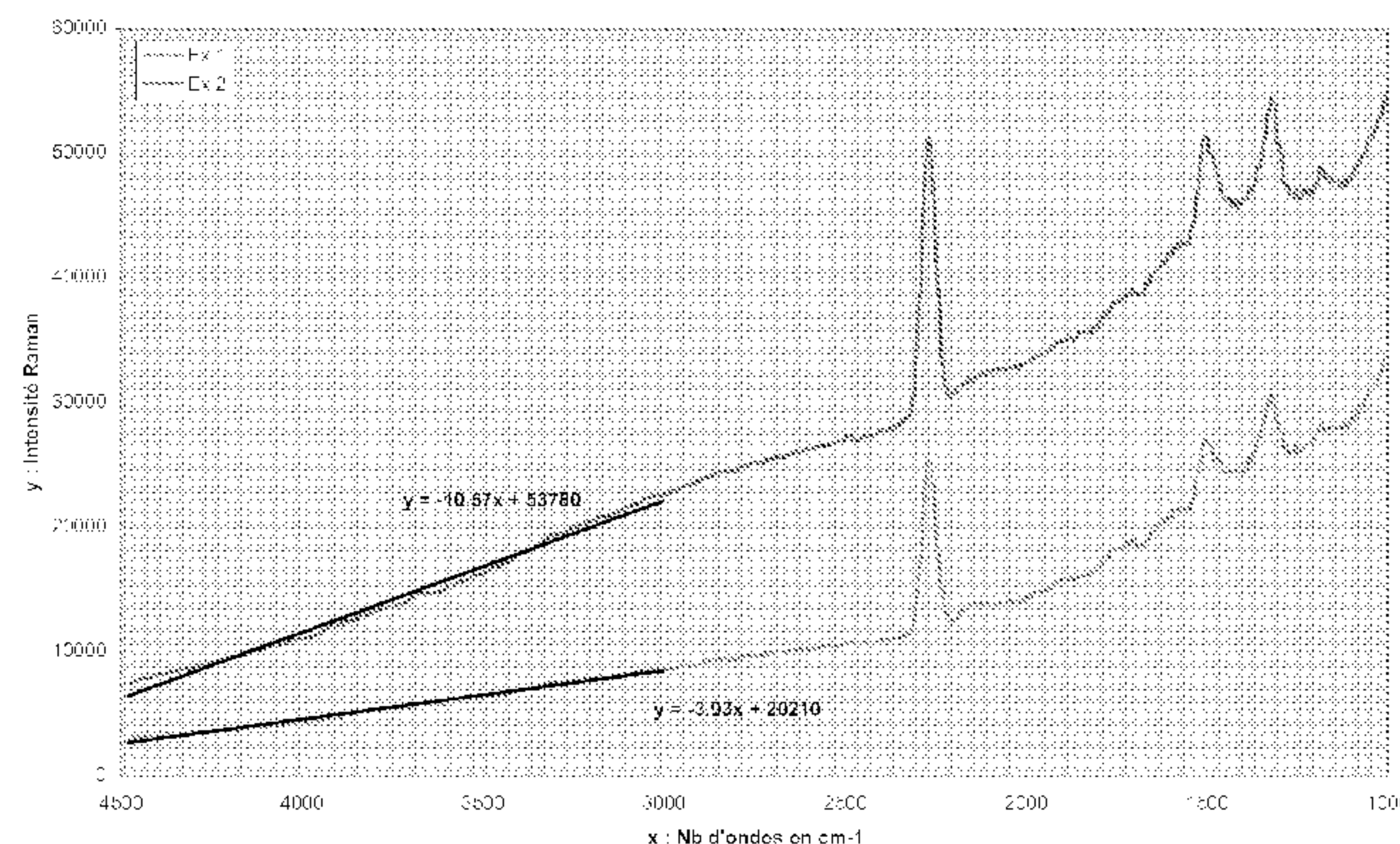
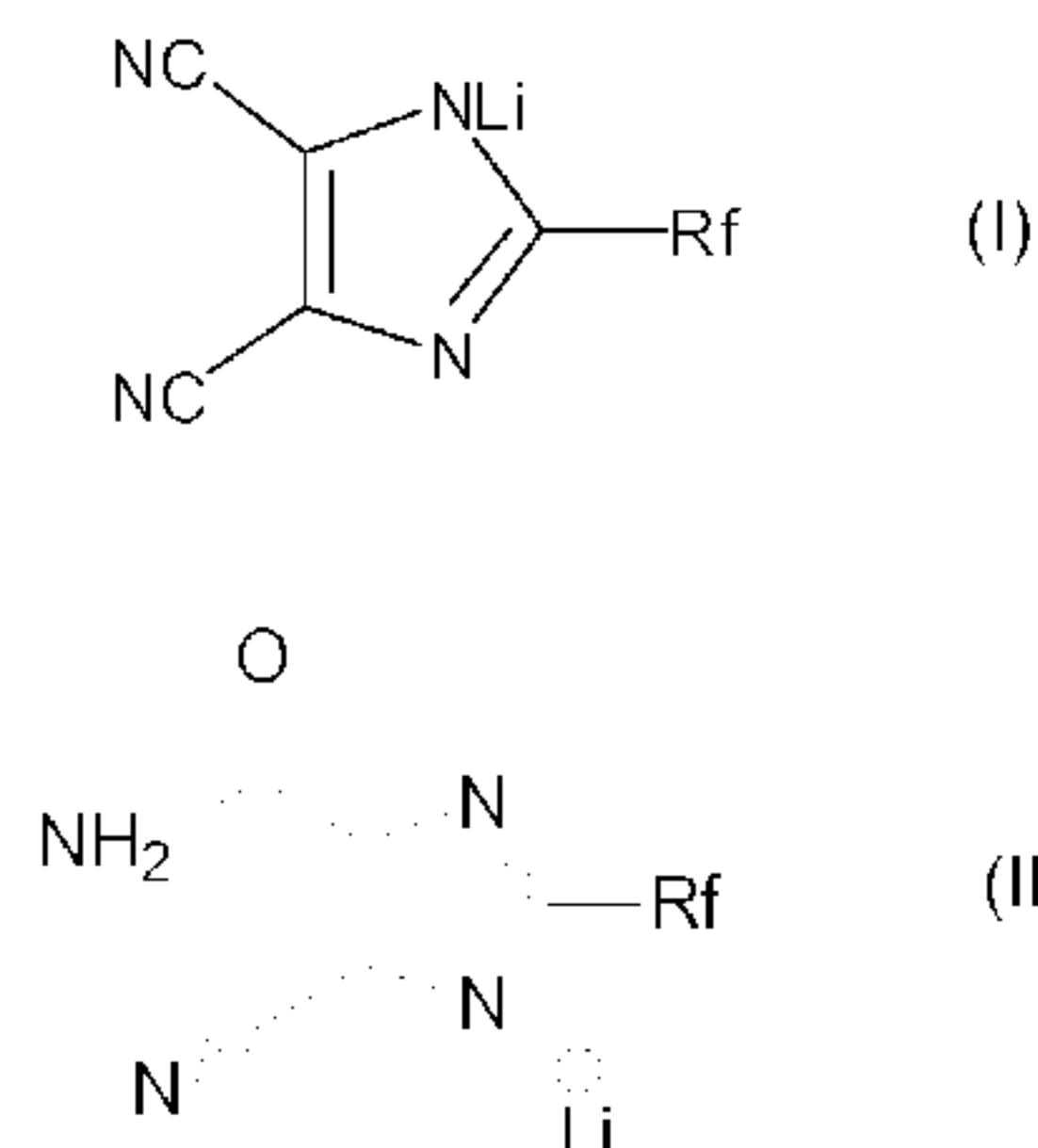


Figure 1



(57) **Abrégé/Abstract:**

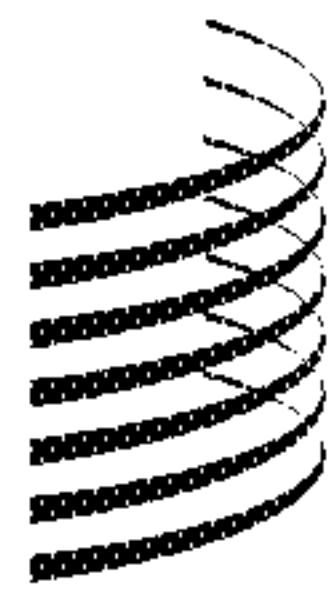
La présente invention concerne une composition comprenant (i) un sel de lithium de composé imidazole de formule (I): dans laquelle Rf représente un groupement alkyle fluoré ayant de 1 à 5 atome(s) de carbone, ou un atome de fluor et (ii) au moins un



(57) Abrégé(suite)/Abstract(continued):

cation choisi dans le groupe A constitué par le sodium, le potassium, le calcium, le fer, le magnésium, le manganèse, le strontium, le vanadium, l'ammonium, l'argent, l'aluminium, l'arsenic, le barium, le silicium, le cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb, l'antimoine, le sélénium, l'étain, le strontium et le titane et (iii) au moins un anion choisi dans du groupe B constitué par le fluorure, le chlorure, le nitrate, le sulfate, le phosphate, le trifluoroacétate, le pentafluoroacétate et l'anion de formule (II), avec la totalité des cation(s) et anion(s) représentant supérieure à 0 et au plus 1 % en poids de la composition. Elle a pour objet la préparation de ladite composition ainsi que l'utilisation de ladite composition comme électrolyte de batteries.

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international

WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2015/049435 A1

(43) Date de la publication internationale
9 avril 2015 (09.04.2015)

(51) Classification internationale des brevets :

C07D 233/90 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)

C07F 1/02 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2014/052348

(22) Date de dépôt international :

22 septembre 2014 (22.09.2014)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1359602 3 octobre 2013 (03.10.2013) FR

(71) Déposant : ARKEMA FRANCE [FR/FR]; 420 rue d'Estienne d'Orves, F-92700 Colombes (FR).

(72) Inventeurs : SCHMIDT, Grégory; 17 Rue Waldwisse, F-69440 Mornant (FR). VAN HEMELRYCK, Bruno; 9, rue des Cerisiers, F-69630 Chaponost (FR).

(74) Mandataire : DANG, Doris; Arkema France, Département Propriété Industrielle, 420 rue d'Estienne d'Orves, F-92705 Colombes Cedex (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : COMPOSITION INCLUDING A PENTACYCLIC ANION SALT AND USE THEREOF AS A BATTERY ELECTROLYTE

(54) Titre : COMPOSITION COMPRENANT UN SEL D'ANION PENTACYCLIQUE ET SON UTILISATION COMME ELECTROLYTE DE BATTERIE

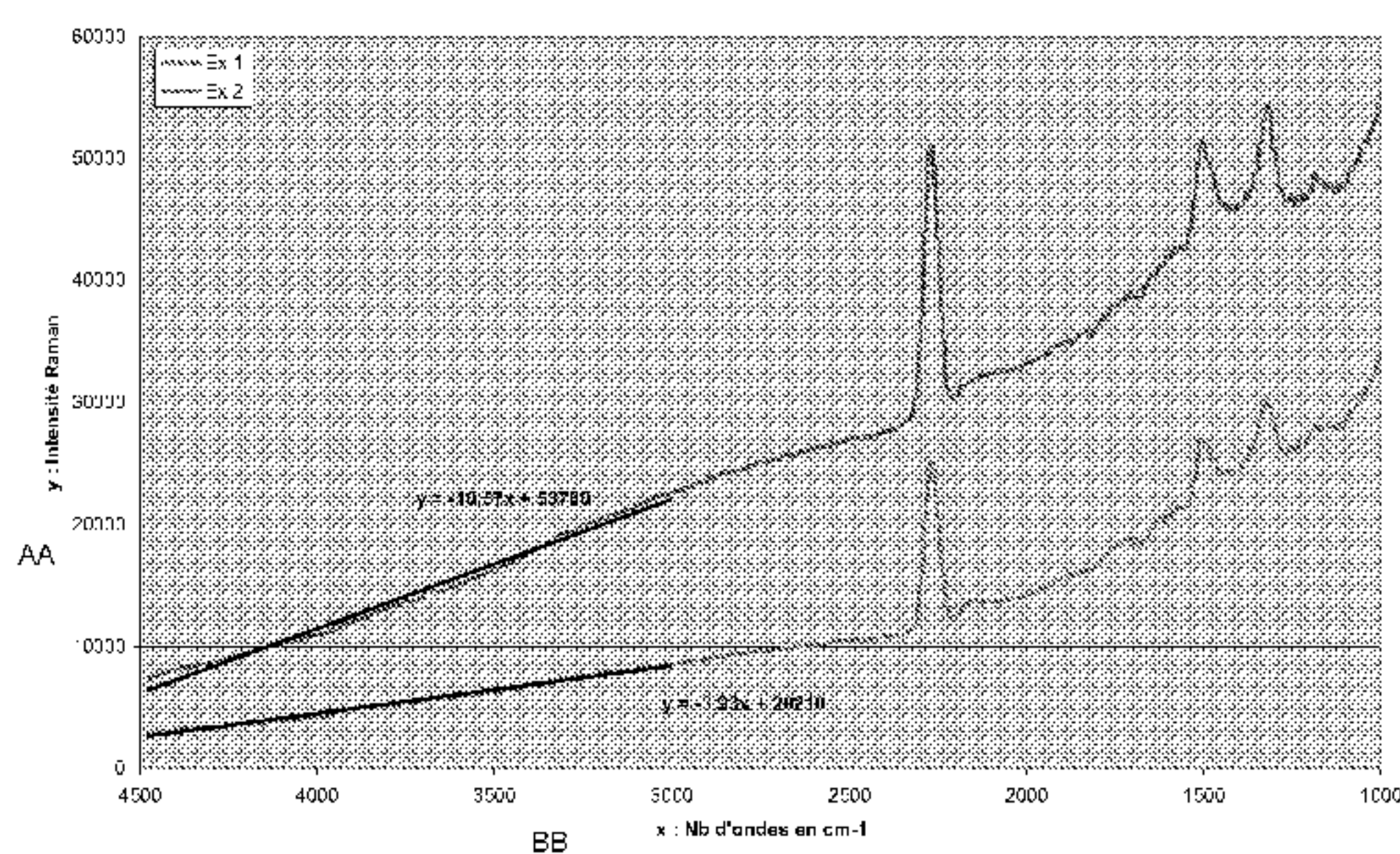
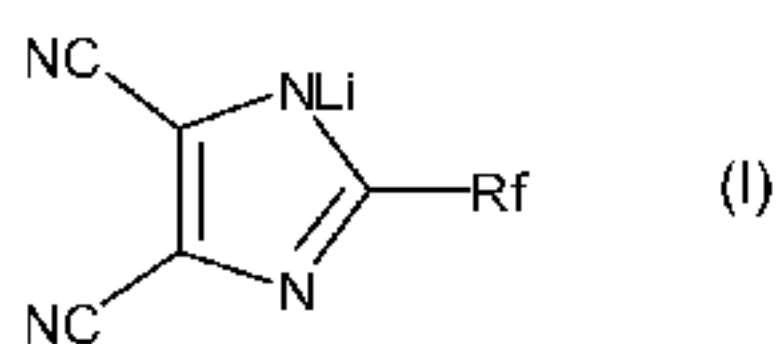
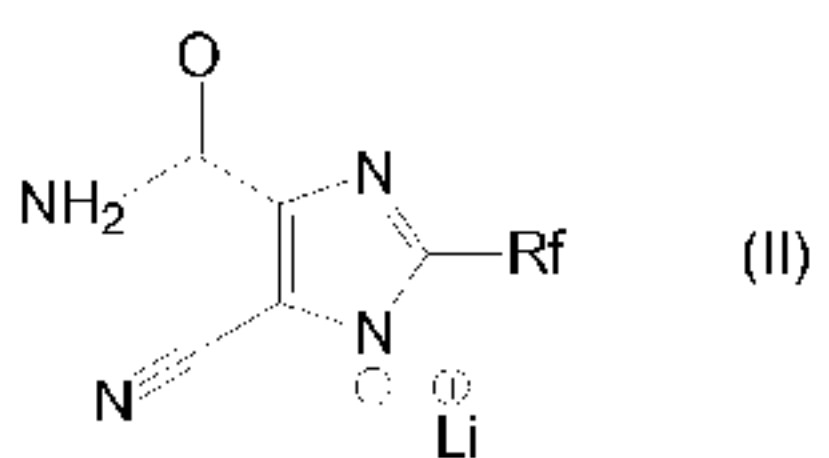


Figure 1



(I)



(II)

(57) Abstract : The present invention relates to a composition including: (i) a lithium salt of imidazole compound of formula (I): wherein Rf is a fluorinated alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, or a fluorine atom; and (ii) at least one cation selected from the group A comprising sodium, potassium, calcium, iron, magnesium, manganese, strontium, vanadium, ammonium, silver, aluminium, arsenic, barium, silicon, cadmium, cobalt, chromium, copper, nickel, lead, antimony, selenium, tin, strontium and titanium; and (iii) at least one anion chosen from the group B comprising of fluoride, chloride, nitrate, sulphate, phosphate, trifluoroacetate, pentafluoroacetate and the anion of formula (II), with all the cation(s) and anion(s) being more than 0 wt % and at most 1 wt % of the composition. The invention relates to the preparation of said composition as well as to the use of said composition as a battery electrolyte.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une composition comprenant (i) un sel de lithium de composé imidazole de formule (I): dans laquelle Rf représente un groupement alkyle fluoré ayant de 1 à 5 atome(s) de carbone, ou un atome de fluor et (ii) au moins un cation choisi dans le groupe A constitué par le sodium, le potassium, le calcium, le fer, le magnésium, le manganèse, le strontium, le vanadium, l'ammonium, l'argent,

[Suite sur la page suivante]

AA Raman intensity
BB Number of waves in cm-1

WO 2015/049435 A1

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG). **Publiée :**

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

l'aluminium, l'arsenic, le barium, le silicium, le cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb, l'antimoine, le sélénium, l'étain, le strontium et le titane et (iii) au moins un anion choisi dans du groupe B constitué par le fluorure, le chlorure, le nitrate, le sulfate, le phosphate, le trifluoroacétate, le pentafluoroacétate et l'anion de formule (II), avec la totalité des cation(s) et anion(s) représentant supérieure à 0 et au plus 1 % en poids de la composition. Elle a pour objet la préparation de ladite composition ainsi que l'utilisation de ladite composition comme électrolyte de batteries.

COMPOSITION COMPRENANT UN SEL D'ANION PENTACYCLIQUE ET SON
UTILISATION COMME ELECTROLYTE DE BATTERIE

SEL D'ANION PENTACYCLIQUE : COMPOSITION POUR BATTERIES

DOMAINE DE L'INVENTION

5 La présente invention concerne la composition de sel d'anion pentacyclique, et notamment de 1-trifluorométhyl-4,5-dicarbonitrile-imidazolate de lithium, pour électrolytes de batterie.

ARRIERE-PLAN TECHNIQUE

10 Une batterie lithium-ion comprend au moins une électrode négative, une électrode positive, un séparateur et un électrolyte. L'électrolyte est constitué d'un sel de lithium dissous dans un solvant qui est généralement un mélange de carbonates organiques, afin d'avoir un bon compromis entre la viscosité et la constante diélectrique.

15 Parmi les sels les plus utilisés figure l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆), qui possède beaucoup des nombreuses qualités requises mais présente le désavantage de se dégrader sous forme de gaz d'acide fluorhydrique. Cela pose des problèmes de sécurité, notamment dans le contexte de l'utilisation prochaine des batteries lithium-ion pour les véhicules
20 particuliers.

 D'autres sels ont donc été développés pour fournir des électrolytes de batteries Li-ion, et notamment le LiTDI (1-trifluorométhyl-4,5-dicarbonitrile-imidazolate de lithium) et le LiPDI (1-pentafluoroéthyl-4,5-dicarbonitrile-imidazolate de lithium), ainsi que cela est enseigné dans le document
25 WO 2010/023413. Ces sels présentent l'avantage de posséder moins d'atomes de fluor et de comporter des liaisons fortes carbone-fluor en lieu et place des liaisons plus faibles phosphore-fluor du LiPF₆. En outre, ces sels présentent de très bonnes conductivités de l'ordre de 6 mS/cm, une très bonne dissociation entre l'anion imidazolate et le cation lithium.

30 Le document WO 2010/023413 propose plusieurs voies de synthèse pour la fabrication de ces anions pentacycliques, dont l'une consiste en la condensation du diaminomaléonitrile (DAMN) sur un dérivé d'acide tel qu'un anhydride d'acide fluoré, suivie d'un échange proton/lithium. Le sel obtenu est alors purifié pour atteindre une composition optimale vis-à-vis de ses
35 performances au sein d'un électrolyte pour batterie Li-ion.

Toutefois, les sels issus après l'étape de purification du WO 2010/023413 posent problème dans l'application des batteries. Les méthodes d'analyses courantes n'ont pas permis d'identifier et/ou de quantifier les impuretés organiques et inorganiques, présentes dans les sels, pouvant nuire à leur utilisation en tant qu'électrolyte dans les batteries.

La présente invention a pour premier objet une composition de sel d'anion pentacyclique ne présentant pas les inconvénients précités.

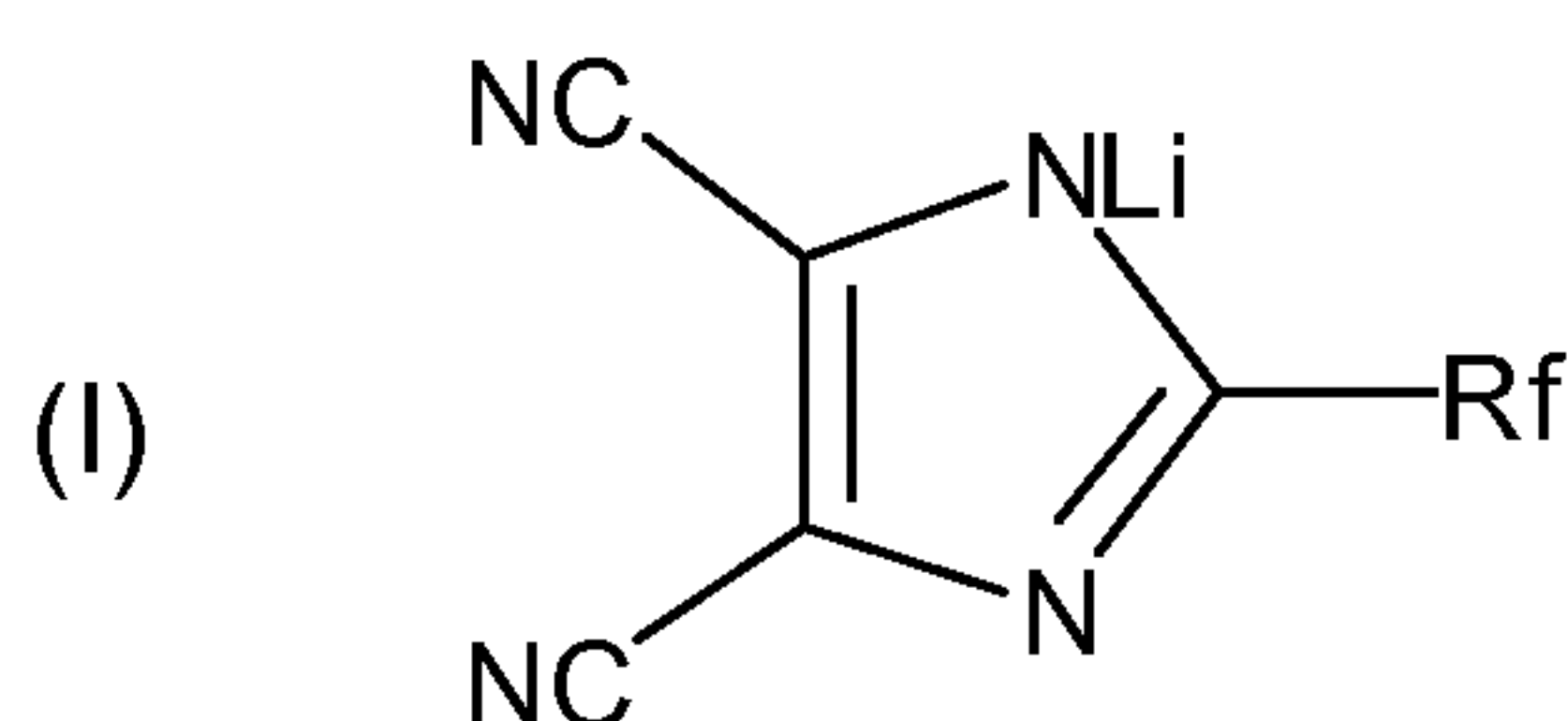
La présente invention a également pour objet l'utilisation de cette composition comme électrolyte dans les batteries.

La présente invention a en outre pour objet un procédé de fabrication d'obtention de la composition selon le premier objet.

La présente invention fournit le seuil en teneur de composés ioniques et non ioniques présents dans la composition de sels pentacycliques qui convient pour les performances de l'électrolyte en batterie, en particulier la qualité d'établissement de la SEI (Solid Electrode Interface) ainsi que la rétention de capacité de la batterie au cours des cycles charge-décharge.

RESUME DE L'INVENTION

La présente invention concerne une composition comprenant un sel de lithium de composé imidazole de formule (I) :



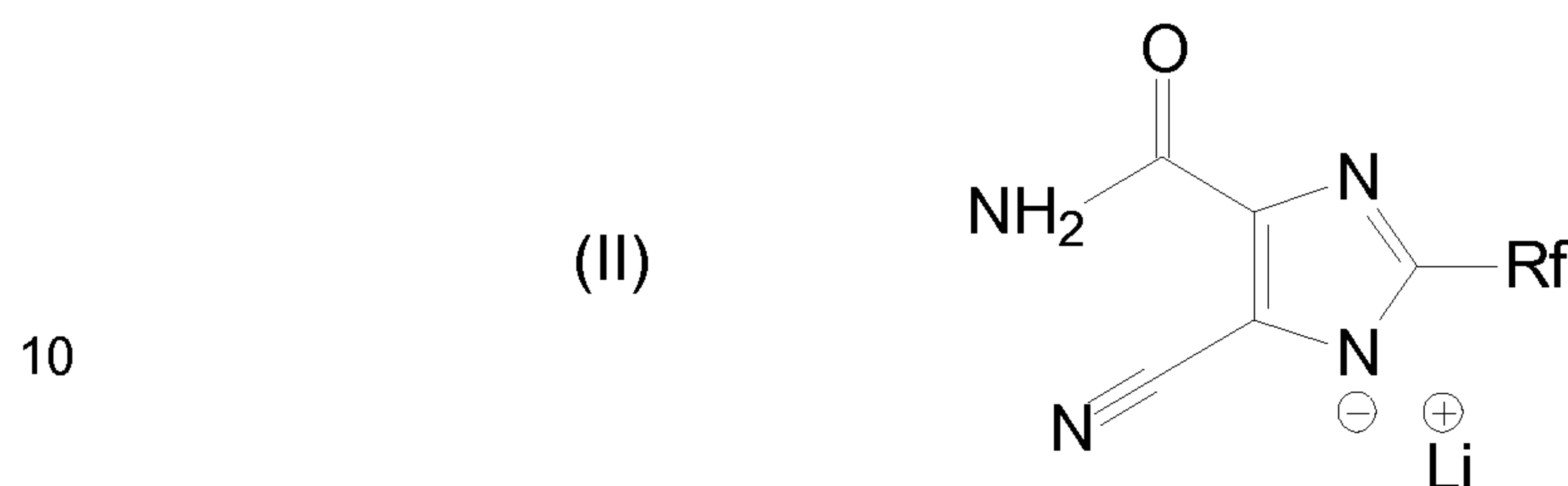
dans laquelle Rf représente un groupement alkyle fluoré ayant de 1 à 5 atome(s) de carbone, ou un atome de fluor :

Selon un mode de composition, Rf représente CF₃, CHF₂, CH₂F, C₂HF₄, C₂H₂F₃, C₂H₃F₂, C₂F₅, C₃F₇, C₃H₂F₅, C₃H₄F₃, C₄F₉, C₄H₂F₇, C₄H₄F₅, C₅F₁₁, C₃F₆OCF₃, C₂F₄OCF₃, C₂H₂F₂OCF₃ ou CF₂OCF₃, de préférence CF₃, C₂F₅, C₂F₄OCF₃, C₂H₂F₂OCF₃ ou CF₂OCF₃.

Selon un autre mode de composition, Rf représente F.

La composition, selon la présente invention, comprend un sel de formule (I) et au moins un cation choisi dans le groupe A constitué par le sodium, le potassium, le calcium, le fer, le magnésium, le manganèse, le strontium, le vanadium, l'ammonium, l'argent, l'aluminium, l'arsenic, le barium, le silicium, le

cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb, l'antimoine, le sélénium, l'étain, le strontium et le titane et au moins un anion choisi dans du groupe B constitué par le fluorure, le chlorure, le nitrate, le sulfate, le phosphate, l'acétate, le formiate, le trifluoroacétate, le pentafluoroacétate et l'anion de formule (II)

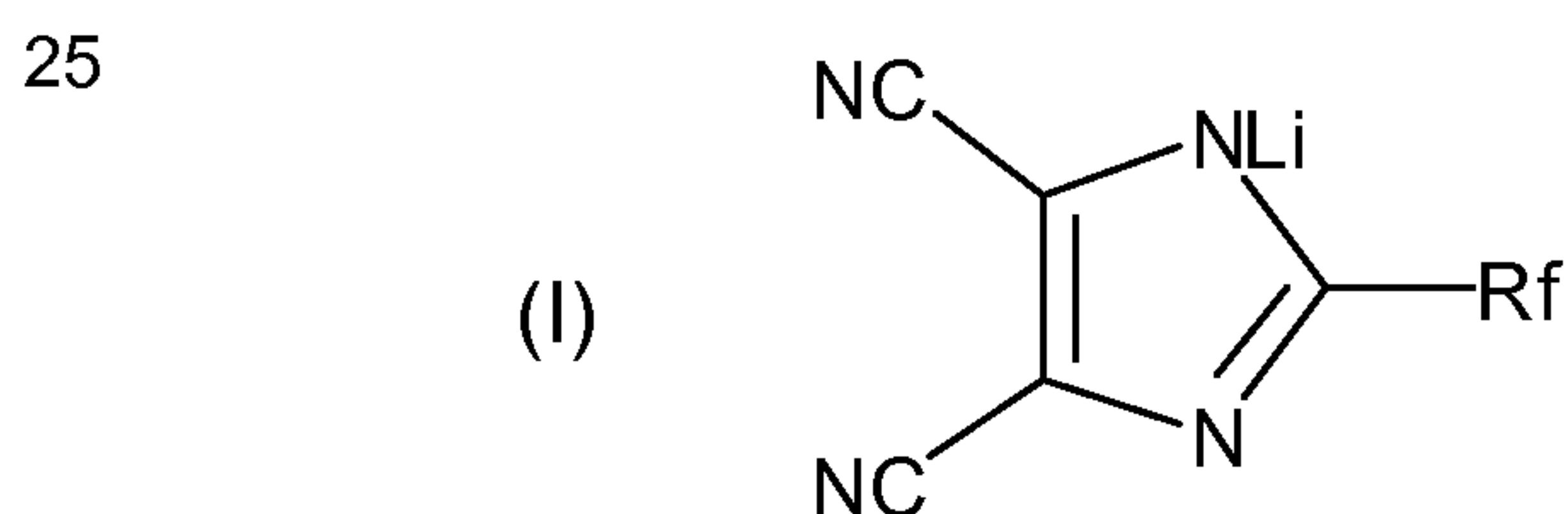


avec la totalité des cation(s) et anion(s) représentant au plus 1 % en poids de la composition.

La présente invention permet de surmonter les inconvénients de l'état de la technique, en particulier en fournissant les performances électrolytiques optimales à la première charge et leur préservation au cours des cycles de charge-décharge. La composition selon la présente invention assure une bonne SEI (Solid Electrode Interface) à la première charge ainsi qu'une excellente rétention de capacité au fil des cycles de travail de la batterie.

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

La composition selon la présente invention comprend (i) un sel de lithium de composé imidazole de formule (I) :



dans laquelle Rf représente un groupement alkyle fluoré ayant de 1 à 5 atome(s) de carbone, ou un atome de fluor et (ii) au moins un cation choisi dans le groupe A constitué par le sodium, le potassium, le calcium, le fer, le magnésium, le manganèse, le strontium, le vanadium, l'ammonium, l'argent, l'aluminium, l'arsenic, le barium, le silicium, le cadmium, le cobalt, le chrome, le cuivre, le nickel, le plomb, l'antimoine, le sélénium, l'étain, le strontium et le titane et (iii) au moins un anion choisi dans du groupe B constitué par le

fluorure, le chlorure, le nitrate, le sulfate, le phosphate, l'acétate, le formiate, le trifluoroacétate, le pentafluoroacétate et l'anion de formule (II), avec la totalité des cation(s) et anion(s) représentant supérieure à 0 et au plus 1 % en poids de la composition.

- 5 Selon les modes de réalisation :
- la quantité de sodium est comprise entre 0 et 500 ppm et de préférence compris entre 0 et 100 ppm;
 - la quantité de potassium est comprise entre 0 et 1000 ppm et de préférence comprise entre 0 et 500 ppm et avantageusement comprise entre 0 et 100 ppm;
 - 10 - la quantité de calcium est comprise entre 0 et 70 ppm;
 - la quantité de fer est comprise entre 0 et 10 ppm;
 - la quantité de magnésium est comprise entre 0 et 10 ppm;
 - la quantité de manganèse est comprise entre 0 et 5 ppm;
 - 15 - la quantité de strontium est comprise entre 0 et 5 ppm;
 - la quantité de vanadium est comprise entre 0 et 10 ppm;
 - la quantité totale des cations suivants : Ag, Al, As, Ba, Si, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Zn est comprise entre 0 et 200 ppm ;
 - la quantité d'ammonium (NH_4^+) est comprise entre 0 et 10 ppm;
 - 20 - la quantité de fluorure est comprise entre 0 et 100 ppm et de préférence comprise entre 0 et 10 ppm;
 - la quantité d'acétate est comprise entre 0 et 30 ppm et de préférence comprise entre 0 et 5 ppm;
 - la quantité de formiate est comprise entre 0 et 200 ppm et de préférence comprise entre 0 et 10 ppm;
 - 25 - la quantité de chlorure est comprise entre 0 et 500 ppm et de préférence comprise entre 0 et 100 ppm et avantageusement comprise entre 0 et 50 ppm;
 - la quantité de nitrate est comprise entre 0 et 150 ppm et de préférence entre 0 et 100 ppm et avantageusement entre 0 et 50 ppm;
 - 30 - la quantité de sulfate est comprise entre 0 et 500 ppm et de préférence comprise entre 0 et 150 ppm, et avantageusement comprise entre 0 et 25 ppm;
 - 35 - la quantité de phosphate est comprise entre 0 et 100 ppm et de préférence entre 0 et 10 ppm;

- la quantité de trifluoroacétate est comprise entre 0 et 100 ppm ;
- la quantité de pentafluoroacétate est comprise entre 0 et 200 ppm et de préférence entre 0 et 100 ppm ;
- la quantité de l'anion de (II) est comprise entre 0 et 600 ppm et de préférence entre 0 et 400 ppm;
- Rf représente F, CF₃, CHF₂, CH₂F, C₂HF₄, C₂H₂F₃, C₂H₃F₂, C₂F₅, C₃F₇, C₃H₂F₅, C₃H₄F₃, C₄F₉, C₄H₂F₇, C₄H₄F₅, C₅F₁₁, C₃F₆OCF₃, C₂F₄OCF₃, C₂H₂F₂OCF₃ ou CF₂OCF₃, de préférence CF₃, C₂F₅, C₂F₄OCF₃, C₂H₂F₂OCF₃ ou CF₂OCF₃.

10

La demanderesse a découvert que les compositions préférées selon l'invention peuvent être caractérisées par une ligne de base du spectre Raman qui dévie très peu par rapport à l'horizontale. L'analyse Raman a été effectuée à l'aide d'un microscope JOBIN YVON dans les conditions suivantes :

15

Excitation Lazer vert à 532 nm

Diaphragme de confocalisation = 1000 μ

Réseau 600 lignes

Détecteur 2800 cm⁻¹

20

et les spectres résultent de l'addition de 5 mesures de 16 scans de 1 seconde chacun.

25

30

35

Dans ces conditions, la déviation de la ligne de base du spectre prise entre 4500 cm⁻¹ et 3000 cm⁻¹ et dépourvue de toute raie Raman ne doit pas excéder un certain facteur de pente a par rapport à l'horizontale. Ce facteur est défini par régression linéaire de la ligne de base du spectre entre 4500 cm⁻¹ et 3000 cm⁻¹ avec comme équation $y = ax + b$, y étant l'intensité, x étant la longueur d'onde et a représente la pente de cette droite de régression linéaire par rapport à l'horizontale, b représente un décalage en intensité y à la longueur d'onde 4500 cm⁻¹ dû à l'effet de la fluorescence causée par les traces d'impuretés. y et b sont exprimées en unités d'intensité Raman du constructeur. Lorsque le spectre Raman ne présente pas de déviation de ligne de base due à la présence d'impuretés fluorescentes, $a = 0$. La valeur de b dépend de l'instrumentation, en particulier de l'état de vieillissement du laser et une même poudre examinée sur un autre microscope Raman fournirait une valeur de b , et par conséquent une intensité Raman y différente.

Par contre la pente a de la droite de régression de la ligne de base du spectre Raman entre 4500 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} restera sensiblement la même.

La valeur absolue de la pente a entre 4500 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} est donc de préférence $a \leq 25$, facteur de pente maximal admissible, de manière encore
5 préférée $a \leq 15$ et de manière encore plus préférée $a \leq 5$.

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, la composition comprend un sel de formule (I) et au moins un cation, choisi dans le groupe A, et au moins un anion, choisi dans le groupe B, avec la totalité des cation(s) et anion(s) représentant supérieure à 0 et au plus 1 % en poids de la composition et en ce
10 que le sodium et/ou le potassium (est) sont présent(s) en quantité supérieure à 0 ppm et inférieure ou égale à 100 ppm.

Selon un autre mode préféré de l'invention, la composition comprend un sel de formule (I) et au moins un cation, choisi dans le groupe A, et au moins un
15 anion, choisi dans le groupe B, avec la totalité des cation(s) et anion(s) représentant supérieure à 0 et au plus 1 % en poids de la composition et en ce que le trifluoroacétate et /ou le pentafluoroacétate (est) sont présent(s) en quantité supérieure à 0 ppm et inférieure ou égale à 100 ppm.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, la composition comprend un sel de formule (I) et au moins un cation, choisi dans le groupe A, et au moins un anion, choisi dans le groupe B, avec la totalité des cation(s) et anion(s) représentant supérieure à 0 et au plus 1 % en poids de la composition et en ce que le sodium et/ou le potassium (est) sont présent(s) en
20 quantité supérieure à 0 ppm et inférieure ou égale à 100 ppm et en ce que le trifluoroacétate et /ou le pentafluoroacétate (est) sont présent(s) en quantité supérieure à 0 ppm et inférieure ou égale à 100 ppm.

Quelque soit le mode de réalisation de l'invention, le sel de formule (I) représente au moins 99 %, de préférence au moins 99,9 % et
25 avantageusement au moins 99,95 % en poids de la composition.

De préférence, la composition comprenant le sel de formule (I) lorsqu'elle est présente à une concentration d'un mole par litre d'un solvant, non absorbant dans le visible, présente une coloration Hazen < 10 .

Comme solvant non absorbant dans le visible, on peut citer notamment
35 l'acétonitrile, l'éthanol, l'acétate d'éthyle, l'eau.

De préférence, le composé de formule (I) est le 1-trifluorométhyl-4,5-dicarbonitrile-imidazolate de lithium.

Lorsque le composé de formule (I) est le 1-trifluorométhyl-4,5-dicarbonitrile-imidazolate de lithium, le lithium représente entre 3,4 et 3,8 % en poids, de préférence entre 3,55 et 3,65 % en poids et avantageusement entre 3,59 et 3,61 % en poids de la composition selon l'invention.

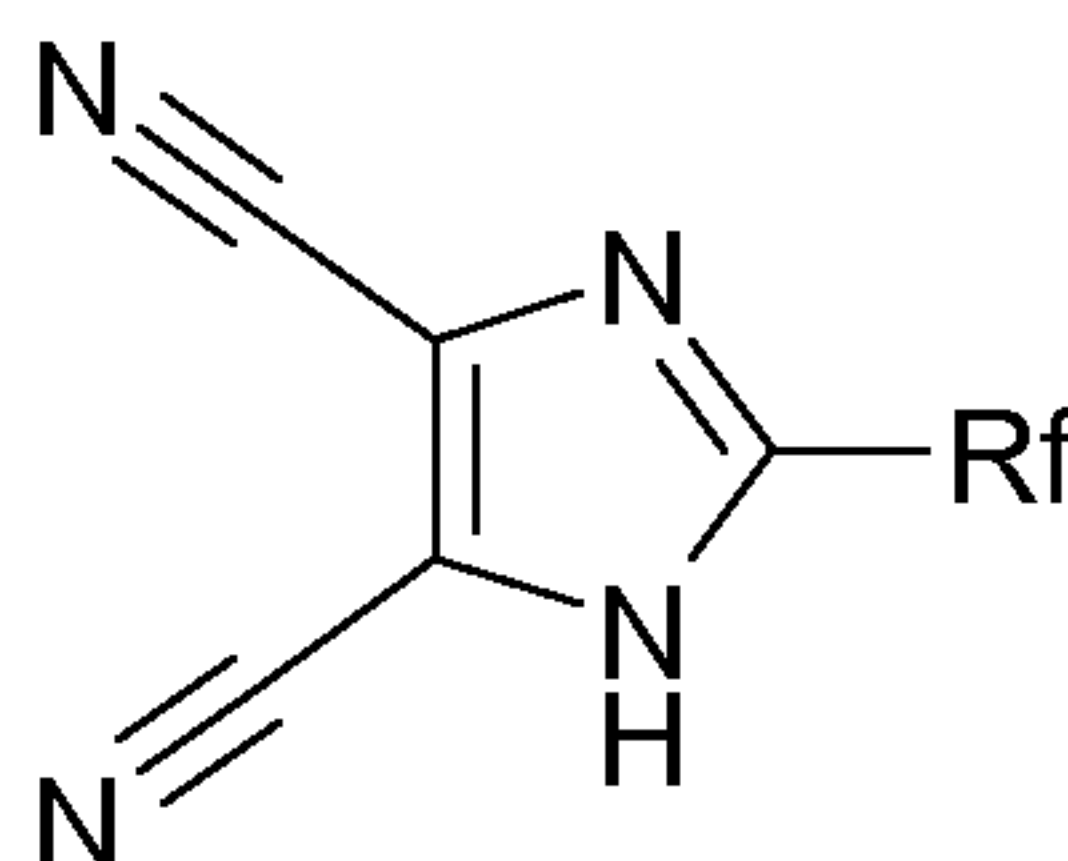
Préparation de l'imidazolate de lithium

La présente invention a également pour objet un procédé d'obtention de la composition selon le premier objet. Ce procédé comprend au moins une étape de traitement d'une solution de sel renfermant le composé de formule (I), préalablement préparée, sur du charbon actif suivie d'au moins une étape de recristallisation de la solution traitée.

La solution de sel renfermant le composé de formule (I) peut être préparée selon la méthode décrite dans le document WO 2010/023413 (page 10 ligne 28 à page 12 ligne 16), à savoir préparation d'un acide dans une première étape à partir du diaminomalonitrile par condensation avec anhydride ou aldéhyde $O=CHR_f$ ou cétal suivie d'une deuxième étape au cours de laquelle l'acide est transformé en sel de lithium. Cette solution peut également être préparée selon la méthode décrite dans le document WO 2013/072591.

Le procédé de préparation d'une composition de sel de formule (I) tel que décrite ci-dessus comprend (i) au moins une étape de traitement d'une solution résultant de la réaction d'un composé imidazole de formule (III), en présence d'un solvant (S), avec une base lithiée, de préférence choisie parmi l'hydruure de lithium, le carbonate de lithium, l'hydroxyde de lithium et les combinaisons de ceux-ci, sur du charbon actif ; (ii) au moins une étape de séparation du charbon actif pour donner une solution de composition de sel de formule (I) dans le solvant (S) et (iii) au moins une étape de concentration de la solution obtenue à l'étape (ii) suivie d'au moins une étape de refroidissement jusqu'à la formation de cristaux et (iv) au moins une étape d'essorage et/ou de filtration suivie d'au moins une étape de séchage.

(III)



De préférence l'étape de refroidissement est réalisée lorsque la solution est concentrée d'un facteur volumique compris entre 50 et 2, de préférence entre 20 et 2 et de façon encore préférée entre 15 et 2.

5 Selon une variante du procédé, la solution récupérée à l'étape (ii) est évaporée à sec, puis le solide obtenu est mis en solution dans un solvant (S), différent de celui utilisé pour l'étape (i), avant l'étape de cristallisation (iii) décrite ci-dessus.

10 La température de refroidissement peut être comprise entre -150 et 0°C, de préférence entre -12 et -2°C.

Le rendement typique de recristallisation pour le LiTDi dans ces conditions est de l'ordre de 90 %.

15 Par exemple, le LiTDI est obtenu lorsque Rf représente un groupement trifluorométhyle, et le LiPDI lorsque Rf représente un groupement pentafluoroéthyle.

20 Comme solvant (S), on peut citer notamment l'eau, ou un solvant organique, de préférence choisi parmi l'acétonitrile, les alcools tels que le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'alcool benzylique, l'acétate d'éthyle, les carbonates d'alkyle, tels que l'éthylène ou le diméthyle carbonates, et le tetrahydrofurane (THF).

De préférence, on utilise un solvant organique pour l'étape réactionnelle de lithiation d'un composé_imidazole de formule (III) et/ou l'étape de traitement au charbon actif. Le solvant pour la réaction de lithiation peut être différent de celui de l'étape de traitement par le charbon actif.

25 Avantageusement, on opère en présence de l'acétonitrile pour l'étape (i) de traitement au charbon actif et/ou pour la remise en solution après l'étape d'évaporation à sec.

30 Le charbon actif est de préférence choisi parmi les grades de charbons commerciaux dits physiques, c'est-à-dire activés uniquement à la vapeur d'eau à haute température. Parmi les charbons physiques, ceux issus de matière première végétale dite « tendre » telle que le pin, sont particulièrement préférés.

35 Le charbon actif peut être en poudre ou en grain, ou sous forme de media filtrants composites obtenus par mélangeage du charbon en poudre avec un liant inerte aux solvants organiques précités ou à l'eau. Le charbon actif

sous forme de grains ou de filtres est toutefois préféré pour limiter les poussières lors de la mise en œuvre.

La porosité du charbon actif, mesurée par N₂-BET, est de préférence comprise entre 900 et 1800 m²/g, avantageusement comprise entre 900 et 1300 m²/g et plus particulièrement comprise entre 900 et 1100 m²/g.

La porosité principale du charbon actif peut être de nature microporeuse, mésoporeuse, ou macroporeuse. La mésoporosité est préférée.

La granulométrie D10 du charbon actif utilisé pour le traitement est de préférence comprise entre 5 et 10 µm, avantageusement comprise entre 5 et 8 µm.

La granulométrie D50 du charbon actif utilisé pour le traitement est de préférence comprise entre 20 et 40 µm, avantageusement comprise entre 25 et 35 µm. Une granulométrie D50 comprise entre 28 et 30 µm est particulièrement préférée.

La teneur en cendres est de préférence inférieure ou égale à 5% en poids, avantageusement inférieure ou égale à 3% en poids pour les charbons activés à la vapeur d'eau.

Pour les charbons physiques lavés avec de l'acide, le taux de cendre est de préférence inférieur à 1% en poids.

Le pH initial du charbon, mesuré sur le filtrat obtenu après mise en solution de 4g dans 100ml d'eau décarbonatée par ébullition, suivie de l'ébullition pendant 10 mn et puis filtration à chaud, est de préférence compris entre 10 et 6 et avantageusement compris entre 10 et 7.

De préférence, la solution de la composition de sel de formule (I) utilisée pour l'étape de traitement au charbon actif est comprise entre 50 et 500 g de sel pour un litre de solvant, avantageusement comprise entre 100 et 250 g/l. Une solution comprise entre 130 et 200 g de LiTDI pour un litre d'acétonitrile a donné de résultats particulièrement intéressants.

De préférence, le ratio massique du charbon mis en jeu/masse de (I) dans la solution à traiter est compris entre 1 : 5 et 1 : 8. Les solutions dans l'acétonitrile, solvant préféré selon l'invention, sont établies avec un ratio massique charbon versus (I) compris entre 1 : 5 et 1 : 8, et de manière préférée entre 1 : 6 et 1 : 8. Ainsi, le traitement par 1g de charbon pour 7,5 g de LiTDI sel solide a donné des résultats intéressants.

La température de traitement par le charbon actif est de préférence comprise entre 0 et 60°C.

Les charbons actifs en poudre de la gamme CECA 2SW et 3SW ou tout média filtrant basé sur ces grades conviennent particulièrement.

Selon un mode de réalisation, le charbon actif est soumis à une lixiviation aqueuse avant l'utilisation à l'étape (i) La lixiviation aqueuse peut être mise en œuvre avec de l'eau distillée ou permutée et du charbon actif en poudre à l'aide d'un filtre en utilisant une pression allant jusqu'à 3 bar.

A titre d'exemple, la demanderesse a obtenue, pour une solution molaire de sel(I) dans un solvant organique, une coloration Hazen < 10 après plusieurs étapes de traitement par le charbon actif d'une solution initiale colorée brune, typiquement d'absorption 5 à 7 selon la norme Gardner.

A l'issue du traitement par le charbon actif, le sel de formule (I) est soumis à une étape de recristallisation dans un solvant organique.

Préparation d'un électrolyte

Les composés de formule (I) ainsi préparés, notamment le LiTDI et le LiPDI, peuvent être utilisés pour la préparation d'un électrolyte, en les solubilisant dans un solvant approprié.

Les composés de formule (I) sont par exemple dissous dans un solvant ou un mélange de solvants de 1 à 5 constituant(s) choisi(s) parmi les carbonates suivants : l'éthylène carbonate, le diméthylcarbonate, l'éthylméthylcarbonate, le diéthylcarbonate, le propylène carbonate et les glymes suivants : l'éthylène glycol diméthyléther, le diéthylène glycol diméthyléther, le dipropylène glycol diméthyléther, le diéthylène glycol diéthyléther, le triéthylène glycol diméthyléther, le diéthylène glycol dibutyléther, le tétraéthylène glycol diméthyléther et le diéthylène glycol t-buthylméthyléther. Lorsqu'un mélange de solvant est utilisé, les proportions en masse de chacun des constituants sont de préférence comprises entre 1 et 10 par rapport au constituant en plus faible quantité, plus préférentiellement entre 1 et 8.

La concentration en composé de formule (I) dans l'électrolyte est de préférence de 0,1 mol/l à 5 mol/l et avantageusement de 0,2 mol/l à 2,5 mol/l. Cet électrolyte peut ensuite être utilisé pour la fabrication de batteries ou de cellules de batterie, en le disposant entre une cathode et une anode, de manière connue en soi.

PARTIE EXPERIMENTALE

La coloration **Hazen** est mesurée selon la norme Hazen, pour une mise en solution de (I) dans un solvant non absorbant dans le domaine du Visible, à une concentration de 1 mole/L, sur un spectrophotomètre Hach Lico150, en cellule
5 de 11 mm de diamètre. Lorsqu'une solution fournit une valeur inférieure à 10 Hazen, le trajet optique est augmenté par l'emploi d'une cuve de 50 mm pour plus de précision. Les valeurs Hazen portées dans les exemples sont les moyennes de 3 mesures d'une même solution.

10

Les données **ICP-AES** sont obtenues sur un spectromètre ICAP 6500 (Thermo Electronics).

Echantillonnage pour la quantification de Li, K, Na et traces d'éléments de la
15 liste fournie :

L'échantillon de (I) est dissout dans de l'eau ultra-pure. 2 dilutions ont été utilisées : 1g/l pour la détermination du Na, K, et éléments Ag, Al, As, Ba, Si, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Zn à l'état de trace, et 0,1g/l pour l'analyse du Lithium.

20

Analyse qualitative panoramique :

Les conditions ICP-AES appliqués pour l'analyse semi-quantitative dite panoramique des éléments à l'état de trace sont :

Puissance de sortie de la source Plasma : 1150 W

25 Débit du gaz de débulisation : 0,7 L/min

Débit de refroidissement = 16 L/min

Hauteur de torche : 12 mm

Vitesse de pompe : 50 trm

Bande passante spectrale : 7 pm à 200 nm, 3.5 nm par pixel

30 Plage de longueurs d'onde : 167 nm à 847 nm.

La méthode ICP-AES de quantification pour mesurer Li, K, Na a utilisé 5 points de calibration.

Pour l'analyse des éléments à l'état de trace Ag, Al, As, Ba, Si, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Zn, la méthode semi-quantitative repose sur deux
35 points de calibration.

Pour les deux méthodes, l'étalonnage est réalisé par addition d'étalons dans l'échantillon lui-même de manière à minimiser les effets de matrice.

5 L'ICP-AES est préférée à la chromatographie cationique en solution aqueuse pour la mesure des éléments Li, Na, K .

Pour les exemples, les conditions d'analyse des anions en **chromatographie ionique (CI)** sont les suivantes :

Appareil Dionex ICS 5000 DUAL
10 Colonne ASII-HC
Débit 1 ml/min
Eluant KOH en gradient de 2mmole/l à 20 mmole/l en 15 minutes
Détection conductimétrique
Suppresseur ASRS 4 mm avec 50 mA de courant imposé.
15 Injection de 50 µl de solutions de LiTDI à 5g/l et 10g/l selon la sensibilité requise par espèce anionique présente.
Etalonnage de chaque espèce anionique avec cinq solutions synthétiques allant de 0,05 mg/l jusqu'à 1 mg/l.

20 Pour les exemples, les conditions d'**analyse RMN** des espèces fluorées telles que (I), (II) en RMN F19, H1, C13 sont les suivantes :

Equipement :
Les spectres et quantifications RMN ont été effectués sur un spectromètre
25 Bruker AV 400, à 100,62 MHz pour C13 et 376,47 MHz pour F19, sur une sonde de 5 mm de type BBFO⁺.

Echantillonnage :
Les échantillons de (I) sont dissous dans DMSO-d₆ (environ 30 mg dans 0,6
30 ml). Dans le cas de la détection de fluorures ou d'ajout de LiF servant à vérifier la présence indésirable de fluorures, le solvant de (I) est D₂O en raison de l'insolubilité de LiF dans le DMSO.

Quantification :

La quantification relative en RMN F19 est faite par intégration des signaux des espèces fluorées, pondérés du nombre de fluor contribuant au signal, méthode bien connue de l'homme de l'art.

- 5 La quantification absolue en RMN F19 est faite par ajout dosé d' α,α,α -trifluorotoluène (TFT), Aldrich dans le tube contenant (I), et par intégration des signaux des espèces fluorées à doser en comparaison de celle des CF_3 de cet étalon interne, selon méthode bien connue de l'homme de l'art. La limite de quantification d'une espèce telle que (II) à la fréquence de 376,47 MHz et la
- 10 sonde choisie est de l'ordre d'une cinquantaine de ppm.

La **spectrométrie de masse** permet de confirmer la formule brute des impuretés organiques de (I) telles que (II), dans les conditions expérimentales suivantes :

15 Equipement :

Les spectres de spectrométrie de masse sont enregistrés sur un spectromètre WATERS QTOF II, utilisant l'ionisation positive et négative des molécules de (I) ou des impuretés organiques telles que (II)

Echantillonnage :

- 20 Les échantillons de (I) avec $\text{Rf} = \text{CF}_3$ (LiTDI) sont dissous dans le méthanol à la concentration de 100mg/l.. Ils sont directement injectés dans le spectromètre de masse en utilisant le mode flow injection dans un mélange méthanol/eau 70/30 en volume.

25

30

35

40

Conditions instrumentales :

	Electrospray positive mode	Electrospray negative mode
5	Positive electrospray ion source	negative electrospray ion source
	Capillary: 3kV	Capillary: 3kV
	Cone: 30V	Cone: 30V
	Extractor : 0V	Extractor : 2V
	Source temperature : 80°C	Source temperature : 80°C
	dessolvation temperature : 150°C	dessolvation temperature : 150°C
10	Quadrupole analyser	
	Collision energy: 10eV	Collision energy: 10eV
	Steering: 1.00V	Steering: 1.00V
	Entrance: 65eV	Entrance: 65eV
	Pre-filter: 6V	Pre-filter: 6V
15	TOF analyser	
	Transport: 3.0V	Transport: 5.0V
	Accelerator voltage: 200V	Accelerator voltage: 200V
	Focus: 0V	Focus: 0.3V
	Tube lens: 90V	Tube lens: 100V
	Pusher: 980V	Pusher: 980V
20	TOF : 9.1kV	TOF : 9.1kV
	Reflectron: 36.00	Reflectron: 36.00
	Pusher cycle time (µs): auto	Pusher cycle time (µs): 42µs
	Multiplier : 550	Multiplier: 550
	MCP: 2100V	MCP: 2100V

25 Exemple 1

Dans un réacteur agité double enveloppe de 4 litres muni d'un réfrigérant, d'une
 ampoule de coulée et d'un thermocouple, on introduit 867,35 g de DAMN de
 pureté 98% dans 2979,29g de dioxane 1,4 à température ambiante. La
 suspension est mise sous agitation tandis qu'on introduit au goutte à goutte
 30 1751,57g d'anhydride trifluoroacétique de pureté 99% au moyen de l'ampoule
 de coulée, tout en maintenant le milieu réactionnel à une température inférieure
 à 30°C. La suspension se transforme rapidement en une solution colorée
 brune. Lorsque la totalité de l'anhydride trifluoroacétique est introduite, on
 augmente la température du milieu réactionnel jusqu'au reflux du dioxane
 35 (105°C). Au bout de 30 minutes de reflux, on diminue la température jusqu' à
 50°C. On évapore ensuite le contenu du réacteur à l'aide d'un évaporateur

rotatif sous vide poussé (<10 mm Hg) jusqu'à l'obtention d'une huile brune. Cette huile est alors reprise à l'eau dans un bécher de 5 litres, avec un ratio massique eau : huile de 1 :1. L'ensemble est mis sous agitation et chauffé à 60°C jusqu'à l'obtention d'une pâte brune homogène, puis refroidi rapidement dans un bain d'eau froide et de glace. Les cristaux obtenus sont alors filtrés et rincés avec 500 ml de toluène puis essorés sous vide.

Les cristaux ainsi essorés sont remis en solution dans l'eau avec un rapport massique cristaux/eau de 1 :1, à une température de 60°C puis refroidi rapidement. Les cristaux obtenus sont filtrés, rincés et essorés comme précédemment.

Après une nouvelle opération de recristallisation, les cristaux sont analysés en RMN F19 et montrent une composition relative en espèces fluorées de 99,7% de HTDI, 0,2% d'amide du HTDI de structure identifiée par RMN et Spectrométrie de masse comme étant le composé de formule (III) et 900 ppm d'acide trifluoroacétique (TFA).

On dissout, à une température d'environ 40°C, les cristaux obtenus précédemment dans l'acétonitrile à raison de 1 g de cristaux pour 3,5 ml de solvant. Puis on y ajoute petit à petit du Li₂CO₃ sous forme solide jusqu'à 290,2 g, et on laisse sous agitation à température ambiante pendant une nuit. Ensuite, on y ajoute de l'acétonitrile pour obtenir une concentration de 1 g de sel pour environ 7,2 ml de solvant.

La solution résultante est ensuite traitée par du charbon actif en poudre 3SW de CECA, préalablement lavé à l'eau permutée, à raison de 1 g de charbon pour 7,5 g de sel LiTDI, pendant 3 heures à température ambiante. A l'issue du traitement, la solution est filtrée.

On effectue de nouveau le traitement avec une nouvelle charge de charbon actif.

Au bout de 4 traitements, on obtient une solution ayant une coloration de 6 Hazen.

Après évaporation de l'acétonitrile et séchage à 120°C sous vide pendant 1 semaine on obtient 1118 g de solide.

L'analyse RMN F19 avec étalonnage interne au α,α,α -trifluorotoluène donne une composition comprenant 99,74% en poids du LiTDI, 0,19% d'amide du LiTDI et 730 ppm de trifluoroacétate de Lithium (TFA-Li).

- 5 On prélève 230 g du solide pour le faire dissoudre dans 900 ml d'acétonitrile à 65°C dans un ballon de 2 litres muni d'un réfrigérant et d'un barreau aimanté. Après dissolution totale du solide, on place le ballon dans un bain de glace salée amenant la solution de LiTDi à -2°C, après avoir cessé d'agiter. Le bain de glace est laissé à réchauffer naturellement, le temps de résidence en bain
- 10 froid étant d'au moins 5 heures, puis le ballon contenant du LiTDI cristallisé et de l'acétonitrile ayant une coloration très légèrement jaunâtre est transféré pour évaporation sous vide modéré dans un bain chauffant à 40°C de façon à concentrer d'un facteur 3 le volume d'acétonitrile.
- 15 L'ensemble est ensuite filtré à température ambiante et les cristaux blancs de LiTDI représentent une masse de 210g, soit un rendement de recristallisation acétonitrile de 91,3%. Cette fraction ainsi recristallisée possède une pureté déterminée par RMN F19 et étalonnage interne au α,α,α -trifluorotoluène >99,95% poids en LiTDI et présente de l'ordre de 200 ppm d'amide-Li et moins
- 20 de 100 ppm de TFA-Li.

L'analyse ICP du solide obtenu, la coloration et les performances en batterie sont résumés dans le tableau ci-après.

25

30

35

Elément ou impureté (méthode de détermination)	Abondance en ppm	Valeur Hazen	SEI : capacité irréversible	Rétention de capacité
Li (ICP-AES)	3,5%	6	14% (EC/EMC 3/7 v/v)	20% après 720 cycles réalisés à un régime de 1C
Na (ICP-AES)	30			
K (ICP-AES)	ND			
Ca (ICP-AES)	<10			
Fe (ICP-AES)	<5			
Sr (ICP-AES)	<5			
V (ICP-AES)	<5			
NH4+ (RMN H1)	ND			
F- (CI)	8			
CH3COO- (CI)	30			
HCOO- (CI)	9			
Cl- (CI)	3			
TFA- (CI)	71			
NO3- (CI)	2			
SO4 2- (CI)	31			

5 Composition du solide en % poids relatifs selon analyse RMN F19 :

Espèce fluorée	Quantité relative des espèces fluorées
(I)	99,97%
(III)	222 ppm
TFA-	98 ppm

Composition du solide en % poids absolus selon analyse RMN F19, par étallonnage interne au α,α,α -trifluorotoluene (TFT) d'Aldrich :

Espèce fluorée	Quantité absolue des espèces fluorées
(I)	> 99,95 %
(III)	210 $\pm$ 30 ppm *
TFA-	93 $\pm$ 10 ppm *

*moyenne de 2 calibrations

5

Résultat RAMAN : la pente en valeur absolue de $y = ax + b$ est de $a = 3,93$

Exemple 2

On opère comme précédemment mais à l'échelle pilote pour une quantité de LiTDI visée de 35 kg. On utilise un réacteur de 100 litres à la place du réacteur agité de 4 litres et un réacteur de 400 litres pour les traitements au charbon actif en conditions diluées. Les conditionnements par lavage à l'eau des charbons actifs ainsi que leurs filtrations ont été réalisés sur un filtre Tournaire muni d'une toile en PP de 11 μ m.

15

L'analyse ICP du solide obtenu, la coloration et les performances en batterie sont résumés dans le tableau ci-après.

20

25

30

Elément ou impureté	Abondance en ppm	Valeur Hazen	SEI : capacité irréversible	Rétention de capacité
Li (ICP-AES)	3,6%	7	16% (EC/EMC 1/1 v/v)	21% au bout de 820 cycles en régime 1C
Na (ICP-AES)	20 ppm			
K (ICP-AES)	< LD de 10 ppm,			
Ca	< LD de 9,4 ppm			
Fe	< LD 0,5 ppm			
Sr	< LD de 0,01 ppm			
V	< LD de 1,2 ppm			
NH4+	ND (RMN H1)			
F- (CI)	ND			
CH3COO- (CI)	ND			
HCOO- (CI)	ND			
Cl- (CI)	ND			
TFA-	40 ppm			
NO3-	1 ppm			
SO4 2-	12 ppm			
PO4 3-	7 ppm			

Ensemble des mesures ICP-AES des cations

	résultat (ppm)	LD
LD = limite de détection, en ppmAg	< LD	0,9
Al	< LD	0,6
As	< LD	2,2
B	< LD	0,3
Ba	< LD	0,1
Ca	< LD	9,4
Cd	< LD	0,6
Co	< LD	0,8
Cr	< LD	1,0
Cu	< LD	0,7
Fe	< LD	0,5
Mg	< LD	0,4
Mn	< LD	0,1
Mo	< LD	0,5
P	2.40	2,2
Sb	< LD	2,2
Si	< LD	1,9
Sn	< LD	1,8
Sr	< LD	0,01
Ti	< LD	0,2
V	< LD	1,2
Zn	< LD	0,2

5 Composition de solide en % poids relatifs selon analyse RMN F19 :

Espèce fluorée	Quantité relative des espèces fluorées
(I)	99,96%
(III)	315 ppm
TFA-	42 ppm

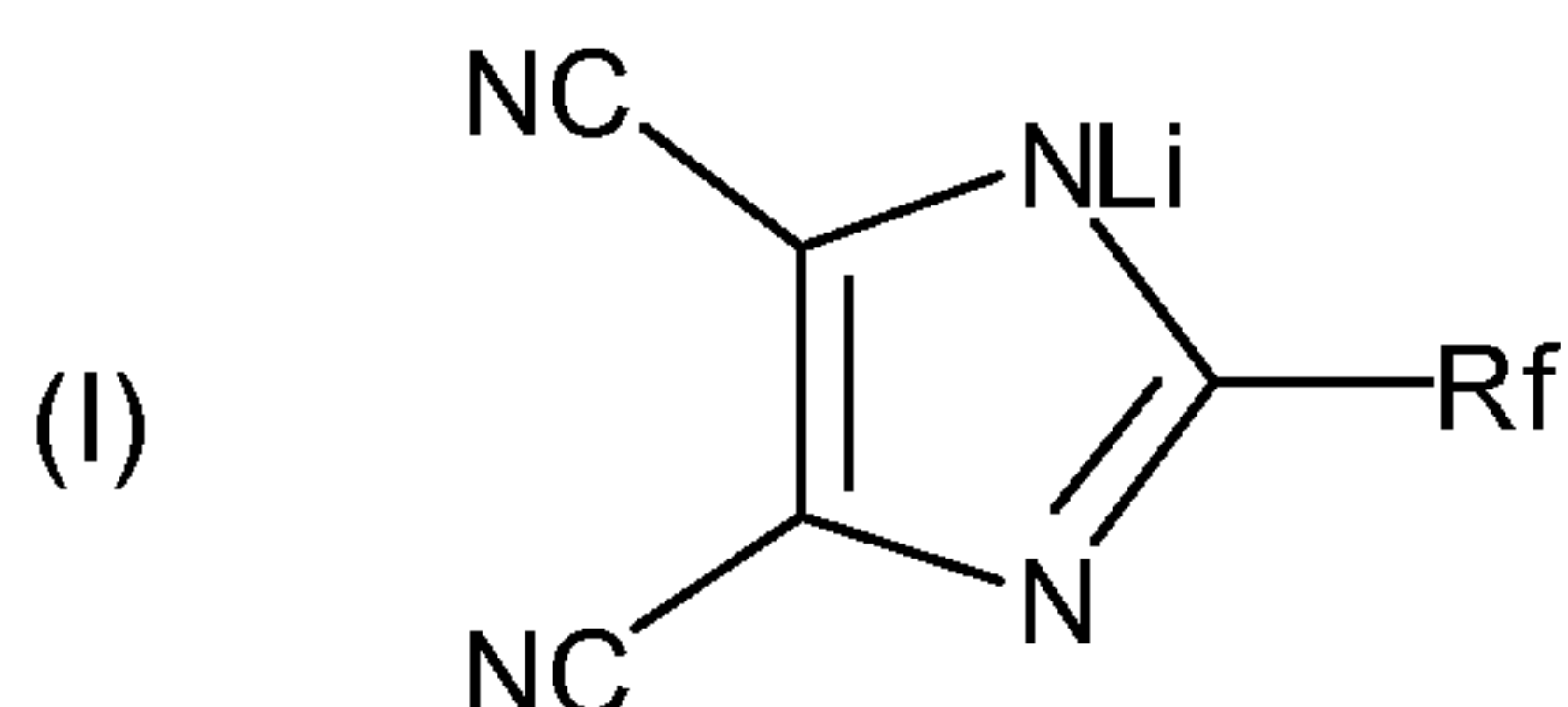
10 Résultat RAMAN : la pente en valeur absolue de la droite de régression linéaire $y = ax + b$ de la ligne de base du spectre entre $x = 4500\text{ cm}^{-1}$ et $x = 3000\text{ cm}^{-1}$ est de $a = 10,57$

La figure 1 donne les spectres Raman 532 nm des exemples 1 et 2. La régression linéaire de la ligne de base allant de 4500 cm^{-1} à 3000 cm^{-1} fournit

une droite d'équation $y=ax+b$, avec y l'intensité Raman, a la pente de la droite par rapport à l'horizontale, x le nombre d'onde Raman, b le décalage de la droite au nombre d'onde $x=0$ par rapport à l'intensité $y=0$.

REVENDICATIONS

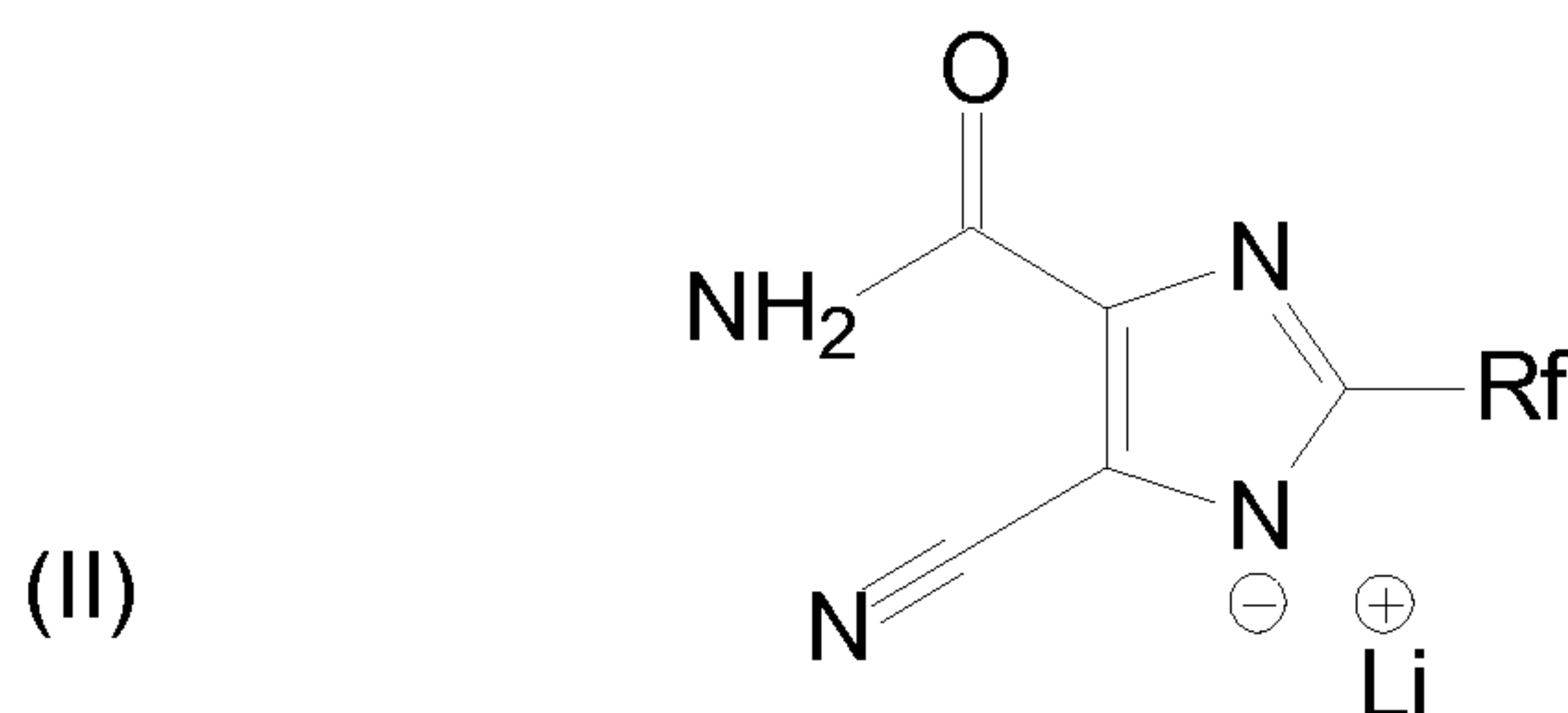
1. Composition comprenant (i) un sel de lithium de composé
5 imidazole de formule (I) :



10

dans laquelle Rf représente un groupement alkyle fluoré ayant de 1 à 5
atome(s) de carbone, ou un atome de fluor et (ii) au moins un cation choisi dans
le groupe A constitué par le sodium, le potassium, le calcium, le fer, le
magnésium, le manganèse, le strontium, le vanadium, l'ammonium, l'argent,
15 l'aluminium, l'arsenic, le barium, le silicium, le cadmium, le cobalt, le chrome, le
cuivre, le nickel, le plomb, l'antimoine, le sélénium, l'étain, le strontium et le
titane et (iii) au moins un anion choisi dans du groupe B constitué par le
fluorure, le chlorure, le nitrate, le sulfate, le phosphate, l'acétate, le formiate, le
trifluoroacétate, le pentafluoroacétate et l'anion de formule (II)

20



25

avec la totalité des cation(s) et anion(s) représentant supérieure à 0 et
au plus 1 % en poids de la composition.

2. Composition selon la revendication 1 comprenant au moins une des
30 caractéristiques suivantes :

- la quantité de sodium est comprise entre 0 et 500 ppm et de
préférence compris entre 0 et 100 ppm;
- la quantité de potassium est comprise entre 0 et 1000 ppm et de
préférence comprise entre 0 et 500 ppm et avantageusement
35 comprise entre 0 et 100 ppm;
- la quantité de calcium est comprise entre 0 et 70 ppm;

- la quantité de fer est comprise entre 0 et 10 ppm;
- la quantité de magnésium est comprise entre 0 et 10 ppm;
- la quantité de manganèse est comprise entre 0 et 5 ppm;
- la quantité de strontium est comprise entre 0 et 5 ppm;
- 5 - la quantité de vanadium est comprise entre 0 et 10 ppm;
- la quantité totale des cations suivants : Ag, Al, As, Ba, Si, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Zn est comprise entre 0 et 200 ppm ;
- la quantité d'ammonium (NH^{4+}) est comprise entre 0 et 10 ppm;
- la quantité de fluorure est comprise entre 0 et 100 ppm et de
10 préférence comprise entre 0 et 10 ppm;
- la quantité d'acétate est comprise entre 0 et 30 ppm et de préférence comprise entre 0 et 5 ppm;
- la quantité de formiate est comprise entre 0 et 200 ppm et de préférence comprise entre 0 et 10 ppm;
- 15 - la quantité de chlorure est comprise entre 0 et 500 ppm et de préférence comprise entre 0 et 100 ppm et avantageusement comprise entre 0 et 50 ppm;
- la quantité de nitrate est comprise entre 0 et 150 ppm et de préférence entre 0 et 100 ppm et avantageusement entre 0 et 50
20 ppm;
- la quantité de sulfate est comprise entre 0 et 500 ppm et de préférence comprise entre 0 et 150 ppm, et avantageusement comprise entre 0 et 25 ppm;
- la quantité de phosphate est comprise entre 0 et 100 ppm et de
25 préférence entre 0 et 10 ppm;
- la quantité de trifluoroacétate est comprise entre 0 et 100 ppm ;
- la quantité de pentafluoroacétate est comprise entre 0 et 200 ppm et de préférence entre 0 et 100 ppm ;
- la quantité de l'anion de (II) est comprise entre 0 et 600 ppm et de
30 préférence entre 0 et 400 ppm;
- Rf représente F, CF_3 , CHF_2 , CH_2F , C_2HF_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_3$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$, C_2F_5 , C_3F_7 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$, C_4F_9 , $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$, C_5F_{11} , $\text{C}_3\text{F}_6\text{OCF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ ou CF_2OCF_3 , de préférence CF_3 , C_2F_5 , $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ ou CF_2OCF_3 .

- 5 3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce que la valeur absolue de la déviation a , par rapport à l'horizontal, de la ligne de base du spectre Raman, prise entre 4500 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} , assimilée à une droite ayant pour équation $y = ax + b$ est ≤ 25 , de préférence ≤ 15 et avantageusement ≤ 5 .
- 10 4. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le sodium et/ou le potassium (est) sont présent(s) en quantité supérieure à 0 ppm et inférieure ou égale à 100 ppm.
- 15 5. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le trifluoroacétate et /ou le pentafluoroacétate (est) sont présent(s) en quantité supérieure à 0 ppm et inférieure ou égale à 100 ppm.
- 20 6. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le sel de formule (I) représente au moins 99 %, de préférence au moins 99,9 % et avantageusement au moins 99,95 % en poids de la composition.
- 25 7. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'elle présente une coloration Hazen < 10 pour une concentration d'une mole pour le sel de formule (I) par litre d'un solvant, non absorbant dans le visible.
- 30 8. Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce que le composé de formule (I) est le 1-trifluorométhyl-4,5-dicarbonitrile-imidazolate de lithium.
- 35 9. Procédé de préparation de la composition selon l'une quelconque des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il comprend au moins une étape de traitement d'une solution de sel renfermant le composé de formule (I), préalablement préparée à partir du

diaminomalonitrile, sur du charbon actif suivie d'au moins une étape de recristillation de la solution traitée.

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce qu'il comprend (i) au moins une étape de traitement d'une solution résultant de la réaction d'un composé imidazole de formule (III),



en présence d'un solvant (S), avec une base lithiée, de préférence choisie parmi l'hydruure de lithium, le carbonate de lithium, l'hydroxyde de lithium et les combinaisons de ceux-ci, sur du charbon actif ; (ii) au moins une étape de séparation du charbon actif pour donner une solution de composition de sel de formule (I) dans le solvant (S) et (iii) au moins une étape de concentration de la solution obtenue à l'étape (ii) suivie d'au moins une étape de refroidissement jusqu'à la formation de cristaux et (iv) au moins une étape d'essorage et/ou de filtration suivie d'au moins une étape de séchage.

11. Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que la solution récupérée à l'étape (ii) est évaporée à sec, puis le solide obtenu est mis en solution dans un solvant (S), différent de celui utilisé pour l'étape (i), avant l'étape de cristallisation (iii) décrite ci-dessus.

12. Procédé selon la revendication 10 ou 11 caractérisé en ce que le solvant (S) est choisi parmi l'eau ou un solvant organique, de préférence l'acétonitrile, les alcools avantageusement le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol, le n-butanol, l'alcool benzylique, l'acétate d'éthyle, les carbonates d'alkyle, tels que l'éthylène ou le diméthyle carbonates, et le tetrahydrofurane.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12 caractérisé en ce que le charbon actif est choisi parmi les grades de charbons commerciaux dits physiques, de préférence issus de matière première végétale dite « tendre ».
- 5
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13 caractérisé en ce que le charbon actif est en poudre ou en grain, ou sous forme de media filtrants composites.
- 10
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14 caractérisé en ce que la porosité du charbon actif, mesurée par N₂-BET, est comprise entre 900 et 1800 m²/g, de préférence comprise entre 900 et 1300 m²/g et avantageusement comprise entre 900 et 1100 m²/g.
- 15
16. Utilisation de la composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 comme électrolyte, de préférence électrolyte de batterie.

20

25

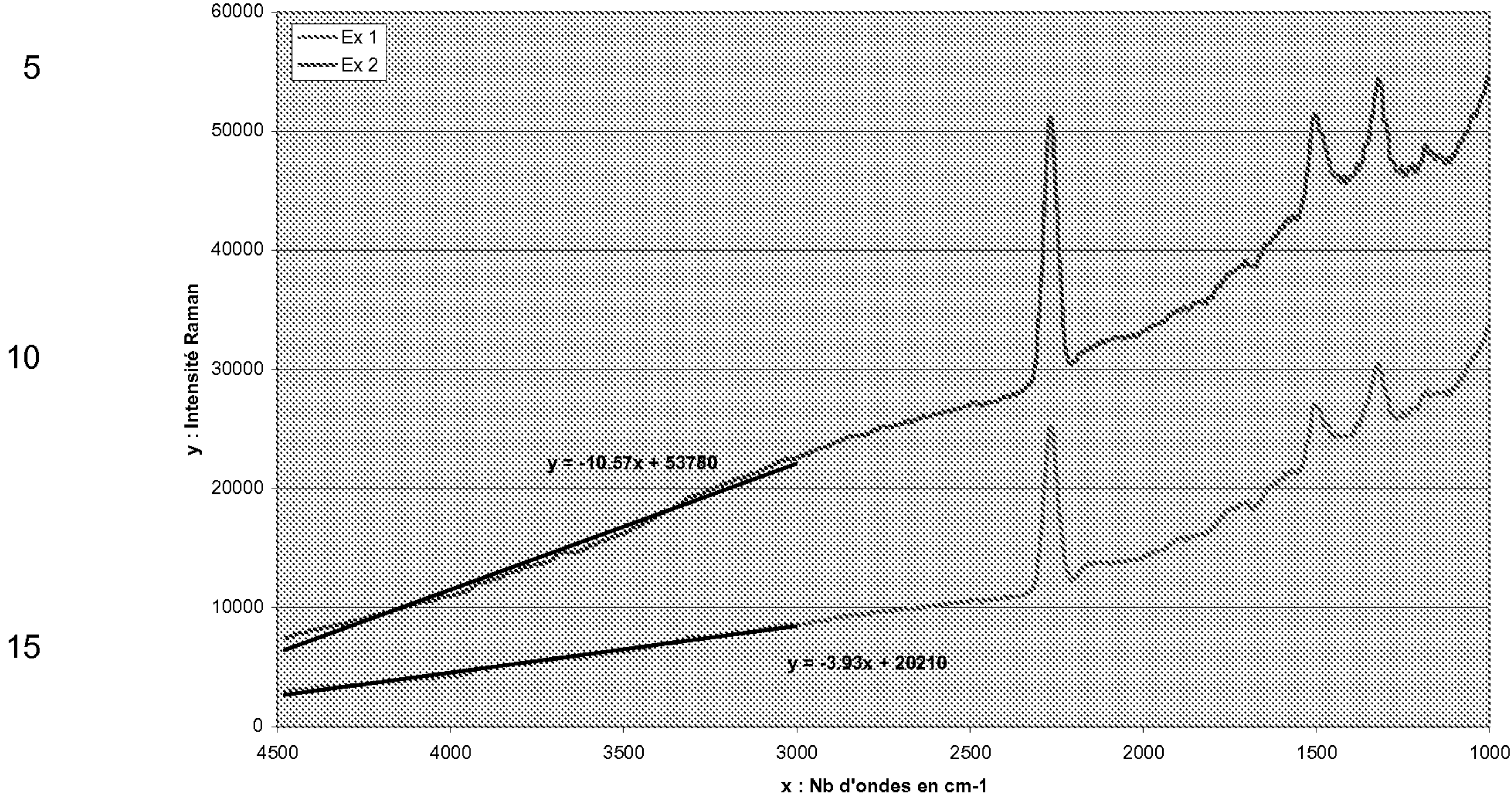


Figure 1

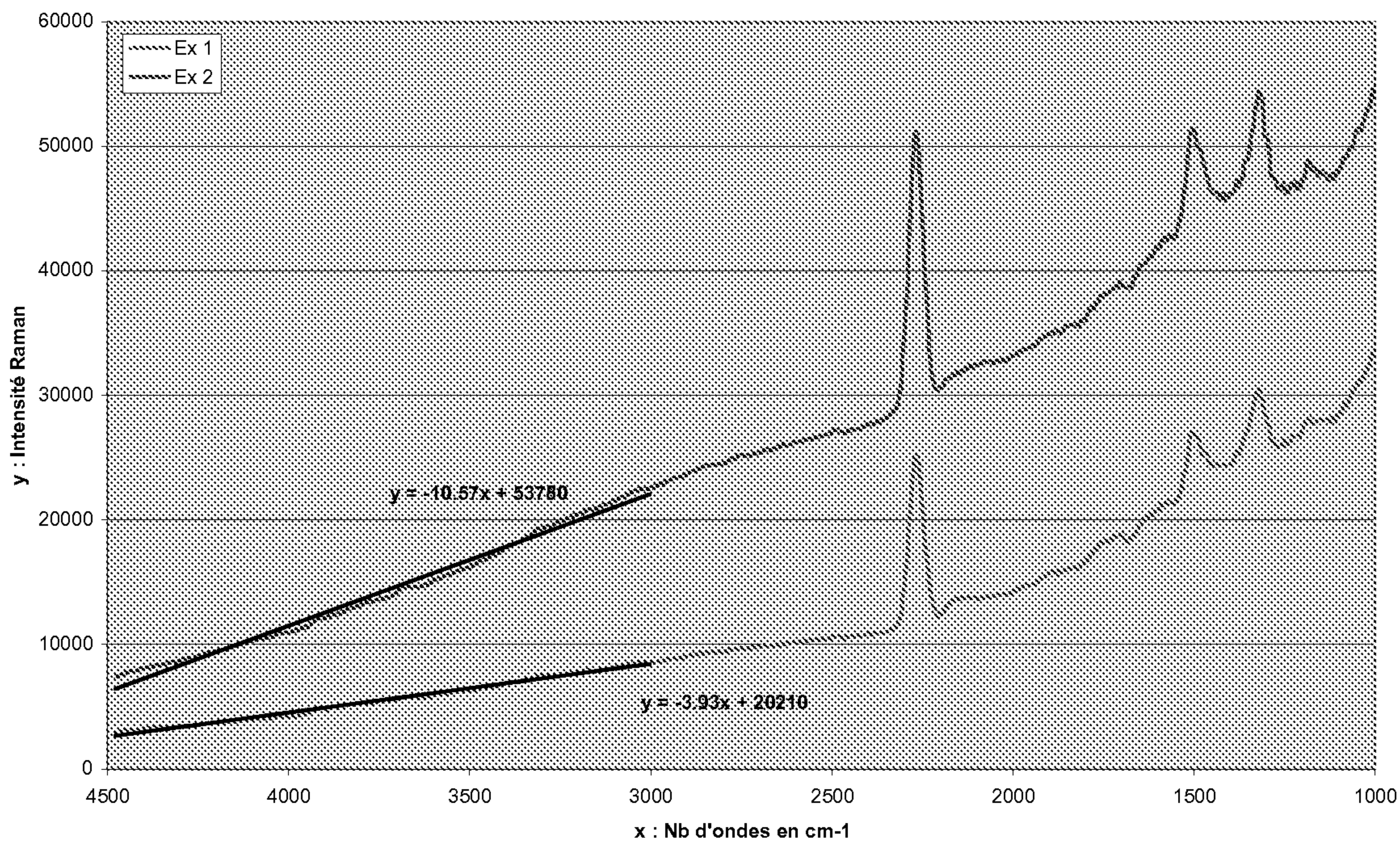


Figure 1

