

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

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
02 janvier 2025 (02.01.2025)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2025/002872 A1

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0567* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0568* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/0569* (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2024/066747

(22) Date de dépôt international :

17 juin 2024 (17.06.2024)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2306957 30 juin 2023 (30.06.2023) FR

(71) Déposant : SAFT [FR/FR] ; 26 Quai Charles Pasqua,
92300 LEVALLOIS PERRET (FR).

(72) Inventeurs : GAJAN, Antonin ; 90 rue Montfaucon,
33800 BORDEAUX (FR). CARRIQUIRY, Michael ; 8
passage Tourney, 33800 BORDEAUX (FR). BOISSON,
Mathieu ; 5 Avenue des Fauvettes, 33700 MERIGNAC
(FR).

(74) Mandataire : HOLTZ, Béatrice et al. ; LAVOIX, 2 place
d'Estienne d'Orves, 75441 Paris Cedex 09 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS,
ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de
protection régionale disponible) : ARIPO (BW, CV, GH,
GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,
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))
— en noir et blanc ; la demande internationale telle que
déposée était en couleur ou en échelle de gris et est
disponible sur PATENTSCOPE pour téléchargement.

(54) Title: ELECTROCHEMICAL ELEMENT WITH ADDITIVES IN THE ELECTROLYTE AND LITHIUM PHOSPHATE-BASED ELECTRODE

(54) Titre : ELEMENT ELECTROCHIMIQUE AVEC ADDITIFS DANS L'ELECTROLYTE ET ELECTRODE A BASE DE PHOSPHATE LITHIE

(57) Abstract: The invention relates to an electrochemical element comprising: - at least one positive electrode comprising, as positive active material, at least one lithium phosphate compound of formula $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ with $0.8 \leq x \leq 1.2$; $0 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0.6$; and M selected from the group consisting of: B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, W, S, K, Pb and mixtures thereof; - at least one negative electrode; - at least one electrolyte comprising at least one additive chosen from: tris(trimethylsilyl) phosphite (TMSP), hexanetricarbonitrile (HTCN) and any mixture thereof.

(57) Abrégé : Élément électrochimique comprenant: - au moins une électrode positive comprenant, comme matière active positive, au moins un composé phosphate lithié de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ avec $0.8 \leq x \leq 1.2$; $0 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0.6$; et M choisi dans le groupe constitué de: B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, W, S, K, Pb et leurs mélanges; - au moins une électrode négative; - au moins un électrolyte comprenant au moins un additif choisi parmi: le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP), l'hexanetricarbonitrile (HTCN) et l'un quelconque de leurs mélanges.



WO 2025/002872 A1

TITRE : ELEMENT ELECTROCHIMIQUE AVEC ADDITIFS DANS L'ELECTROLYTE ET ELECTRODE A BASE DE PHOSPHATE LITHIE

La présente invention concerne le domaine du stockage de l'énergie et des batteries au lithium en particulier. Plus précisément, la présente demande se rapporte à des éléments électrochimiques comportant une matière active positive de type phosphate lithié et utilisables sur une large gamme température, allant typiquement de -15°C à 85°C.

L'invention est particulièrement utile dans le domaine des éléments électrochimiques rechargeables de type lithium-ion (Li-ion).

Des éléments électrochimiques rechargeables de type lithium-ion sont connus de l'état de la technique. En raison de leur densité d'énergie massique et volumiques élevées, ils constituent une source d'énergie électrique prometteuse. Ils comportent au moins une électrode positive et au moins une électrode négative, séparés par une couche d'électrolyte

Les électrodes sont constituées d'un collecteur de courant en métal sur lequel est enduite une composition de matière active et d'additifs tels que liant(s), dispersant(s), élément(s) conducteur(s), etc...

Les électrodes sont préparées à partir d'une encre comprenant la composition, généralement formulée en milieu solvant organique, enduite sur un collecteur de courant, dont le solvant est évaporé, avant calandrage de façon à ajuster l'épaisseur de la couche d'encre sur le collecteur.

Les phosphates lithiés de manganèse et de fer de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ (LMFP) avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$ sont connus pour leur utilisation comme matière active cathodique d'éléments lithium-ion. Ces phosphates contiennent du manganèse, du fer et un ou plusieurs éléments substituants symbolisés par le symbole M. Ces composés sont connus pour offrir une sécurité d'utilisation supérieure en raison du fait que les phosphates lithiés de métaux de transition sont stables à température élevée.

Le mélange d'un phosphate lithié avec un oxyde lithié de nickel a été proposé. Le nickel de l'oxyde lithié peut être associé à du manganèse, du cobalt, et éventuellement un ou plusieurs éléments chimiques (oxyde de type NMC), ou peut être associé à du cobalt, de l'aluminium et éventuellement un ou plusieurs éléments chimiques (oxyde de type NCA). Le mélange d'un phosphate lithié et d'un oxyde lithié de nickel permet un bon compromis entre énergie et sécurité.

Ainsi, des électrodes positives à base de matière active constituée de composés phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP), seuls ou mélange avec des oxydes de nickel lithié type NMC et/ou NCA ont été décrites.

Ces électrodes positives sont classiquement utilisées à des températures d'usage proches de la température ambiante, typiquement à 25°C, où elles sont parfaitement fonctionnelles. On cherche toutefois à améliorer leur utilisation à basse et/ou à haute température. En effet, à basse température (soit à des températures d'usage négatives allant typiquement jusque -15°C), on cherche à améliorer leur déchargeabilité et leur capacité à être utilisées pour des applications nécessitant des puissances élevées. Par ailleurs, à des températures élevées allant typiquement jusque 85°C, on cherche à améliorer leur durée de vie et leur rétention de capacité.

Il est également connu d'intégrer dans la composition d'électrolyte un ou plusieurs additifs, afin d'améliorer certaines propriétés de l'élément final. A titre d'exemple, l'ajout de tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) et/ou d'hexanetricarbonitrile (HTCN) est notamment connu de CN 113140797 A1 et US 2022/0181690 A1. En particulier, le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) est connu pour sa capacité à piéger les molécules d'eau (en anglais « *Water scavenger* »). L'hexanetricarbonitrile (HTCN) est quant à lui connu pour stabiliser l'interface entre l'électrode positive et l'électrolyte en s'absorbant à la surface des métaux de transitions des matériaux de cathode.

Cependant, aucun de ces documents ne s'intéresse spécifiquement aux éléments électrochimiques à base d'une matière active positive de type phosphate lithié. En particulier, aucun de ces documents ne cherche à élargir les gammes de température d'usage des éléments électrochimiques à base d'une matière active positive de type phosphate lithié.

Il reste donc à fournir des éléments électrochimiques, à base d'une matière active positive de type phosphate lithié, utilisables sur de larges gammes de température. En particulier, il subsiste le besoin d'éléments électrochimiques comportant une électrode positive dont la matière active est de type phosphate lithié et qui soient utilisables à la fois à des températures faibles, typiquement jusqu'à -15°C, et à température élevées, typiquement jusqu'à 85°C.

Un but de l'invention est alors de proposer des éléments électrochimiques, à base d'une matière active positive de type phosphate lithié, dont la gamme de température d'usage est significativement élargie.

L'élargissement de la gamme des températures d'usage d'un élément électrochimique passe notamment par une amélioration de sa déchargeabilité à basse

température, allant typiquement jusqu'à -15°C, et/ou par une prolongation de sa durée de vie, notamment à des températures d'usage allant jusqu'à 85°C.

Un but de l'invention est alors de proposer des éléments électrochimiques, à base d'une matière active positive de type phosphate lithié, présentant une déchargeabilité améliorée à basse température, typiquement à des températures allant de -15°C à 25°C.

Un autre but de l'invention est de proposer des éléments électrochimiques, à base d'une matière active positive de type phosphate lithié, présentant une durée de vie prolongée à la fois à température ambiante et à haute température, typiquement à des températures allant de 25°C à 85°C.

Un but particulier de l'invention est de proposer des éléments électrochimiques, à base d'une matière active positive de type phosphate lithié, présentant à la fois i) une déchargeabilité améliorée à basse température et ii) une durée de vie prolongée à température ambiante et à haute température.

Résumé de l'invention

L'invention concerne tout d'abord un élément électrochimique comprenant :

- au moins une électrode positive comprenant, comme matière active positive, au moins un composé phosphate lithié de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$; et M choisi dans le groupe constitué de : B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, W, S, K, Pb et leurs mélanges ;

- au moins une électrode négative ;

- au moins un électrolyte comprenant au moins un additif choisi parmi : le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP), l'hexanetricarbonitrile (HTCN) et l'un quelconque de leurs mélanges.

De préférence, $0 < 1-y-z < 1$, $0 < z \leq 0,6$.

De préférence, $1 > 1-y-z \geq 0,5$; $0 < y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$.

De préférence, l'additif hexanetricarbonitrile (HTCN) compris dans l'électrolyte est du 1,3,6-hexanetricarbonitrile (HTCN).

Selon un mode de réalisation, l'élément électrochimique comprenant :

- au moins une électrode positive comprenant, comme matière active positive, au moins un composé phosphate lithié de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0,5 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$; et M choisi dans le groupe constitué de : B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, W, S, K, Pb et leurs mélanges ;

- au moins une électrode négative ;

- au moins un électrolyte comprenant au moins un additif choisi parmi : le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP), l'hexanetricarbonitrile (HTCN) et l'un quelconque de leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, l'électrode positive comprend un ou plusieurs composés lithiés supplémentaires choisis parmi :

i) les composés de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; et M choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges,

ii) les composés de type oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium (NCA) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; et M choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges,

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

iv) les composés de type oxyde lithié de nickel et de manganèse (NMX) de formule $\text{Li}_a(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq a \leq 1,1$; $0,60 \leq 1-x-y-z < 0,80$; $0 < x$; $0 \leq y \leq 0,02$; $0 \leq z$; et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;

v) les composés oxyde lithié de nickel et de manganèse de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $1,1 < w \leq 1,6$; $0 < x$; $0,50 \leq y < 0,80$; $0 \leq z \leq 0,02$; $0 \leq t$ et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;

vi) les mélanges de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, l'électrode positive comprend un ou plusieurs composés lithiés supplémentaires choisis parmi :

i) les composés de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x \leq 1,1$; $0 < y \leq 1,1$; $0 < z \leq 1,1$; $0 \leq t \leq 1,1$; et M choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges,

ii) les composés de type oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium (NCA) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x \leq 1,1$; $0 < y \leq 1,1$; $0 < z \leq 1,1$; $0 \leq t \leq 1,1$; et M choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges,

iii) les composé de formule $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ de structure cubique où M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Sc, Ti, V, Cr, Mn,

Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Bi, La, Pr, Eu, Nd, Sm et leurs mélanges ; où $0 \leq x \leq 0,5$ et $0 \leq y \leq 1$;

iv) les composés de type oxyde lithié de nickel et de manganèse (NMX) de formule

$\text{Li}_a(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq a \leq 1,1$; $0,60 \leq 1-x-y-z < 0,80$; $0 < x \leq 1,1$; $0 \leq y \leq 0,02$;

5 $0 \leq z \leq 1,1$; et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;

v) les composés oxyde lithié de nickel et de manganèse de formule

$\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $1,1 < w \leq 1,6$; $0 < x \leq 1,1$; $0,50 \leq y < 0,80$; $0 \leq z \leq 0,02$; $0 \leq t \leq 1,1$ et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;

10 vi) les mélanges de ceux-ci.

De préférence, la teneur en tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) est de 0% à 2% en masse, par rapport à la masse totale de l'électrolyte, de préférence de 0,5 % à 1,5 % en masse, plus préférentiellement de 0,7 % à 1,2 % en masse.

15 De préférence, la teneur en l'hexanetricarbonitrile (HTCN) est de 0% à 5% en masse, par rapport à la masse totale de l'électrolyte, de préférence de 0,5 % à 2 % en masse, plus préférentiellement de 0,7 % à 1,2 % en masse.

Avantageusement, l'électrolyte comprend en outre au moins un sel de lithium choisi parmi l'hexa-fluorophosphate de lithium LiPF_6 , le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI) et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, ledit au moins un sel de de lithium est l'hexa-fluorophosphate de lithium LiPF_6 , éventuellement en mélange avec du bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI).

25 Selon un mode de réalisation alternatif, ledit au moins sel de lithium est le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), et ledit additif est l'hexanetricarbonitrile (HTCN), seul ou en mélange avec le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP).

Avantageusement, l'électrolyte comprend à la fois du tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) et de l'hexanetricarbonitrile (HTCN).

30 Plus avantageusement, le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) et le l'hexanetricarbonitrile (HTCN) sont présents selon un ratio massique allant de 10:1 à 1:10, de préférence de 5:1 à 1:5, plus préférentiellement selon un ratio massique de 1:1.

De préférence, l'électrolyte comprend au moins un solvant organique comprenant :

- au moins un carbonate cyclique, de préférence choisi parmi le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC) et l'un quelconque de leurs mélanges, et

- au moins un carbonate linéaire, de préférence choisi parmi le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de méthyle éthyle (EMC) et l'un quelconque de leurs mélanges.

De préférence, l'électrolyte comprend en outre au moins un additif choisi parmi le groupe constitué de : le carbonate de vinylène (VC), le sulfate d'éthylène (ESA), le carbonate de fluoroéthylène (FEC), le difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 et l'un quelconque de leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation préféré, l'électrolyte comprend :

- de 0 % à 5% en masse de carbonate de vinylène (VC),
- de 0 % à 3 % en masse de sulfate d'éthylène (ESA),
- de 0% à 5% en masse de carbonate de fluoroéthylène (FEC),
- de 0% à 2% en masse de difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 ,

par rapport à la masse totale de l'électrolyte.

L'invention concerne également un module électrochimique comprenant un empilement d'au moins deux éléments électrochimiques tels que définis ci-dessus et décrits de manière détaillée ci-dessous, chaque élément électrochimique étant connecté électriquement avec un ou plusieurs autre(s) élément(s) électrochimique(s).

L'invention concerne en outre l'utilisation d'un élément électrochimique ou d'un module électrochimique tels que définis ci-dessus et décrits de manière détaillée ci-dessous, en stockage, en charge ou en décharge à une température allant de -15°C à 85°C .

L'incorporation dans la composition d'électrolyte de tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) permet de réduire significativement les impédances de transfert de charges aux interfaces électrodes/électrolytes, améliorant ainsi la déchargeabilité de l'élément aux faibles températures d'usage, typiquement jusqu'à une température de -15°C .

L'incorporation dans la composition d'électrolyte d'hexanetricarbonitrile (HTCN) permet d'améliorer la rétention de capacité des systèmes à température ambiante et à température élevée, typiquement jusqu'à une température égale à 85°C , cette amélioration de la rétention de capacité se traduisant par une durée de vie prolongée.

L'incorporation dans la composition d'électrolyte de tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) et de d'hexanetricarbonitrile (HTCN) permet à la fois d'améliorer la déchargeabilité de l'élément à basse température et de prolonger la durée de vie des éléments lorsqu'ils sont utilisés à température ambiante ou à des températures élevées, allant typiquement jusque 85°C .

L'incorporation de tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) et/ou d'hexanetricarbonitrile (HTCN) est par ailleurs avantageuse en ce qu'elle n'est associée à aucune dégradation de la tenue en cyclage à température ambiante de l'élément électrochimique.

De manière surprenante, l'utilisation des additifs tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) et/ou d'hexanetricarbonitrile (HTCN) dans l'électrolyte permettent de limiter l'oxydation des composants de l'électrolyte sous un potentiel élevé. Contre toute attente, ils protègent donc de la dégradation de l'électrolyte et peuvent donc être incorporés dans un élément électrochimique à base de LMFP..

Description détaillée

L'invention concerne tout d'abord un élément électrochimique comprenant :

- au moins une électrode positive comprenant, comme matière active positive, au moins un composé phosphate lithié de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$; et M choisi dans le groupe constitué de : B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, W, S, K, Pb et leurs mélanges ;

- au moins une électrode négative ;

- au moins un électrolyte comprenant au moins un additif choisi parmi : le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP), l'hexanetricarbonitrile (HTCN) et l'un quelconque de leurs mélanges.

Les électrodes

Les électrodes, notamment positives, sont typiquement constituées d'un collecteur de courant en métal sur lequel est enduite une composition de matière(s) active(s) et d'additif(s) tels que des liant(s), dispersant(s), élément(s) conducteur(s), etc...

La composition de matières actives est enduite sur le collecteur de courant.

Le collecteur de courant revêtu peut donc être recouvert sur une ou chacune de ses faces par ladite composition de matières actives.

On entend par « composition de matières actives » la composition comprenant l'ensemble des composés, y compris les matières électrochimiquement actives, qui recouvrent le collecteur de courant sur au moins une de ses faces. Généralement cette composition comprend outre les matières électrochimiquement actives, des matériaux conducteurs électroniques, et des additifs éventuels, tels que liants, etc.

Le collecteur de courant

Le collecteur de courant des électrodes positives et/ou négatives se présente généralement sous la forme d'un feuillard métallique plein ou perforé. Le feuillard peut être fabriqué à partir de différents matériaux. On peut citer le cuivre ou les alliages de cuivre, l'aluminium ou les alliages d'aluminium, le nickel ou les alliages de nickel, l'acier et l'inox.

Le collecteur de courant de l'électrode positive est généralement un feuillard en aluminium ou un alliage comprenant majoritairement de l'aluminium. Le collecteur de courant de l'électrode négative est généralement un feuillard de cuivre ou un alliage comprenant majoritairement du cuivre. L'épaisseur du feuillard de l'électrode positive peut être différente de celle du feuillard de l'électrode négative. Le feuillard de l'électrode positive ou négative présente typiquement une épaisseur de 6 μm à 30 μm .

Selon un mode de réalisation, le collecteur en aluminium de l'électrode positive est recouvert d'un revêtement conducteur, comme par exemple le noir de carbone, le graphite et leurs mélanges.

Matière active positive

L'électrode positive comprend, à titre de matière active positive, au moins un composé de type phosphate lithié de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$; et M choisi dans le groupe constitué de : B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, W, S, K, Pb et leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, ledit au moins composé de type phosphate lithié est le phosphate lithié de fer LiFePO_4 (LFP).

Selon un mode de réalisation préféré, ledit au moins composé de type phosphate lithié est choisi parmi les composés de type phosphate lithié de managanèse dans lesquels $1 > 1-y-z \geq 0,5$; $0 < y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$.

Plus préférentiellement, ledit au moins composé de type phosphate lithié est choisi parmi les composés de type phosphate lithié de managanèse et de fer (LMFP) répondant à la formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ dans laquelle :

M est choisi dans le groupe consistant en B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, W, S, K, Pb et leurs mélanges,

$$0,8 \leq x \leq 1,2;$$

$$0,5 \leq 1-y-z < 1;$$

$$0,05 \leq y \leq 0,5;$$

$$0 \leq z \leq 0,2.$$

Avantageusement, $0,7 \leq 1-y-z \leq 0,9$.

Encore plus avantageusement, $0,7 \leq 1-y-z \leq 0,85$.

A titre de matière active de type LMFP, on peut citer par exemple les composés de formule $\text{LiMn}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{PO}_4$, $\text{LiMn}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{PO}_4$ et $\text{LiMn}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{PO}_4$.

Le ou les composé(s) de type phosphate lithié, notamment le ou les composé(s) de type phosphate lithié de managanèse et de fer (LMFP), peuvent être revêtus d'une couche

de carbone et/ou de nanotubes de carbone, notamment afin d'accroître leur conductivité électronique et/ou leur diffusivité ionique.

Selon un mode de réalisation, l'intégralité de la matière active positive est constituée de composés de type phosphate lithié.

Selon un autre mode de réalisation, l'électrode positive comprend, outre le(s) composé(s) de type phosphate lithié, au moins un composé lithié supplémentaire choisi dans les groupes suivants :

a) les composés de type oxyde de nickel lithié,

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

c) les mélanges de composés a) et b).

Les composés de type oxyde de nickel lithié sont préférentiellement choisis parmi les oxydes de nickel lithié riches en nickel, de préférence comprenant plus de 60% (rapporté au ratio atomique) de nickel.

Ainsi, ils peuvent être choisis parmi :

i) les composés de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; et M choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges,

ii) les composés de type oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium (NCA) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; et M choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges,

iii) les composés de type oxyde lithié de nickel et de manganèse (NMX) de formule $\text{Li}_a(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq a \leq 1,1$; $0,60 \leq 1-x-y-z < 0,80$; $0 < x$; $0 \leq y \leq 0,02$; $0 \leq z$; et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;

iv) les composés oxyde lithié de nickel et de manganèse de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $1,1 < w \leq 1,6$; $0 < x$; $0,50 \leq y < 0,80$; $0 \leq z \leq 0,02$; $0 \leq t$ et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;

v) les mélanges de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, les composés de type oxyde de nickel lithié sont préférentiellement choisis parmi les oxydes de nickel lithié riches en nickel, de préférence comprenant plus de 60% (rapporté au ratio atomique) de nickel.

Ils peuvent être choisis parmi :

5 i) les composés de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x \leq 1,1$; $0 < y \leq 1,1$; $0 < z \leq 1,1$; $0 \leq t \leq 1,1$; et M choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges,

10 ii) les composés de type oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium (NCA) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x \leq 1,1$; $0 < y \leq 1,1$; $0 < z \leq 1,1$; $0 \leq t \leq 1,1$; et M choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges,

15 iii) les composés de type oxyde lithié de nickel et de manganèse (NMX) de formule $\text{Li}_a(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq a \leq 1,1$; $0,60 \leq 1-x-y-z < 0,80$; $0 < x \leq 1,1$; $0 \leq y \leq 0,02$; $0 \leq z \leq 1,1$; et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;

20 iv) les composés oxyde lithié de nickel et de manganèse de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $1,1 < w \leq 1,6$; $0 < x \leq 1,1$; $0,50 \leq y < 0,80$; $0 \leq z \leq 0,02$; $0 \leq t \leq 1,1$ et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;

v) les mélanges de ceux-ci.

Les composés de type NMC riches en nickel répondent à la formule :



25 Dans laquelle

$$0,9 \leq w \leq 1,1 ;$$

$$0,60 \leq x ;$$

$$0 < y ;$$

$$0 < z ;$$

30 $0 \leq t ;$

M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges.

De préférence, les composés de type NMC riches en nickel répondent à la formule :



35 Dans laquelle

$$0,9 \leq w \leq 1,1 ;$$

$$0,60 \leq x \leq 1,1 ;$$

$$0 < y \leq 1,1 ;$$

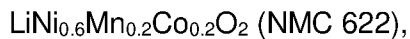
$$0 < z \leq 1,1 ;$$

$$0 \leq t \leq 1,1 ;$$

5 M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges.

M peut être notamment choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg et leurs mélanges. De préférence, M est Al et $t \leq 0,05$. L'élément de transition majoritaire est de préférence le nickel, préférentiellement $x \geq 0,6$. Une quantité élevée de nickel dans l'oxyde
10 lithié de nickel est préférable car elle fournit une énergie élevée à l'oxyde lithié de nickel.

A titre de composé de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC), riches en nickel on peut notamment citer les composés suivants :



Les composés de type oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium (NCA) riches en nickel répondent à la formule :



20 dans laquelle

$$0,9 \leq w \leq 1,1 ;$$

$$0,8 \leq x ;$$

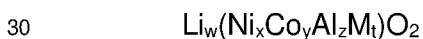
$$0 < y ;$$

$$0 < z ;$$

$$25 \quad 0 \leq t ;$$

M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges.

De préférence, les composés de type oxyde lithié de nickel, de cobalt et d'aluminium (NCA) riches en nickel répondent à la formule :



dans laquelle

$$0,9 \leq w \leq 1,1 ;$$

$$0,8 \leq x \leq 1,1 ;$$

$$0 < y \leq 1,1 ;$$

$$35 \quad 0 < z \leq 1,1 ;$$

$$0 \leq t \leq 1,1 ;$$

M étant au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges.

De préférence M peut être choisi dans le groupe constitué de B, Mg et leurs mélanges. On peut citer par exemple : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.

De préférence, le ou les composé(s) de type phosphate lithié, notamment le ou les composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP), représente(nt) au moins 30% en masse de la matière active positive de l'électrode, plus préférentiellement au moins 50% en masse, encore plus préférentiellement au moins 70% en masse, avantageusement au moins 80% en masse, par rapport à la masse totale de la matière active positive.

Plus préférentiellement, la matière active positive comprend, de préférence est constituée de :

- de 30% à 100% en masse de composé(s) de type phosphate lithié, notamment de composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP), et

- de 0% à 70% en masse de composé actif supplémentaire, de préférence choisi parmi les composés NMC, les composés NCA, les composés NMX et leurs mélanges, plus préférentiellement choisi parmi les composés NMC.

Avantageusement, la matière active positive comprend, de préférence est constituée de :

- de 70% à 100% en masse de composé(s) de type phosphate lithié, notamment de composé(s) de type phosphate lithié de manganèse et de fer (LMFP), et

- de 0% à 30% en masse de composé actif supplémentaire, de préférence choisi parmi les composés NMC, les composés NCA, les composés NMX et leurs mélanges, plus préférentiellement choisi parmi les composés NMC.

Matière active négative

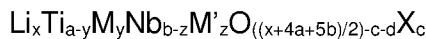
Dans le cadre de la présente invention, l'électrode négative peut être de tout type connu. L'anode consiste typiquement en un support conducteur utilisé comme collecteur de courant sur lequel est déposé la matière active anodique et un matériau électronique carboné. Un liant peut également être incorporé au mélange.

Il est entendu que dans les systèmes « anode free », une électrode négative est également présente (généralement limitée initialement au seul collecteur de courant).

La matière active anodique n'est pas particulièrement limitée. Elle peut être choisie dans les groupes suivants et leurs mélanges :

- Lithium métallique ou un alliage de lithium métallique
- Graphite
- Silicium
- De type Anode-free

5 - un oxyde de titane et de niobium TNO ayant pour formule :



où :

$0 \leq x \leq 5$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 2$; $1 \leq a \leq 5$; $1 \leq b \leq 25$; $0,25 \leq a/b \leq 2$; $0 \leq c \leq 2$ et $0 \leq d \leq 2$; $a-y > 0$; $b-z > 0$;

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

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

L'indice d représente une lacune en oxygène. L'indice d peut être inférieur ou égal à 0,5.

Ledit au moins un oxyde de titane et de niobium peut être choisi parmi TiNb_2O_7 , $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ et $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$.

- un oxyde de titane lithié ou un oxyde de titane capable d'être lithié. L'oxyde de titane lithié est choisi parmi les oxydes suivants :

20 i) $\text{Li}_{x-a}\text{M}_a\text{Ti}_{y-b}\text{M}'_b\text{O}_{4-c-d}\text{X}_c$ dans lequel $0 < x \leq 3$; $1 \leq y \leq 2,5$; $0 \leq a \leq 1$; $0 \leq b \leq 1$; $0 \leq c \leq 2$ et $-2,5 \leq d \leq 2,5$; M représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de Na, K, Mg, Ca, B, Mn, Fe, Co, Cr, Ni, Al, Cu, Ag, Pr, Y et La ;

M' représente au moins un élément choisi dans le groupe constitué de B, Mo, Mn, Ce, Sn, Zr, Si, W, V, Ta, Sb, Nb, Ru, Ag, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Cr, La, Pr, Bi, Sc, Eu, Sm, Gd, 25 Ti, Ce, Y et Eu ;

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

L'indice d représente une lacune en oxygène. L'indice d peut être inférieur ou égal à 0,5.

ii) $\text{H}_x\text{Ti}_y\text{O}_4$ dans lequel $0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 2$, et

30 iii) un mélange des composés i) à ii).

Des exemples d'oxydes lithiés de titane appartenant au groupe i) sont la spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, Li_2TiO_3 , la ramsdellite $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, LiTi_2O_4 , $\text{Li}_x\text{Ti}_2\text{O}_4$, avec $0 < x \leq 2$ et $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{14}$.

Un composé LTO préféré a pour formule $\text{Li}_{4-a}\text{M}_a\text{Ti}_{5-b}\text{M}'_b\text{O}_4$, par exemple $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui s'écrit encore $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$.

35 Selon un mode de réalisation préféré, la matière active anodique est le graphite.

Liant

Les matières actives positive et/ou négative de l'élément électrochimique sont généralement mélangées à un ou plusieurs liant(s), dont la fonction est de lier les particules de matière active entre elles ainsi que de les lier au collecteur de courant sur lequel elles sont déposées.

Le liant peut être choisi parmi la carboxyméthylcellulose (CMC), un copolymère de butadiène-styrène (SBR), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), le polyamideimide (PAI), le polyimide (PI), le caoutchouc styrène-butadiène (SBR), l'alcool polyvinylique, le polyfluorure de vinylidène (PVDF) et un mélange de ceux-ci. Ces liants peuvent typiquement être utilisés dans la cathode et/ou dans l'anode.

Additif(s) optionnel(s)

La composition de matières actives peut comprendre en outre un ou plusieurs ingrédients choisis parmi les matériaux conducteurs électroniques, les dispersants, et/ou les tampons pH.

Le matériau conducteur électronique peut être généralement choisi parmi le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, les nanotubes de carbone ou un mélange de ceux-ci.

La composition de matières actives peut également comprendre un ou plusieurs dispersants. On peut ainsi citer la polyvinylpyrrolidone (PVP) à titre de dispersant convenant à l'invention.

Fabrication des électrodes

De façon générale, une électrode peut être fabriquée en préparant une encre comprenant une ou plusieurs matières actives mélangées à un solvant ou un mélange de plusieurs solvants, à un ou plusieurs liants, et éventuellement à un ou plusieurs matériaux conducteurs électroniques,

Cette encre peut être ensuite enduite sur au moins une des faces d'un collecteur de courant.

L'encre peut ensuite être séchée.

L'épaisseur de la composition ainsi enduite peut ensuite être ajustée dans une étape de calandrage, par passage de l'électrode entre deux rouleaux exerçant une pression à la surface de l'électrode.

Après l'évaporation du ou des solvants, on obtient une composition de l'encre qui peut être :

- de 80 à 98 % ou de 90 à 95 % en masse de matières actives,

- de 1 à 10 % ou de 2 à 5 % en masse de liant(s),
- de 0 à 10 % ou de 2 à 5 % en masse de matériau conducteur électronique.

Electrolyte

5 L'électrolyte est typiquement sous forme liquide.

Il comprend typiquement au moins un solvant organique dans lequel sont dissous un ou plusieurs sel(s) de métal alcalin et au moins additif choisi parmi le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP), l'hexanetricarbonitrile (HTCN) et leurs mélanges. L'électrolyte peut comprendre en outre des additifs optionnels.

10 Selon un mode de réalisation alternatif, l'électrolyte est sous la forme d'un gel obtenu en imprégnant un polymère d'un mélange liquide comprenant au moins un sel de lithium et un solvant organique.

Solvant

15 De préférence, l'électrolyte comprend au moins un solvant organique, plus préférentiellement choisi dans le groupe consistant en les carbonates cycliques ou linéaires, les esters cycliques ou linéaires, les éthers cycliques ou linéaires et un mélange de ceux-ci.

Des exemples de carbonates cycliques sont le carbonate d'éthylène (EC) et le
20 carbonate de propylène (PC). Le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC) et un mélange de ceux-ci sont particulièrement préférés. La composition d'électrolyte peut être exempte de carbonates cycliques autres que EC et PC.

Des exemples de carbonates linéaires sont le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC) et le carbonate de méthyle éthyle (EMC). Le carbonate de
25 diméthyle (DMC), le carbonate de méthyle éthyle (EMC) et un mélange de ceux-ci sont particulièrement préférés. La composition d'électrolyte peut être exempte de carbonates linéaires autres que DMC et EMC.

Le ou les carbonates cycliques ou linéaires ainsi que le ou les esters cycliques ou
30 linéaires peuvent être substitués par un ou plusieurs atomes d'halogènes, tel que le fluor.

Des exemples d'esters linéaires sont l'acétate d'éthyle, l'acétate de méthyle, l'acétate de propyle, le butyrate d'éthyle, le butyrate de méthyle, le butyrate de propyle, le propionate d'éthyle, le propionate de méthyle et le propionate de propyle.

Des exemples d'esters cycliques sont la gamma-butyrolactone et la gamma-
35 valérolactone.

Des exemples d'éthers linéaires sont le diméthoxyéthane et l'éther de propyle éthyle.

Un exemple d'éther cyclique est le tétrahydrofurane.

Avantageusement, le solvant est sous la forme d'un mélange comprenant :

- au moins un carbonate cyclique, et
- au moins un carbonate linéaire.

5 De préférence, l'électrolyte ne comprend pas d'autres composés solvants que les carbonates cycliques ou linéaires.

Dans le cas où les composés solvants sont un mélange de carbonates cycliques et linéaires, le ou les carbonates cycliques peuvent représenter jusqu'à 50 % en volume du volume des carbonates et le ou les carbonates linéaires peuvent représenter au moins 50
10 % en volume du volume des carbonates. De préférence, le ou les carbonates cycliques représentent de 10% à 40 % en volume du volume des carbonates et le ou les carbonates linéaires représentent de 90% à 60 % du volume des carbonates. Un mélange préféré de solvants organiques est le mélange de EC, PC, EMC et DMC. EC peut représenter de 5 % à 15 % en volume du volume du mélange de solvants organiques. PC peut représenter de
15 15 % à 25 % en volume du volume du mélange de solvants organiques. EMC peut représenter de 20 à 30 % en volume du volume du mélange de solvants organiques. DMC peut représenter de 40 à 50 % en volume du volume du mélange de solvants organiques.

Sel de métal alcalin

20 De préférence, l'électrolyte comprend au moins un sel de métal alcalin, plus préférentiellement au moins un sel de lithium.

De préférence, le sel de lithium est choisi dans le groupe constitué de : l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , le tétrafluoroborate de lithium LiBF_4 , le perchlorate de lithium LiClO_4 , l'hexafluoroarsénate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluoroantimonate de lithium
25 LiSbF_6 , le trifluorométhanesulfonate de lithium LiCF_3SO_3 , le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imidure de lithium $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI), le trifluorométhanesulfoneméthide de lithium $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ (LiTFSM), le bisperfluoroéthylsulfonylimidure de lithium $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ (LiBETI), le 4,5-dicyano-2-(trifluorométhyl)imidazolidine de lithium (LiTDI), le bis(oxalatoborate) de lithium (LiBOB), le
30 difluoro(oxalato)borate de lithium (LiDFOB), le tris(pentafluoroéthyl)trifluorophosphate de lithium $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ (LiFAP) et l'un quelconque de leurs mélanges.

Encore plus préférentiellement, ledit au moins un sel de lithium est choisi dans le groupe constitué de : l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , l'hexafluoroarsénate de lithium LiAsF_6 , l'hexafluoroantimonate de lithium LiSbF_6 , le tétrafluoroborate de lithium
35 LiBF_4 , le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI et l'un quelconque de leurs mélanges.

Avantageusement, ledit au moins un sel de lithium est choisi parmi l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 , le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI) et l'un quelconque de leurs mélanges.

Selon un mode de réalisation, la composition d'électrolyte ne contient pas d'autres sels de lithium que les sels de lithium décrits ci-dessus. De préférence, selon ce mode de réalisation, les seuls sels de lithium dans la composition d'électrolyte sont LiPF_6 et/ou LiFSI.

Selon un autre mode de réalisation, l'hexafluorophosphate de lithium LiPF_6 et/ou le bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium LiFSI représentent au moins 50 % en masse des sels de lithium, par rapport à la masse totale des sels de lithium présents dans l'électrolyte, de préférence au moins 70% en masse, plus préférentiellement au moins 80% en masse.

Le difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 se dissocie très faiblement en milieu organique et sa présence contribue de manière négligeable à l'augmentation de la quantité d'ions lithium dans l'électrolyte. Il sera considéré dans ce qui suit comme un additif et non comme un sel de l'électrolyte.

De préférence, la concentration totale en ion lithium dans la composition d'électrolyte est de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ à 3 mol.L^{-1} , de préférence de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $1,5 \text{ mol.L}^{-1}$, de préférence encore environ égale à 1 mol.L^{-1} .

Selon un mode de réalisation, ledit au moins un sel de métal alcalin, notamment ledit au moins un sel de lithium, est l'hexa-fluorophosphate de lithium (LiPF_6), pris seul ou en mélange avec le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI).

Selon un autre mode de réalisation, le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI) est le seul sel de lithium, notamment le seul sel de métal alcalin, dans la composition d'électrolyte.

De préférence, selon cet autre mode de réalisation, l'électrolyte comprend, à titre d'additif, de l'hexanetricarbonitrile (HTCN), seul ou en mélange avec le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP).

Additifs selon l'invention

L'électrolyte comprend au moins un additif choisi parmi : le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP), l'hexanetricarbonitrile (HTCN) et l'un quelconque de leurs mélanges.

De préférence, l'électrolyte présente une teneur en tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) de 0% à 2% en masse, par rapport à la masse totale de l'électrolyte, plus préférentiellement de 0,5 % à 1,5 % en masse, plus préférentiellement de 0,7% à 1,2% en masse.

De préférence, l'électrolyte présente une teneur en hexanetricarbonitrile (HTCN) de 0% à 5% en masse, par rapport à la masse totale de l'électrolyte, plus préférentiellement de 0,5 % à 2 % en masse, plus préférentiellement de 0,7% à 1,2% en masse.

5 Selon un premier mode de réalisation, ledit additif est le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP).

De préférence, selon ce mode de réalisation, le seul additif (hors additifs optionnels décrits ci-après) présent dans la composition est le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP). En particulier, selon ce mode de réalisation, l'électrolyte ne comprend pas
10 d'hexanetricarbonitrile (HTCN).

Selon un mode second de réalisation, ledit additif est l'hexanetricarbonitrile (HTCN).

De préférence, selon ce second mode de réalisation, le seul additif (hors additifs optionnels décrits ci-après) présent dans la composition est l'hexanetricarbonitrile (HTCN).
15 En particulier, selon ce second mode de réalisation, l'électrolyte ne comprend pas de tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP).

Selon un troisième mode de réalisation, l'électrolyte comprend à la fois du tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) et de l'hexanetricarbonitrile (HTCN).

20 De préférence, selon ce troisième mode de réalisation, le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) et le l'hexanetricarbonitrile (HTCN) sont présents selon un ratio massique allant de 10:1 à 1:10, de préférence de 5:1 à 1:5, plus préférentiellement selon un ratio massique de 1:1.

25 *Additifs supplémentaires (optionnels)*

L'électrolyte peut comprendre en outre un ou plusieurs additif(s) supplémentaires optionnel(s).

De préférence, l'électrolyte comprend au moins un additif choisi parmi le groupe constitué de : le carbonate de vinylène (VC), le sulfate d'éthylène (ESA), le carbonate de
30 fluoroéthylène (FEC), le difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 , et l'un quelconque de leurs mélanges.

De préférence, l'électrolyte présente une teneur en carbonate de vinylène (VC) allant de 0% à 5% en masse, par rapport à la masse totale de l'électrolyte, plus préférentiellement de 0,1% à 4% en masse, encore plus préférentiellement de 1 % à 3 % en masse.

De préférence, l'électrolyte présente une teneur en sulfate d'éthylène (ESA) allant de 0% à 3% en masse, par rapport à la masse totale de l'électrolyte, plus préférentiellement de 0,1% à 4% en masse, encore plus préférentiellement de 1 % à 3 % en masse.

De préférence, l'électrolyte présente une teneur en carbonate de fluoroéthylène (FEC) allant de 0% à 3% en masse, par rapport à la masse totale de l'électrolyte, plus
5 préférentiellement de 0,1% à 4% en masse, encore plus préférentiellement de 1 % à 3 % en masse.

De préférence, l'électrolyte présente une teneur en difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 allant de 0% à 2% en masse, par rapport à la masse totale de l'électrolyte, plus
10 préférentiellement de 0,1% à 1,5% en masse, encore plus préférentiellement de 0,5 % à 1 % en masse.

Elément électrochimique

Selon un mode de réalisation, l'élément électrochimique est de type lithium-ion.

L'élément lithium-ion peut être fabriqué de manière conventionnelle. Au moins une
15 cathode, au moins un séparateur et au moins une anode sont superposés. L'ensemble peut être enroulé pour former un faisceau électrochimique cylindrique, puis inséré dans un conteneur. L'invention ne se limite pas à la fabrication d'éléments de format cylindrique. Le format de l'élément peut aussi être prismatique ou de type pochette (pouch). Les électrodes
20 peuvent aussi être empilées pour former un faisceau électrochimique plan. Une pièce de connexion est fixée sur un bord de la cathode non recouvert de matériau actif. Elle est reliée à une borne de sortie de courant.

L'anode peut être connectée électriquement au conteneur de l'élément. Inversement, la cathode peut être connectée au conteneur de l'élément et l'anode à une borne de sortie
25 de courant. Après avoir été inséré dans le conteneur de l'élément, le faisceau électrochimique est imprégné d'électrolyte. L'élément est ensuite fermé de manière étanche. L'élément peut également être équipé de manière conventionnelle d'une soupape de sécurité provoquant l'ouverture du conteneur de l'élément au cas où la pression interne de l'élément dépasserait une valeur prédéterminée.

Le séparateur peut être constitué d'une couche de polypropylène (PP), de polyéthylène (PE), de polytétrafluoroéthylène (PTFE), de polyacrylonitrile (PAN), de polyester tel que le polyéthylène téréphtalate (PET), le poly(butylène) téréphtalate (PBT),
30 de cellulose, de polyimide, de fibres de verre ou d'un mélange de couches de natures différentes. Les polymères cités peuvent être revêtus d'une couche céramique et/ou de

difluorure de polyvinylidène (PVdF) ou de poly(fluorure de vinylidène-hexafluoropropylène (PVdF-HFP) ou d'acrylates.

Applications

L'invention concerne également un module électrochimique comprenant l'empilement d'au moins deux éléments électrochimiques selon l'invention, chaque élément étant connecté électriquement avec un ou plusieurs autre(s) élément(s), notamment via leurs collecteurs de courant.

L'invention concerne également une batterie comprenant un ou plusieurs modules selon l'invention.

On entend par « batterie » au sens de l'invention, l'assemblage de plusieurs modules.

Lesdits assemblages peuvent être en série et/ou parallèle.

L'invention a également pour objet l'utilisation d'un élément électrochimique tel que défini ci-dessus ou d'un module électrochimique tel que décrit ci-dessous, en stockage, en charge ou en décharge à une température allant de -15°C à 85°C.

FIGURES

[Fig. 1] la figure 1 est un graphique représentant la variation de la capacité déchargée des éléments électrochimiques E_A à E_E préparés dans les exemples, pour un régime de décharge à D/2 et à une température de -15°C.

[Fig. 2] la figure 2 représente la rétention de capacité des éléments électrochimiques E_F , E_G et E_H préparés dans les exemples lors d'un cyclage à un régime C/2 et une température de 60°C.

EXEMPLES

1. Préparation des éléments électrochimiques

Les éléments électrochimiques lithium-ion E_A à E_K ont été fabriqués. Ils comprennent tous une électrode négative dont la matière active est du graphite et une électrode positive dont la matière active est composée d'un mélange de 70% en masse d'un composé LMFP et de 30% en masse de $\text{LiNi}_{8/10}\text{Mn}_{1/10}\text{Co}_{1/10}\text{O}_2$ (NMC). Le séparateur est un séparateur tri-couche PP/PE/PP (PP : polypropylène ; PE : polyéthylène). Chacun des conteneurs a été rempli avec un des électrolytes A à H dont les compositions sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

Par commodité, les éléments électrochimiques sont désignés E_X , avec X désignant l'électrolyte utilisé pour remplir le séparateur de l'élément électrochimique E_X . Ainsi, à titre

d'exemple, le conteneur de l'élément électrochimique E_A a été rempli avec la composition d'électrolyte A.

Tableau 1

Réf. électrolyte	Composition de l'électrolyte				
	Solvant (% en volume ¹)	Sel de lithium	TMSP (%) en masse ²)	HTCN (%) en masse ²)	Autre(s) additifs (% en masse ²)
A*	EC/PC/DMC/EMC (10%/20%/45%/25%)	LiPF ₆ (1,0 mol.L ⁻¹)	-	-	VC (3%)
B	EC/PC/DMC/EMC (10%/20%/45%/25%)	LiPF ₆ (1,0 mol.L ⁻¹)	1 %	-	VC (3%) LiPO ₂ F ₂ (1%)
C	EC/PC/DMC/EMC (10%/20%/45%/25%)	LiPF ₆ (1,0 mol.L ⁻¹)	1 %		FEC (3%) ESA (1%) LiPO ₂ F ₂ (1%)
D	EC/PC/DMC/EMC (10%/20%/45%/25%)	LiPF ₆ (1,0 mol.L ⁻¹)	1 %	1 %	VC (3%) LiPO ₂ F ₂ (1%)
E	EC/PC/DMC/EMC (10%/20%/45%/25%)	LiPF ₆ (0,3 mol.L ⁻¹) + LiFSI (0,7 mol.L ⁻¹)	1 %	1 %	VC (3%) LiPO ₂ F ₂ (1%)
F	EC/PC/DMC/EMC (10%/20%/45%/25%)	LiPF ₆ (1,0 mol.L ⁻¹)	-	1 %	-
G*	EC/PC/DMC/EMC (10%/20%/45%/25%)	LiFSI (1,0 mol.L ⁻¹)	-	-	-
H	EC/PC/DMC/EMC (10%/20%/45%/25%)	LiFSI (1,0 mol.L ⁻¹)	-	1 %	-

1 pourcentage en volume, par rapport au volume total de solvant

2 teneur en masse, par rapport à la masse totale de la composition d'électrolyte

Les éléments électrochimiques E_B à E_F et E_H sont selon l'invention.

Les éléments électrochimiques E_A et E_G sont comparatifs en ce que l'électrolyte ne comprend ni tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) ni hexanetricarbonitrile (HTCN).

2. Tenue en cyclage (à faible température)

Après avoir subi une étape de formation électrique à C/10 – D/10, les éléments électrochimiques lithium-ion E_A à E_E ont été soumis à un cyclage comportant des variations

importantes de température. Les différentes caractéristiques du cyclage sont indiquées dans le Tableau 2 ci-après.

Tableau 2

Etape	Protocole	Température
1	Charge C/5 (jusqu'à une tension de 4,2 V)	25°C
2	Décharge D/2 (jusqu'à une tension de 2,7 V)	-15°C

5 La figure 1 représente la variation de la capacité déchargée des éléments **E_A** à **E_E** à un régime de décharge D/2 et à une température de -15°C. On observe que dans ces conditions de cyclage, la capacité déchargée par les éléments **E_B**, **E_C**, **E_D** et **E_E** selon l'invention est supérieure à celle de l'élément comparatif **E_A**. Cela illustre le bénéfice en déchargeabilité à basse température (étape 4 du tableau 2) des éléments électrochimiques de l'invention.

10

3. Rétention de capacité (à température élevée)

Après avoir subi une étape de formation électrique à C/10 – D/10, les éléments électrochimiques **E_F**, **E_G** et **E_H** ont été soumis à un cyclage comportant les caractéristiques indiquées dans le Tableau 3 ci-après :

15

Tableau 3

Etape	Protocole	Température
1	50 cycles à C/2-D/2	60°C

La figure 2 représente la rétention de capacité des éléments électrochimiques **E_F**, **E_G** et **E_H** lors d'un cyclage à un régime C/2 et une température de 60°C.

20 On observe que, dans ces conditions de cyclage, la rétention de capacité des éléments électrochimiques **E_F** et **E_H** sont supérieures à celle de l'élément de référence **E_G**. Les éléments électrochimiques **E_F** et **E_H** selon l'invention présentent ainsi une durée de vie améliorée par rapport à l'élément électrochimique de référence **E_G**.

REVENDEICATIONS**1.** Élément électrochimique comprenant :

- au moins une électrode positive comprenant, comme matière active positive, au moins un composé phosphate lithié de formule $\text{Li}_x\text{Mn}_{1-y-z}\text{Fe}_y\text{M}_z\text{PO}_4$ avec $0,8 \leq x \leq 1,2$; $0 \leq 1-y-z < 1$; $0 < y \leq 1$; $0 \leq z \leq 0,6$; et M choisi dans le groupe constitué de : B, Mg, Al, Si, Ca, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, W, S, K, Pb et leurs mélanges ;

- au moins une électrode négative ;

- au moins un électrolyte comprenant au moins un additif choisi parmi : le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP), l'hexanetricarbonitrile (HTCN) et l'un quelconque de leurs mélanges.

2. Élément électrochimique selon la revendication 1, dans lequel $1 > 1-y-z \geq 0,5$; $0 < y \leq 0,5$; $0 \leq z \leq 0,2$.

3. Élément électrochimique selon la revendication 1 ou selon la revendication 2, dans lequel l'électrode positive comprend un ou plusieurs composés lithiés supplémentaires choisis parmi :

i) les composés de type oxyde lithié de nickel, de manganèse et de cobalt (NMC) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; et M choisi dans le groupe constitué de Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges,

ii) les composés de type oxyde lithié de nickel, cobalt et aluminium (NCA) de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq w \leq 1,1$; $0 < x$; $0 < y$; $0 < z$; $0 \leq t$; et M choisi dans le groupe constitué de B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges,

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

iv) les composés de type oxyde lithié de nickel et de manganèse (NMX) de formule $\text{Li}_a(\text{Ni}_{1-x-y-z}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{M}_z)\text{O}_2$ avec $0,9 \leq a \leq 1,1$; $0,60 \leq 1-x-y-z < 0,80$; $0 < x$; $0 \leq y \leq 0,02$; $0 \leq z$; et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ga, Ta, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;

v) les composés oxyde lithié de nickel et de manganèse de formule $\text{Li}_w(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{M}_t)\text{O}_2$ avec $1,1 < w \leq 1,6$; $0 < x$; $0,50 \leq y < 0,80$; $0 \leq z \leq 0,02$; $0 \leq t$ et M choisi dans le groupe consistant en Al, B, Mg, Si, Ca, Ti, V, Cr, Fe, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, W, Mo, S, Sr, Ce, Ta, Ga, Nd, Pr, La et leurs mélanges ;

vi) les mélanges de ceux-ci.

4. Élément électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) est de 0% à 2% en masse, par rapport à la masse totale de l'électrolyte, de préférence de 0,5 % à 1,5 % en masse, plus préférentiellement de 0,7 % à 1,2 % en masse.

5. Élément électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la teneur en l'hexanetricarbonitrile (HTCN) est de 0% à 5% en masse, par rapport à la masse totale de l'électrolyte, de préférence de 0,5 % à 2 % en masse, plus préférentiellement de 0,7 % à 1,2 % en masse.

6. Élément électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel l'électrolyte comprend en outre au moins un sel de lithium choisi parmi l'hexa-fluorophosphate de lithium LiPF_6 , le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI) et leurs mélanges.

7. Élément électrochimique selon la revendication précédente, dans lequel ledit au moins un sel de de lithium est l'hexa-fluorophosphate de lithium LiPF_6 , éventuellement en mélange avec du bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI).

8. Élément électrochimique selon la revendication 6, dans lequel le sel de lithium est le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (LiFSI), et dans lequel ledit additif est l'hexanetricarbonitrile (HTCN), seul ou en mélange avec le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP).

9. Élément électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte comprend à la fois du tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) et de l'hexanetricarbonitrile (HTCN).

10. Élément électrochimique selon la revendication 9, dans lequel le tris(triméthylsilyl)phosphite (TMSP) et le l'hexanetricarbonitrile (HTCN) sont présents selon un ratio massique allant de 10:1 à 1:10, de préférence de 5:1 à 1:5, plus préférentiellement selon un ratio massique de 1:1.

11. Élément électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte comprend au moins un solvant organique, ledit solvant comprenant :

- au moins un carbonate cyclique, de préférence choisi parmi le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC) et l'un quelconque de leurs mélanges, et
- au moins un carbonate linéaire, de préférence choisi parmi le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de méthyle éthyle (EMC) et l'un quelconque de leurs mélanges.

12. Élément électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'électrolyte comprend en outre au moins un additif choisi parmi le groupe constitué de : le carbonate de vinylène (VC), le sulfate d'éthylène (ESA), le carbonate de fluoroéthylène (FEC), le difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 et l'un quelconque de leurs mélanges.

13. Élément électrochimique selon la revendication 12, comprenant :

- de 0 % à 5% en masse de carbonate de vinylène (VC),
- de 0 % à 3 % en masse de sulfate d'éthylène (ESA),
- de 0% à 5% en masse de carbonate de fluoroéthylène (FEC),
- de 0% à 2% en masse de difluorophosphate de lithium LiPO_2F_2 ,
par rapport à la masse totale de l'électrolyte.

14. Module électrochimique comprenant un empilement d'au moins deux éléments électrochimiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, chaque élément électrochimique étant connecté électriquement avec un ou plusieurs autre(s) élément(s) électrochimique(s).

15. Utilisation d'un élément électrochimique selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 ou d'un module électrochimique selon la revendication 14, en stockage, en charge ou en décharge à une température allant de -15°C à 85°C .

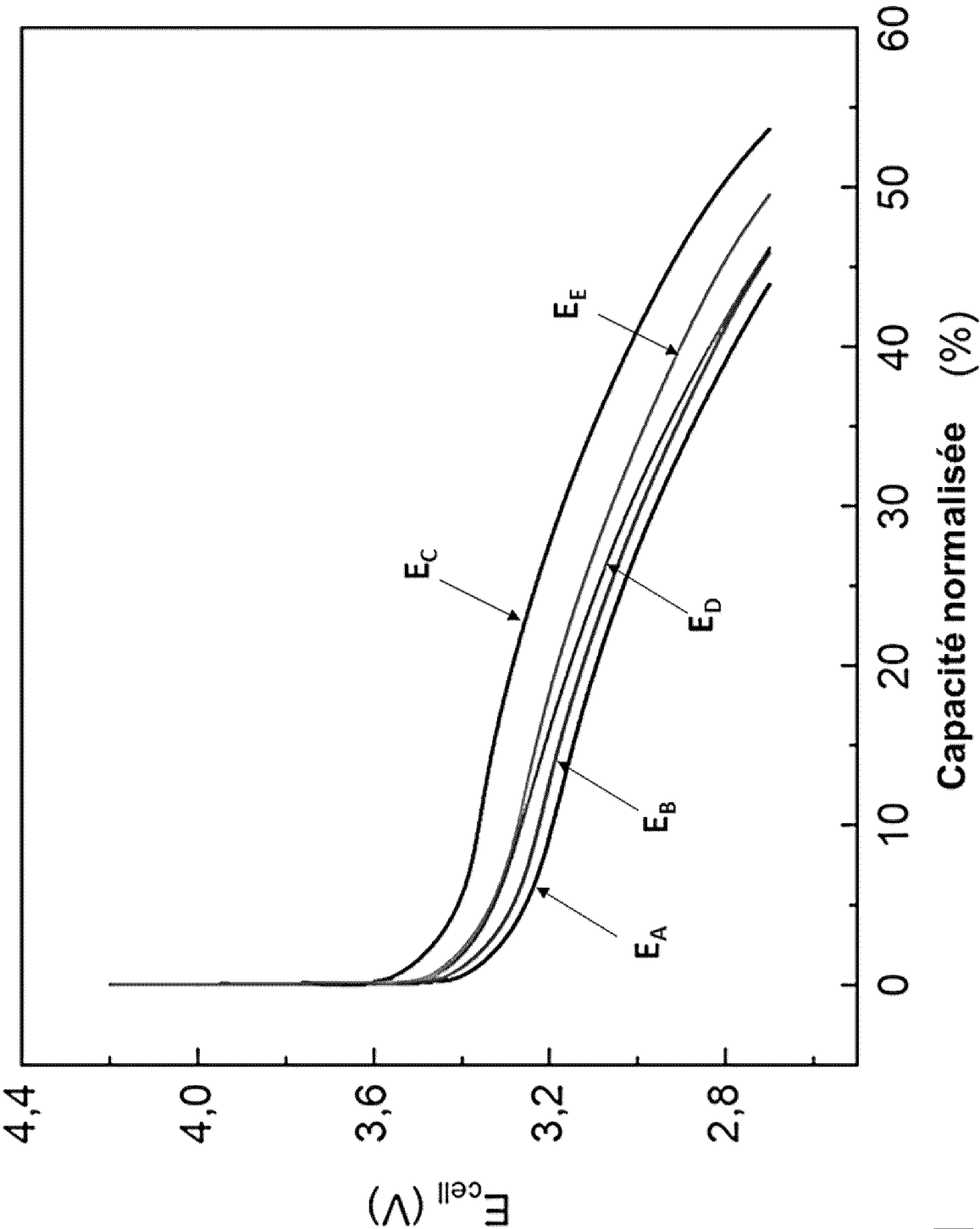


FIG.1

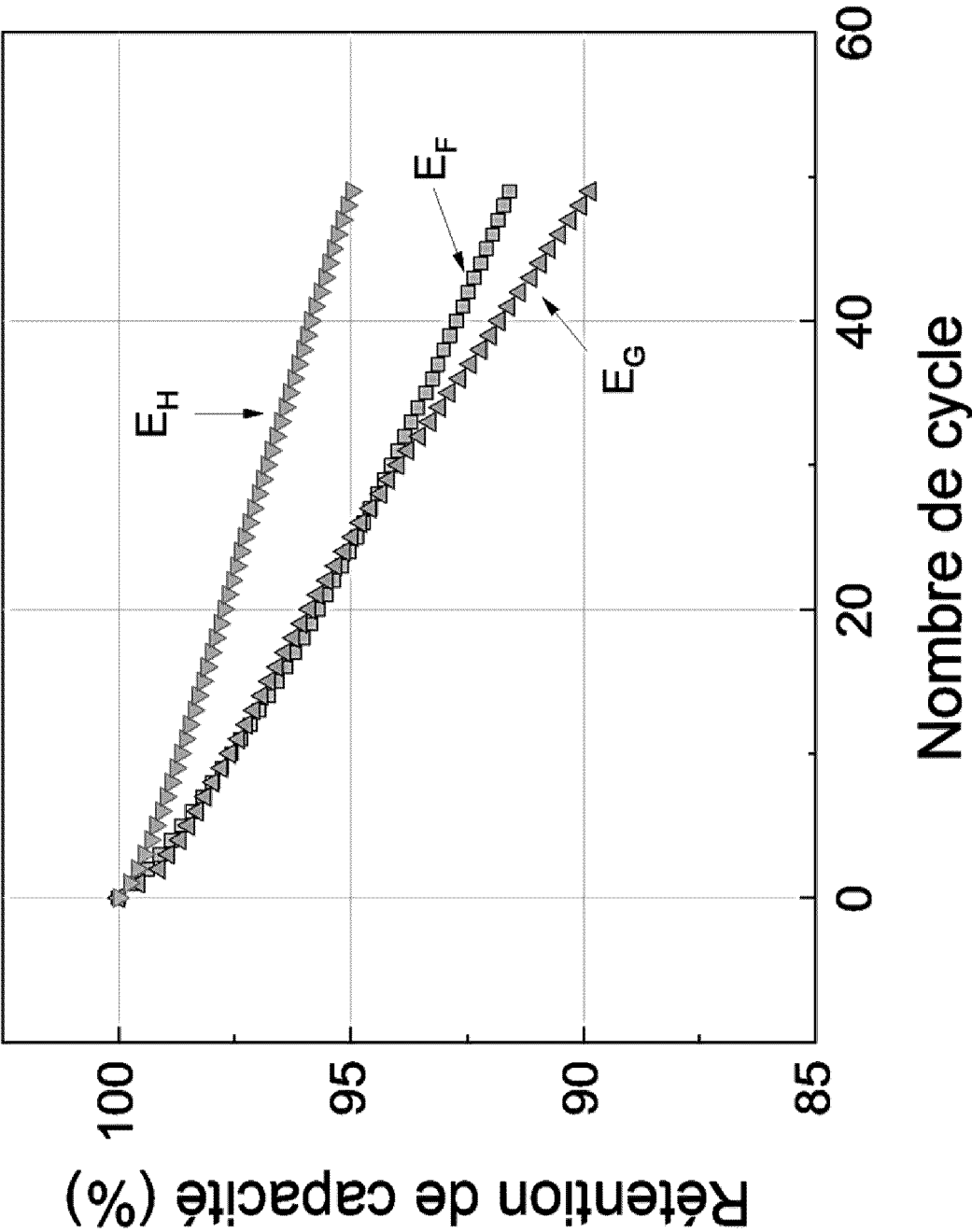


FIG.2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/066747

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/58**(2010.01)i; **H01M 10/0525**(2010.01)i; **H01M 10/0567**(2010.01)i;
H01M 10/0568(2010.01)n; **H01M 10/0569**(2010.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01G; H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111710911 B (UNIV. HUNAN) 16 July 2021 (2021-07-16)	1,4-14
Y	abstract	2,3
A	paragraph [0047]; compound 3 paragraph [0048]; compound 9 comparative examples 1-4, 6-8; examples 1-17 paragraph [0149] claims 1-4, 6-9	15
X	WO 2022203072 A1 (ASAHI KASEI K.K.) 29 September 2022 (2022-09-29)	1,4,6,7,11-15
Y	abstract	2,3
A		5,8-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2024

Date of mailing of the international search report

24 September 2024

Name and mailing address of the ISA/EP

**European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands (Kingdom of the)**

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Masson, Jean-Pierre

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2024/066747

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& EP 4318630 A1 (ASAHI KASEI K.K.) 07 February 2024 (2024-02-07) paragraph [0018] - paragraph [0020] paragraph [0035] - paragraph [0036] paragraph [0074] paragraph [0082] - paragraph [0084] paragraph [0095] - paragraph [0097] paragraph [0100] paragraph [0116] - paragraph [0122] paragraph [0128] - paragraph [0130] paragraph [0134] - paragraph [0135] paragraph [0145] - paragraph [0149] paragraph [0158] - paragraph [0159] paragraph [0220] examples 15, 16; table 2 claims 1, 5, 14-20	
X	CN 116130763 A (EVE ENERGY CO., LTD.) 16 May 2023 (2023-05-16)	1,2,4,6,7,11-14
Y	abstract	3
A	comparative examples 1-4; examples 1-5; table 1 claims 1, 4-10	5,8-10,15
X	CN 114899492 A (KUNMING YUNDA NEW ENERGY CO., LTD.) 12 August 2022 (2022-08-12)	1,4,6,7,11-14
Y	abstract	2,3
A	example 5 claims 1, 3, 8-10	5,8-10,15
X	CN 114709482 A (UNIV. TIANJIN) 05 July 2022 (2022-07-05)	1,4,6,7,11-14
Y	abstract	2,3
A	& US 2023223596 A1 (UNIV. TIANJIN) 13 July 2023 (2023-07-13) paragraph [0013] - paragraph [0020] paragraph [0045] paragraph [0049] - paragraph [0051] paragraph [0056] paragraph [0059] - paragraph [0060] paragraph [0064] paragraph [0080] - paragraph [0082] paragraph [0086] - paragraph [0087] paragraph [0093] - paragraph [0095] paragraph [0100] comparative example 4; example 8 claims 1, 5, 7-11, 13, 17, 19, 20	5,8-10,15
X	CN 115440929 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO TECH & NANO BIONICS CAS) 06 December 2022 (2022-12-06)	1,2,5,11-14
Y	abstract	3
A	examples 5, 9, 10 claims 1, 4, 9, 10	4,6-10,15
Y	WO 2023108352 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 June 2023 (2023-06-22)	2,3
A	abstract	1,4-15

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	& EP 4224579 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 August 2023 (2023-08-09) paragraph [0006] - paragraph [0011] paragraph [0019] - paragraph [0020] paragraph [0038] - paragraph [0041] paragraph [0053] - paragraph [0054] paragraph [0058] - paragraph [0060] paragraph [0096] - paragraph [0100] paragraph [0124]; examples 1-18, 20-26, 28-69 claims 1-3, 5, 11-13	
Y A	WO 2016184896 A1 (SAFT) 24 November 2016 (2016-11-24) page 4, line 25 - page 5, line 24 page 6, lines 1-26 page 11, lines 1-29 examples 2-5, 7-9; table 1 claims 1, 4, 9, 11-13	2,3 1,4-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2024/066747

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	111710911	B	16 July 2021	NONE	
WO	2022203072	A1	29 September 2022	EP 4318630 A1	07 February 2024
				JP WO2022203072 A1	29 September 2022
				KR 20230150837 A	31 October 2023
				US 2024178452 A1	30 May 2024
				WO 2022203072 A1	29 September 2022
CN	116130763	A	16 May 2023	NONE	
CN	114899492	A	12 August 2022	NONE	
CN	114709482	A	05 July 2022	CN 114709482 A	05 July 2022
				US 2023223596 A1	13 July 2023
CN	115440929	A	06 December 2022	NONE	
WO	2023108352	A1	22 June 2023	CN 116601794 A	15 August 2023
				EP 4224579 A1	09 August 2023
				US 2023261175 A1	17 August 2023
				WO 2023108352 A1	22 June 2023
WO	2016184896	A1	24 November 2016	CN 107660316 A	02 February 2018
				EP 3298644 A1	28 March 2018
				FR 3036538 A1	25 November 2016
				KR 20180011145 A	31 January 2018
				US 2018145314 A1	24 May 2018
				WO 2016184896 A1	24 November 2016

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE INV. H01M4/36 H01M4/525 H01M4/58 H01M10/0525 H01M10/0567 ADD. H01M10/0568 H01M10/0569		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) H01G H01M		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 111 710 911 B (UNIV. HUNAN) 16 juillet 2021 (2021-07-16)	1, 4 - 14
Y	abrégé	2, 3
A	alinéa [0047]; composé 3 alinéa [0048]; composé 9 exemples comparatifs 1-4, 6-8; exemples 1-17 alinéa [0149] revendications 1-4, 6-9 -----	15
X	WO 2022/203072 A1 (ASAHI KASEI K.K.) 29 septembre 2022 (2022-09-29)	1, 4, 6, 7, 11 - 15
Y	abrégé	2, 3
A	- / - -	5, 8 - 10
☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 10 septembre 2024		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 24/09/2024
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Masson, Jean-Pierre

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
	& EP 4 318 630 A1 (ASAHI KASEI K.K.) 7 février 2024 (2024-02-07) alinéa [0018] - alinéa [0020] alinéa [0035] - alinéa [0036] alinéa [0074] alinéa [0082] - alinéa [0084] alinéa [0095] - alinéa [0097] alinéa [0100] alinéa [0116] - alinéa [0122] alinéa [0128] - alinéa [0130] alinéa [0134] - alinéa [0135] alinéa [0145] - alinéa [0149] alinéa [0158] - alinéa [0159] alinéa [0220] exemples 15, 16; tableau 2 revendications 1, 5, 14-20 -----	
X	CN 116 130 763 A (EVE ENERGY CO., LTD.)	1,2,4,6,
	16 mai 2023 (2023-05-16)	7,11-14
Y	abrégé	3
A	exemples comparatifs 1-4; exemples 1-5; tableau 1 revendications 1, 4-10 -----	5,8-10, 15
X	CN 114 899 492 A (KUNMING YUNDA NEW ENERGY CO., LTD.)	1,4,6,7,
	12 août 2022 (2022-08-12)	11-14
Y	abrégé	2,3
A	exemple 5 revendications 1, 3, 8-10 -----	5,8-10, 15
X	CN 114 709 482 A (UNIV. TIANJIN)	1,4,6,7,
	5 juillet 2022 (2022-07-05)	11-14
Y	abrégé	2,3
A		5,8-10, 15
	& US 2023/223596 A1 (UNIV. TIANJIN) 13 juillet 2023 (2023-07-13) alinéa [0013] - alinéa [0020] alinéa [0045] alinéa [0049] - alinéa [0051] alinéa [0056] alinéa [0059] - alinéa [0060] alinéa [0064] alinéa [0080] - alinéa [0082] alinéa [0086] - alinéa [0087] alinéa [0093] - alinéa [0095] alinéa [0100] exemple comparatif 4; exemple 8 revendications 1, 5, 7-11, 13, 17, 19, 20 ----- -/-	

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	CN 115 440 929 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO TECH & NANO BIONICS CAS) 6 décembre 2022 (2022-12-06)	1, 2, 5, 11-14
Y	abrégé	3
A	exemples 5, 9, 10 revendications 1, 4, 9, 10 -----	4, 6-10, 15
Y	WO 2023/108352 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 22 juin 2023 (2023-06-22)	2, 3
A	abrégé & EP 4 224 579 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 9 août 2023 (2023-08-09) alinéa [0006] - alinéa [0011] alinéa [0019] - alinéa [0020] alinéa [0038] - alinéa [0041] alinéa [0053] - alinéa [0054] alinéa [0058] - alinéa [0060] alinéa [0096] - alinéa [0100] alinéa [0124]; exemples 1-18, 20-26, 28-69 revendications 1-3, 5, 11-13 -----	1, 4-15
Y	WO 2016/184896 A1 (SAFT) 24 novembre 2016 (2016-11-24)	2, 3
A	page 4, ligne 25 - page 5, ligne 24 page 6, lignes 1-26 page 11, lignes 1-29 exemples 2-5, 7-9; tableau 1 revendications 1, 4, 9, 11-13 -----	1, 4-15

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2024/066747

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 111710911	B	16-07-2021	AUCUN	

WO 2022203072	A1	29-09-2022	EP 4318630 A1	07-02-2024
			JP WO2022203072 A1	29-09-2022
			KR 20230150837 A	31-10-2023
			US 2024178452 A1	30-05-2024
			WO 2022203072 A1	29-09-2022

CN 116130763	A	16-05-2023	AUCUN	

CN 114899492	A	12-08-2022	AUCUN	

CN 114709482	A	05-07-2022	CN 114709482 A	05-07-2022
			US 2023223596 A1	13-07-2023

CN 115440929	A	06-12-2022	AUCUN	

WO 2023108352	A1	22-06-2023	CN 116601794 A	15-08-2023
			EP 4224579 A1	09-08-2023
			US 2023261175 A1	17-08-2023
			WO 2023108352 A1	22-06-2023

WO 2016184896	A1	24-11-2016	CN 107660316 A	02-02-2018
			EP 3298644 A1	28-03-2018
			FR 3036538 A1	25-11-2016
			KR 20180011145 A	31-01-2018
			US 2018145314 A1	24-05-2018
			WO 2016184896 A1	24-11-2016
