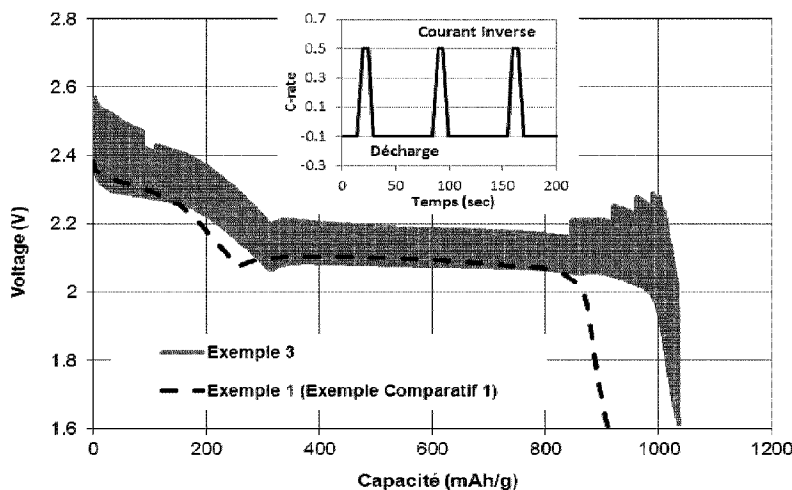




(86) Date de dépôt PCT/PCT Filing Date: 2015/04/14
 (87) Date publication PCT/PCT Publication Date: 2015/10/22
 (45) Date de délivrance/Issue Date: 2023/03/07
 (85) Entrée phase nationale/National Entry: 2016/09/21
 (86) N° demande PCT/PCT Application No.: CA 2015/050306
 (87) N° publication PCT/PCT Publication No.: 2015/157859
 (30) Priorité/Priority: 2014/04/15 (US61/979,823)

(51) Cl.Int./Int.Cl. *H01M 10/44* (2006.01),
H01M 10/052 (2010.01), *H01M 4/134* (2010.01)
 (72) Inventeurs/Inventors:
CHO, MYUNGHUN, CA;
GUERFI, ABDELBAST, CA;
KIM, CHISU, CA;
ZAGHIB, KARIM, CA
 (73) Propriétaire/Owner:
HYDRO-QUEBEC, CA
 (74) Agent: LAVERY, DE BILLY, LLP

(54) Titre : PROCÉDE DE CHARGE / DECHARGE ELECTROCHIMIQUE D'UNE BATTERIE LITHIUM-SOUFRE (LI-S) ET DISPOSITIF DE MISE EN OEUVRE DUDIT PROCÉDE
 (54) Title: METHOD FOR THE ELECTROCHEMICAL CHARGING/DISCHARGING OF A LITHIUM-SULPHUR (LI-S) BATTERY AND DEVICE USING SAID METHOD



(57) Abrégé/Abstract:

L'invention se rapporte à un procédé de charge / décharge d'une batterie ou cellule Li-S, comprenant l'utilisation d'un courant pulsé. De plus, l'invention se rapporte à un dispositif de charge / décharge permettant la mise en uvre du procédé selon l'invention. L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication d'une batterie Li-S, le procédé incorporant le procédé de charge / décharge selon l'invention.

RÉSUMÉ

L'invention se rapporte à un procédé de charge / décharge d'une batterie ou cellule Li-S, comprenant l'utilisation d'un courant pulsé. De plus, l'invention se rapporte à un dispositif de charge / décharge permettant la mise en œuvre du procédé selon l'invention. L'invention se rapporte également à un procédé de fabrication d'une batterie Li-S, le procédé incorporant le procédé de charge / décharge selon l'invention.

TITRE DE L'INVENTION

PROCÉDÉ DE CHARGE / DÉCHARGE ÉLECTROCHIMIQUE D'UNE BATTERIE LITHIUM-SOUFRE (Li-S) ET DISPOSITIF DE MISE EN ŒUVRE DUDIT PROCÉDÉ

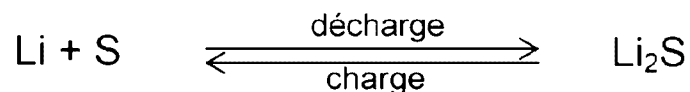
DOMAINE TECHNIQUE

[0001] La présente invention concerne généralement les cellules électrochimiques et batteries dans lesquelles la cathode comprend un matériau contenant du soufre et l'anode comprend un matériau contenant du lithium (batterie Li-S). Plus spécifiquement, l'invention concerne un procédé de charge / décharge d'une batterie Li-S et un dispositif permettant la mise en œuvre dudit procédé. De plus, l'invention concerne un procédé de fabrication d'une batterie Li-S incorporant le procédé de charge / décharge selon l'invention.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

[0002] Les batteries ayant une densité énergétique élevée telles que les batteries Li-S sont de plus en plus en demande, étant donné le développement croissant d'appareils électroniques portables. Les réactions électrochimiques qui se produisent dans les batteries Li-S sont basées sur les réactions de conversion accompagnant les changements de phase entre les phases solides et les intermédiaires solubles. Contrairement aux batteries conventionnelles qui elles sont basées sur les réactions d'intercalation à l'intérieur de milieux solides bien définis, les électrodes cathodes dans les batteries Li-S sont soumises à d'importants changements morphologiques et volumétriques. Ceci représente l'une des difficultés fondamentales lorsqu'on veut obtenir une durée de vie élevée dans une batterie Li-S. Le mécanisme réactionnel simplifié dans une batterie Li-S est le suivant :

2



[0003] Les réactions à chaque étape dans une batterie Li-S sont les suivantes :

- (I) $\text{S}_8(\text{solide}) + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_8(\text{soluble})$; 0.25 électron/S (209 mAh/g)
 (II) $\text{Li}_2\text{S}_8(\text{soluble}) + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S}_4(\text{soluble})$; 0.25 électron/S (209 mAh/g)
 (III) $\text{Li}_2\text{S}_4(\text{soluble}) + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S}_2(\text{solide})$; 0.5 électron/S (418 mAh/g)
 (IV) $\text{Li}_2\text{S}_2(\text{solide}) + 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Li}_2\text{S}(\text{solide})$; 1 électron/S (836 mAh/g)

[0004] Les produits solides dans les réactions ci-dessus présentent une résistivité élevée tant sur le plan de la conductivité des électrons que sur le plan de la conductivité lithium-ion. Par conséquent, le contrôle de la morphologie de ces produits solides est un facteur crucial dans la détermination de la réversibilité d'une batterie Li-S (Jianming Zheng et al., Controlled Nucleation and Growth Process of $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ in Lithium-Sulfur Batteries, *Journal of Electrochemical Society* 2013, 160(11), A1992-A1996). Plusieurs stratégies de contrôle ont été développées.

[0005] Une des stratégies développées pour le contrôle de la morphologie des produits solides dans une batterie Li-S est de confiner le soufre actif à l'intérieur d'une matrice conductrice (généralement un matériau contenant du carbone) telle que du carbone mésoporeux (X. Ji, L.F. Nazar, *J. Mat. Chem.* 20 (2010) 9821-9826), du carbone sous forme de sphère creuse (N. Jayaprakash, J. Shen, S.S. Moganty, A. Corona, L. A. Archer, *Angew. Chem.* 123 (2011) 6026-6030), du carbone sous forme de nanotubes (CNTs) (G. Zheng, Q. Zhang, J.J. Cha, Y. Yang, W. Li, Z.W. Seh, Y. Cui, *Nano Lett.* (2013) 13, 1265-1270) ou des couches de

graphène (L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, Y. Li, W. Duan, J. Guo, E.J. Cairns, Y. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 18522-18525).

[0006] Les différentes approches sous cette stratégie de confinement du soufre actif à l'intérieur d'une matrice conductrice se sont avérées assez efficaces confirmant l'aspect prometteur des batteries à haute énergie Li-S. Cependant, plusieurs problèmes demeurent. Premièrement, le confinement du soufre n'est pas toujours parfait ni permanent. Après un certain nombre de cycles, les sulfures solubles diffusent à l'extérieur de la matrice et se retrouvent dans l'électrolyte. Deuxièmement, la densité du carbone composite étant très faible, la densité énergétique volumétrique de la cellule est sacrifiée et n'est pas meilleure que celle dans une batterie conventionnelle Li-ion. Troisièmement, la méthode de synthèse n'est pas viable économiquement lorsqu'on augmente la production, ce qui rend la commercialisation difficile.

[0007] D'autres stratégies de contrôle de la morphologie des produits solides dans une batterie Li-S reposent sur la nature de l'électrolyte utilisée dans la cellule. De telles approches sont divulguées par exemple dans les documents U.S. 7,019,494, U.S. 7,646,171, U.S. 2006-0208701 et U.S. 2005-0156575.

[0008] De plus, des tentatives de contrôle de la morphologie des produits solides dans une batterie Li-S basées sur la méthode de charge et/ou décharge de la batterie ont été faites. De tels procédés sont divulgués par exemple dans les documents Yu-Sheng Su et al., A Strategic Approach to Recharging Lithium-Sulphur Batteries for Long Cycle Life, *Nature Communications*, published December 18, 2013; U.S. 8,647,769.

[0009] Il demeure désirable de mettre au point des stratégies permettant l'amélioration de la performance et des propriétés des batteries Li-S.

[0010] La présente description fait référence à un nombre de documents. Le contenu de ces documents en entier est incorporé par référence dans la présente description.

RÉSUMÉ DE L'INVENTION

[0011] Les inventeurs de la présente invention ont développé un procédé de charge / décharge permettant le contrôle de la morphologie du matériau actif dans une batterie Li-S; la capacité et la durée de vie de la batterie sont donc améliorées. Le procédé selon l'invention est utilisé comme outil dans ce contrôle.

[0012] Plus spécifiquement, les inventeurs ont découvert que certaines variations dans le profil du courant utilisé lors du processus de charge / décharge permettent l'amélioration de la capacité et la durée de vie de la batterie.

[0013] Le procédé selon l'invention peut être mis en œuvre dans un dispositif de charge utilisé pour la charge / décharge d'une batterie Li-S. La présente invention se rapporte à un tel dispositif.

[0014] De plus, le procédé selon l'invention peut être incorporé dans un procédé de fabrication d'une batterie Li-S, en particulier à l'étape de formation et/ou vieillissement de la batterie. La présente invention se rapporte à un tel procédé de fabrication.

[0015] Par conséquent, selon un aspect, l'invention se rapporte à :

- (1) Procédé de charge / décharge d'une batterie ou cellule Li-S, comprenant l'utilisation d'un courant pulsé.
- (2) Procédé de charge / décharge d'une batterie ou cellule Li-S, comprenant l'utilisation d'un courant pulsé à l'étape de charge, à l'étape de décharge, ou à l'étape de charge et à l'étape de décharge.
- (3) Procédé de charge / décharge d'une batterie ou cellule Li-S, comprenant l'utilisation d'un courant pulsé à l'étape de charge seulement.
- (4) Procédé de charge / décharge d'une batterie ou cellule Li-S, comprenant l'utilisation d'un courant pulsé à l'étape de décharge seulement.
- (5) Procédé de charge / décharge d'une batterie ou cellule Li-S, comprenant l'utilisation combinée d'un courant pulsé et d'un courant constant.
- (6) Procédé de charge / décharge d'une batterie ou cellule Li-S, comprenant l'utilisation combinée d'un courant pulsé et d'un courant constant à l'étape de charge, à l'étape de décharge, ou à l'étape de charge et à l'étape de décharge.
- (7) Procédé de charge / décharge d'une batterie ou cellule Li-S, comprenant l'utilisation combinée d'un courant pulsé et d'un courant constant à l'étape de charge seulement.

- (8) Procédé de charge / décharge d'une batterie ou cellule Li-S, comprenant l'utilisation combinée d'un courant pulsé et d'un courant constant à l'étape de décharge seulement.
- (9) Dispositif de charge pour batterie ou cellule Li-S, le dispositif étant adapté pour fournir un courant pulsé.
- (10) Dispositif de charge pour batterie ou cellule Li-S, le dispositif étant adapté pour fournir un courant pulsé, un courant constant, ou une combinaison d'un courant pulsé et un courant constant.
- (11) Dispositif de charge pour batterie ou cellule Li-S, le dispositif étant adapté pour fournir, en intermittence, un courant pulsé et un courant constant.
- (12) Procédé de fabrication d'une batterie Li-S, comprenant une étape de formation et/ou de vieillissement utilisant un courant pulsé.
- (13) Procédé de fabrication d'une batterie Li-S, comprenant une étape de formation et/ou de vieillissement utilisant une combinaison d'un courant pulsé et d'un courant constant.
- (14) Procédé selon l'un quelconque des items (1)-(8), ou dispositif selon l'item (10) ou (11), ou procédé selon l'item (12) ou (13), dans lequel le courant pulsé est obtenu par une application d'un courant constant pendant une première période suivie d'une inversion du courant pendant une seconde période.
- (15) Procédé selon l'un quelconque des items (1)-(8), ou dispositif selon l'item (10) ou (11), ou procédé selon l'item (12) ou (13), dans lequel

le courant pulsé est obtenu par une application d'un courant constant pendant une première période suivie d'une période de pause.

- (16) Procédé selon l'un quelconque des items (1)-(8), ou dispositif selon l'item (10) ou (11), ou procédé selon l'item (12) ou (13), dans lequel le courant pulsé est obtenu par une application d'un courant constant pendant une première période qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures suivie d'une inversion du courant pendant une seconde période qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures.
- (17) Procédé selon l'un quelconque des items (1)-(8), ou dispositif selon l'item (10) ou (11), ou procédé selon l'item (12) ou (13), dans lequel le courant pulsé est obtenu par une application d'un courant constant pendant une première période qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures suivie d'une période de pause qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures.

[0015a] Selon un aspect, l'invention se rapporte à un procédé de charge / décharge d'une batterie ou cellule Li-S permettant le contrôle de la morphologie du matériau actif dans la batterie ou cellule. Le procédé comprend l'utilisation d'un courant pulsé à l'étape de charge, à l'étape de décharge, ou à l'étape de charge et à l'étape de décharge. Et le courant pulsé est obtenu par une application d'un courant constant pendant une période de temps limitée, suivie d'une inversion du courant pendant une période de temps limitée ou d'une période de pause limitée.

0015b]Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un dispositif de charge pour batterie ou cellule Li-S permettant le contrôle de la morphologie du matériau actif dans la batterie ou cellule, le dispositif étant adapté pour fournir un courant pulsé, un courant constant, ou une combinaison d'un courant pulsé et un courant constant.

[0015c] Selon un autre aspect, l'invention se rapporte à un procédé de fabrication d'une batterie Li-S permettant le contrôle de la morphologie du matériau actif dans la batterie ou cellule. Le procédé comprend une étape de formation et/ou de vieillissement utilisant un courant pulsé. Le courant pulsé est obtenu par une application d'un courant constant pendant une période de temps limitée, suivie d'une inversion du courant pendant une période de temps limitée ou d'une période de pause limitée.

[0016] D'autres avantages pourront encore apparaître à la personne versée dans l'art à la lecture des exemples ci-dessous illustrés par les figures annexées, donnés à titre illustratif et non limitatif.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

[0017] La Figure 1 illustre la décharge d'une batterie de l'Exemple 2 *versus* une batterie de l'Exemple Comparatif 1.

[0018] La Figure 2 illustre la décharge d'une batterie de l'Exemple 3 *versus* une batterie de l'Exemple Comparatif 1.

[0019] La Figure 3 illustre la décharge d'une batterie de l'Exemple 4 *versus* une batterie de l'Exemple Comparatif 1.

[0020] La Figure 4 illustre la décharge d'une batterie de l'Exemple 5 *versus* une batterie de l'Exemple Comparatif 1.

[0021] La Figure 5 illustre la décharge d'une batterie de l'Exemple 6 *versus* une batterie de l'Exemple Comparatif 1.

[0022] La Figure 6a illustre la décharge d'une batterie de l'Exemple 8 (Exemple Comparatif 2).

[0023] La Figure 6b illustre la décharge d'une batterie de l'Exemple 9 *versus* une batterie de l'Exemple Comparatif 2.

DESCRIPTION DE MODES DE RÉALISATIONS DE L'INVENTION

[0024] Tel qu'utilisé dans la présente demande, le terme « courant pulsé » se réfère à une application du courant pendant une période de temps limitée, suivie d'une inversion du courant pendant une période de temps limitée ou d'une période de pause limitée.

[0025] Tel qu'utilisé dans la présente demande, le terme « courant constant » se réfère à une application du courant contrôlée par un voltage limité ou une accumulation d'énergie, sans limite sur le temps de chevauchement.

[0026] Tel qu'utilisé dans la présente demande, le terme « courant hybride » se réfère à l'utilisation d'une combinaison de courant pulsé et courant constant pendant la même étape de charge ou décharge.

[0027] Tel qu'utilisé dans la présente demande, le terme « charge » se réfère aux réactions électrochimiques au cours desquelles l'électrode positive est oxydée et l'électrode négative est réduite, générant un flux de courant de l'électrode positive vers l'électrode négative (courant positif).

[0028] Tel qu'utilisé dans la présente demande, le terme « décharge » se réfère aux réactions électrochimiques au cours desquelles l'électrode positive est réduite et l'électrode négative est oxydée, générant un flux de courant de l'électrode négative vers l'électrode positive (courant négatif).

[0029] Tel qu'utilisé dans la présente demande, le terme « charge / décharge » se réfère à la charge et/ou décharge d'une batterie.

[0030] Tel qu'utilisé dans la présente demande, le terme « dispositif de charge » se réfère à un dispositif électronique qui génère un courant pour la charge d'une batterie.

[0031] Les inventeurs ont découvert un procédé de charge / décharge qui permet le contrôle de la morphologie du matériau actif dans une batterie Li-S. Le procédé selon l'invention permet une amélioration de la capacité et la durée de vie de la batterie. Le procédé est utilisé comme instrument de contrôle de la morphologie du matériau actif dans une batterie Li-S. Plus spécifiquement, les inventeurs ont découvert que des variations dans le profil de courant lors du processus de charge / décharge d'une batterie Li-S permet une amélioration de la capacité et la durée de vie de la batterie.

[0032] En effet, étant donné que le courant représente la vitesse de réaction (oxydation ou réduction) dans les cellules électrochimiques, la

cinétique des réactions peut être directement contrôlée par une programmation du profil du courant.

[0033] Dans les batteries au lithium rechargeables conventionnelles, un courant constant est généralement appliqué pour charger la batterie, de telle sorte que les réactions se produisent à une vitesse constante. La présente invention propose un procédé utilisant un courant pulsé. Ce procédé facilite l'utilisation du soufre actif dans une batterie Li-S. Le courant pulsé procure relaxation et rééquilibrage au fur et à mesure que les réactions se produisent dans la batterie Li-S, et la morphologie des produits solides formés (S_8 , Li_2S_2 , Li_2S) est moins résistive. En effet, la relaxation ou le rééquilibrage permet une augmentation du temps d'interaction entre les produits solides et les espèces solubles dans l'électrolyte.

[0034] La présente invention présente un autre avantage en ce que le temps de charge peut être réduit en combinant différentes amplitudes de pulsation dépendamment des régions de l'état de la charge (« state of charging » (SOC)). Généralement, il est nécessaire de limiter la vitesse de charge afin de prévenir des réactions irréversibles indésirables qui se produisent sous des conditions de courant élevé. L'application d'un courant pulsé permet une limite de courant de charge plus tolérable.

[0035] Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le procédé peut s'appliquer à tout type de batterie utilisant un matériau de cathode contenant du soufre. Selon un autre mode de réalisation avantageux de l'invention, le soufre peut être du soufre élémentaire, un organo-soufre, des compositions carbone-soufre ou toute autre composition de nature similaire.

[0036] Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le procédé peut également s'appliquer aux cellules ayant des cathodes à charge élevée ($> 1 \text{ mg_soufre/cm}^2$) et/ou un électrolyte visqueux ($> 10 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).

[0037] Le procédé selon l'invention peut être mise en œuvre dans un dispositif de charge utilisé pour la charge / décharge d'une batterie Li-S. L'invention se rapporte à de tels dispositifs.

[0038] De plus, le procédé selon l'invention peut être incorporé dans un procédé de fabrication de batterie Li-S. En particulier, le procédé selon l'invention peut être incorporé dans l'étape de formation et/ou de vieillissement.

EXEMPLES

[0039] La présente invention est illustrée par les exemples ci-dessous. Elle n'est cependant pas limitée par ces exemples.

Exemple 1 : (Exemple Comparatif 1)

a) Préparation d'un film électrode positif

[0040] Le poly(éthylène oxyde) homo polymère (PEO) (MM : 5.000.000) est dissout dans un mélange acétonitrile et toluène (rapport volumique : 8:2), à une concentration en poids moléculaire de 10%. De la poudre de soufre (3g), du Ketjen black (1g), la solution de PEO (4,49g) sont mélangés en utilisant un mélangeur centrifuge planétaire (Thinky Mixer ARE-250) afin d'obtenir une suspension. On ajoute à la suspension du solvant additionnel (acétonitrile + toluène, rapport volumique 8:2) afin d'atteindre une viscosité appropriée pour le revêtement, soit environ 10.000 cP. La suspension ainsi obtenue est utilisée pour former un revêtement sur une feuille d'aluminium recouverte de carbone. La

formation du revêtement est effectuée à l'aide d'un « doctor blade » présentant un écart de 200 μm . Après évaporation du solvant, le poids de chargement du soufre est autour de 2 mg/cm^2 .

b) Assemblage de la cellule

[0041] Des cellules CR2032 de la taille d'une pièce de monnaie sont assemblées à l'intérieur d'une boîte à gant remplie de gaz hélium en utilisant un séparateur Celgard 3501 et une feuille de lithium (Hoshen, 200 μm) comme anode. Puis, on injecte dans la cellule, 0,12 ml d'une solution de bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) 1M dans un mélange éther éthylène glycol-diméthyl (DME) et 1,3-dioxolane (DOX) (rapport volumique : 1:1), formant une électrolyte liquide.

c) Formation

[0042] La cellule ainsi constituée est stockée à 25°C pendant 12 heures et soumise au processus de charge / décharge en utilisant un courant constant de 0,1C, 3 fois, entre 1,6V et 2,8V à 25°C. La capacité de décharge de la batterie de l'Exemple Comparatif 1 est illustrée aux Figures 1-5. La capacité obtenue pour l'Exemple Comparatif 1 est 909 mAh.

Exemple 2

[0043] Lors de l'étape de formation (c'est-à-dire, pour la charge et la décharge), au lieu d'un courant continu, on applique un courant pulsé qui consiste en ce que : le courant 0,1C est appliqué pendant 60 secondes suivi d'une inversion du sens du courant pendant 20 secondes, tel qu'illustré à la figure 1. L'application de ce courant pulsé est répétée

jusqu'à atteindre les tensions de coupure. Les autres conditions sont les mêmes qu'à l'Exemple 1. La capacité de décharge de la batterie à l'Exemple 2 est illustrée à la Figure 1 en comparaison à l'Exemple Comparatif 1. La capacité atteinte à l'Exemple 2 est 1034 mAh, ce qui est 14% plus élevé que la capacité obtenue à l'Exemple Comparatif 1.

Exemple 3

[0044] Lors de l'étape de formation (c'est-à-dire, pour la charge et la décharge), au lieu d'un courant continu, on applique un courant pulsé qui consiste en ce que : le courant 0,1C est appliqué pendant 60 secondes suivi du courant 0,5C en sens inverse pendant 4 secondes, tel qu'illustré à la figure 2. L'application de ce courant pulsé est répétée jusqu'à atteindre les tensions de coupure. Les autres conditions sont les mêmes qu'à l'Exemple 1. La capacité de décharge de la batterie à l'Exemple 3 est illustrée à la Figure 2 en comparaison à l'Exemple Comparatif 1. La capacité atteinte à l'Exemple 3 est 1036 mAh, ce qui est 14% plus élevé que la capacité obtenue à l'Exemple Comparatif 1.

Exemple 4

[0045] On applique un courant pulsé, à savoir, le courant 0,1C pendant 60 secondes suivi du courant 0,5C en sens inverse pendant 4 secondes, seulement pour les étapes de décharge; et on applique un courant constant aux étapes de charge. Les autres conditions sont les mêmes qu'à l'Exemple 1. La capacité de décharge de la batterie à l'Exemple 4 est illustrée à la Figure 3 en comparaison à l'Exemple Comparatif 1. La capacité atteinte à l'Exemple 4 est 1048 mAh, ce qui est 15% plus élevé que la capacité obtenue à l'Exemple Comparatif 1.

Exemple 5

[0046] On applique un courant pulsé, à savoir, le courant 0,1C pendant 60 secondes suivi du courant 0,1C en sens inverse pendant 20 secondes, seulement aux étapes de charge; et on applique un courant constant aux étapes de décharge. Les autres conditions sont les mêmes qu'à l'Exemple 1. La capacité de décharge de la batterie à l'Exemple 5 est illustrée à la Figure 4 en comparaison à l'Exemple Comparatif 1. La capacité atteinte à l'Exemple 5 est 1008 mAh, ce qui est 11% plus élevé que la capacité obtenue à l'Exemple Comparatif 1.

Exemple 6

[0047] On applique un courant pulsé pendant seulement 30% des étapes de décharge. Donc pour cet exemple, on applique une combinaison de courant pulsé et courant constant, c'est-à-dire, un « courant hybride ». Les autres conditions sont les mêmes qu'à l'Exemple 4. La capacité de décharge de la batterie à l'Exemple 6 est illustrée à la Figure 5 en comparaison à l'Exemple Comparatif 1. La capacité atteinte à l'Exemple 6 est 951 mAh, ce qui est 5% plus élevé que la capacité obtenue à l'Exemple Comparatif 1.

Exemple 7 (Exemple Comparatif 2)

[0048] On injecte dans une cellule, du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) 0,5M dans un mélange de N-propyl-N-méthylpyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (PY13TFSI), DME et DOX (rapport volumique : 2:1:1), formant un électrolyte liquide. Les autres conditions sont les mêmes qu'à l'Exemple 1. La capacité atteinte à l'Exemple 7 (Exemple Comparatif 2) est illustrée à la Figure 6a. La capacité obtenue à l'Exemple Comparatif 2 est 288 mAh.

Exemple 8

[0049] Lors de l'étape de formation, au lieu d'un courant continu, on applique un courant pulsé qui consiste en ce que : le courant 0,1C est appliqué pendant 1 heure suivi d'une pause pendant 2 heures. L'application de ce courant pulsé et suivi d'une pause est répétée jusqu'à atteindre les tensions de coupure. Les autres conditions sont les mêmes qu'à l'Exemple 7. La capacité de décharge de la batterie à l'Exemple 8 est illustrée à la Figure 6b en comparaison à l'Exemple 7 (Exemple Comparatif 2). La capacité atteinte à l'Exemple 8 est 458 mAh, ainsi la capacité est 59% plus élevée que la capacité obtenue à l'Exemple Comparatif 2.

Exemple 9

[0050] Lors de l'étape de formation, au lieu d'un courant continu, on applique un courant pulsé qui consiste en ce que : le courant 0,1C est appliqué pendant 6 heures suivi d'une pause pendant 6 heures. L'application de ce courant pulsé et suivi d'une pause est répétée jusqu'à atteindre les tensions de coupure. Les autres conditions sont les mêmes qu'à l'Exemple 7. La capacité de décharge de la batterie à l'Exemple 9 est illustrée à la Figure 6c en comparaison à l'Exemple 7 (Exemple Comparatif 2). La capacité atteinte à l'Exemple 9 est 816 mAh, ainsi la capacité est 183% plus élevée que la capacité obtenue à l'Exemple Comparatif 2.

[0051] La Table 1 ci-dessous fournit un résumé des conditions dans les Exemples 1-9.

	Électrolyte	Décharge	Charge	Capacité
Exemple 1 (Exemple Comparatif 1)	liquide	courant constant	courant constant	909 mAh
Exemple 2	liquide	courant pulsé (-0.1C*60sec, +0.1C*20sec)	courant pulsé (+0.1C*60sec, - 0.1C*20sec)	1034 mAh
Exemple 3	liquide	courant pulsé (-0.1C*60sec, +0.5C*4sec)	courant pulsé (+0.1C*60sec, - 0.5C*4sec)	1036 mAh
Exemple 4	liquide	courant pulsé (-0.1C*60sec, +0.1C*20sec)	courant constant	1048 mAh
Exemple 5	liquide	courant constant	courant pulsé (+0.1C*60sec, - 0.1C*20sec)	1008 mAh
Exemple 6	liquide	courant hybride	courant constant	951 mAh
Exemple 7 (Exemple Comparatif 2)	liquide ionique	courant constant	courant constant	288 mAh
Exemple 8	liquide ionique	pause 2 heures	pause 2 heures	458 mAh
Exemple 9	liquide ionique	pause 6 heures	pause 6 heures	816 mAh

[0052] Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, l'électrolyte dans la cellule est sous forme liquide tel que décrit dans les exemples ci-dessus. L'électrolyte peut également être sous forme liquide ionique, tel qu'aux exemples 7-9. La personne versée dans l'art comprendra que d'autres types d'électrolyte peuvent également être utilisés.

[0053] Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, il n'y a pas de limite pour l'amplitude de courant.

[0054] Les revendications ne doivent pas être limitées dans leur portée par les réalisations préférentielles illustrées dans les exemples,

mais doivent recevoir l'interprétation la plus large qui soit conforme à la description dans son ensemble.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de charge et/ou décharge d'une batterie ou cellule Li-S permettant le contrôle de la morphologie du matériau actif dans la batterie ou cellule, le procédé comprenant l'utilisation d'un courant pulsé à l'étape de charge, à l'étape de décharge, ou à l'étape de charge et à l'étape de décharge,

dans lequel le courant pulsé est obtenu par une application d'un courant constant pendant une période de temps limitée, suivie d'une inversion du courant pendant une période de temps limitée ou d'une période de pause limitée.

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le courant pulsé est utilisé à l'étape de charge seulement.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le courant pulsé est utilisé à l'étape de décharge seulement.

4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le courant pulsé est utilisé à l'étape de charge et à l'étape de décharge.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le courant pulsé est obtenu par une application d'un courant constant pendant une première période qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures suivie d'une inversion du courant pendant une seconde période qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel le courant pulsé est obtenu par une application d'un courant constant

pendant une première période qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures suivie d'une période de pause qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures.

7. Dispositif de charge pour batterie ou cellule Li-S permettant le contrôle de la morphologie du matériau actif dans la batterie ou cellule, le dispositif étant adapté pour fournir un courant pulsé, un courant constant, ou une combinaison d'un courant pulsé et un courant constant,

dans lequel le courant pulsé comprend un courant constant pendant une période de temps limitée, suivie d'une inversion du courant pendant une période de temps limitée ou d'une période de pause limitée.

8. Dispositif selon la revendication 7, étant adapté pour fournir, en intermittence, un courant pulsé et un courant constant.

9. Dispositif selon la revendication 7 ou 8, dans lequel le courant pulsé comprend un courant constant pendant une première période qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures suivie d'une inversion du courant pendant une seconde période qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures.

10. Dispositif selon la revendication 7 ou 8, dans lequel le courant pulsé comprend un courant constant pendant une première période qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures suivie d'une période de pause qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures.

11. Procédé de fabrication d'une batterie Li-S permettant le contrôle de la morphologie du matériau actif dans la batterie ou cellule, comprenant une étape de formation et/ou de vieillissement utilisant un courant pulsé,

dans lequel le courant pulsé est obtenu par une application d'un courant constant pendant une période de temps limitée, suivie d'une inversion du courant pendant une période de temps limitée ou d'une période de pause limitée.

12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le courant pulsé est obtenu par une application d'un courant constant pendant une première période qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures suivie d'une inversion du courant pendant une seconde période qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures.

13. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le courant pulsé est obtenu par une application d'un courant constant pendant une première période qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures suivie d'une période de pause qui dure entre environ 0,1 seconde et environ 10 heures.

Figure 1

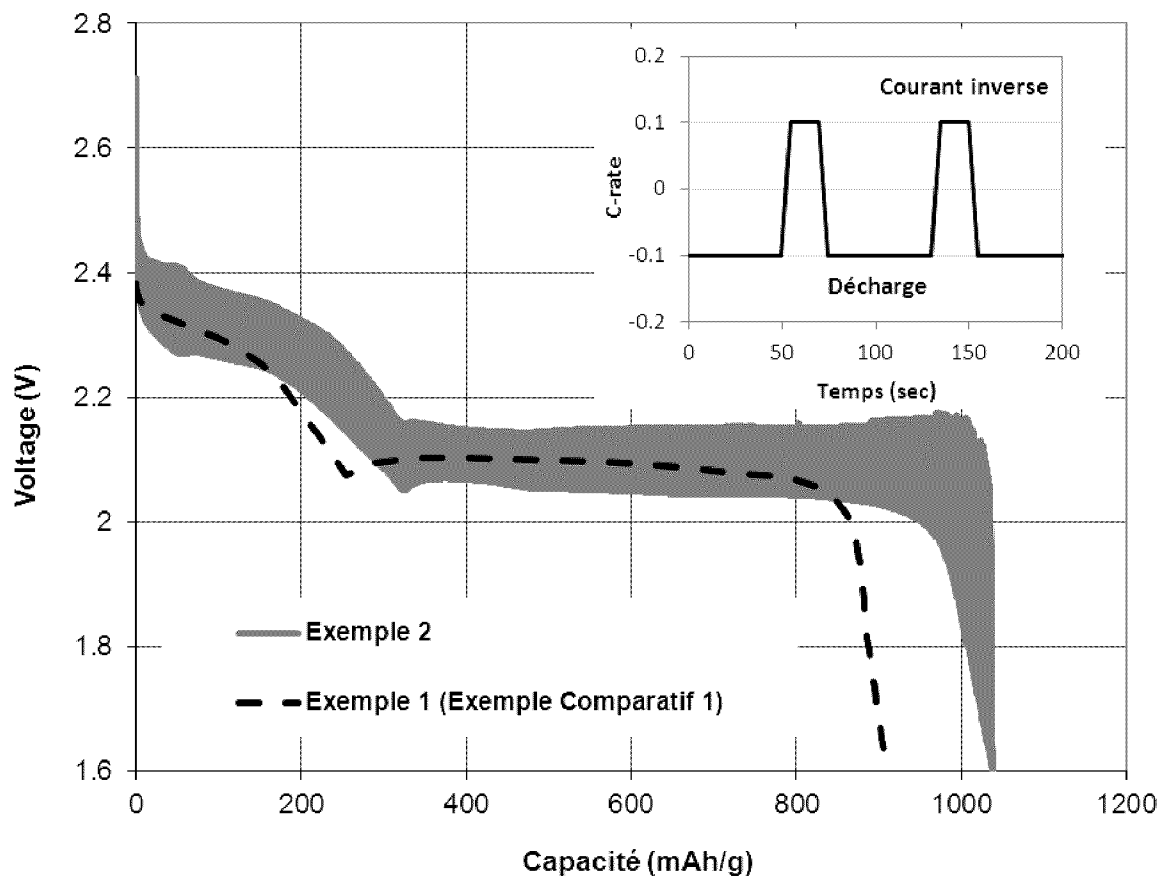
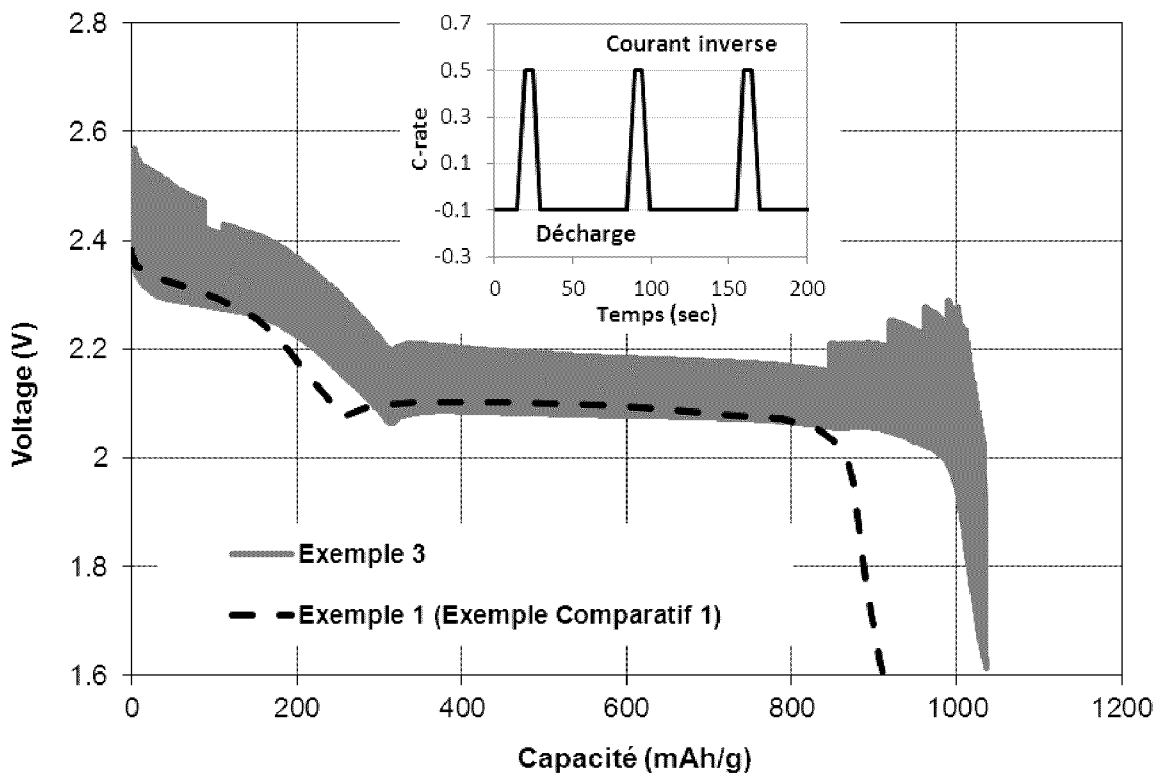
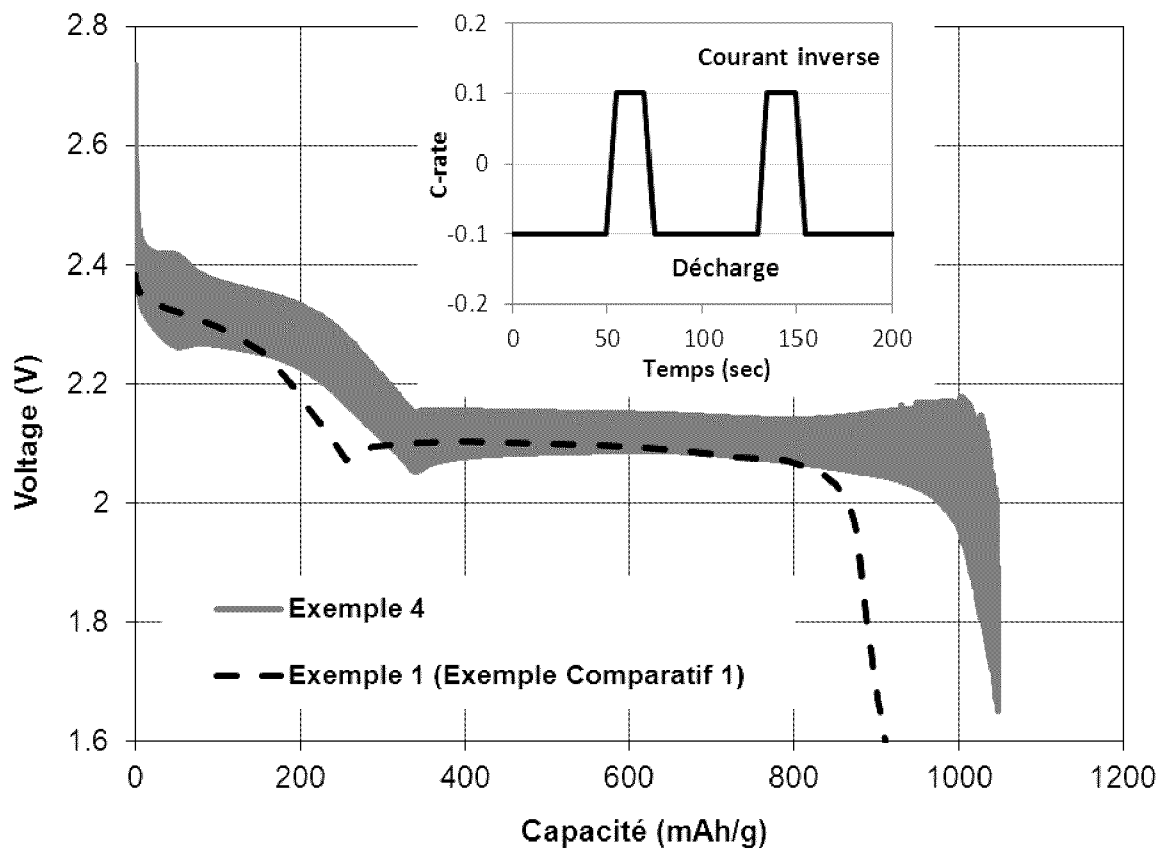


Figure 2



3/6

Figure 3



4/6

Figure 4

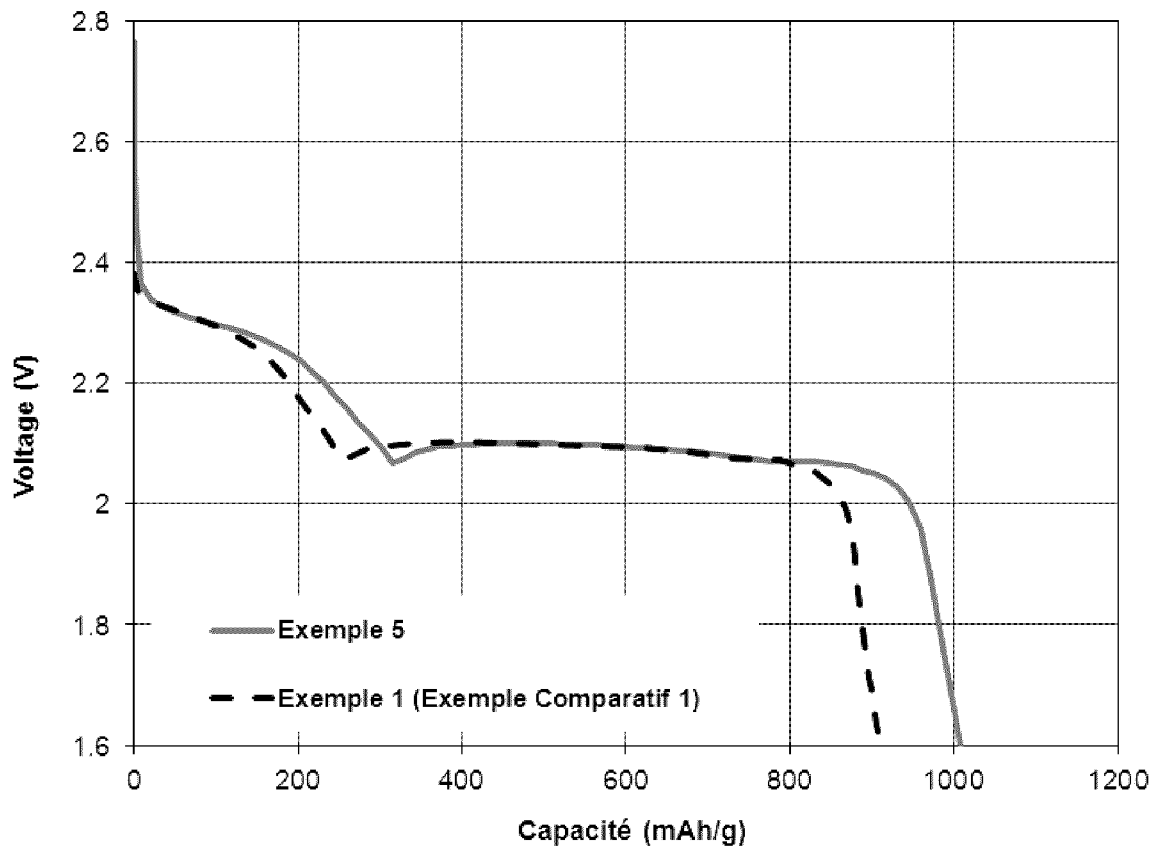


Figure 5

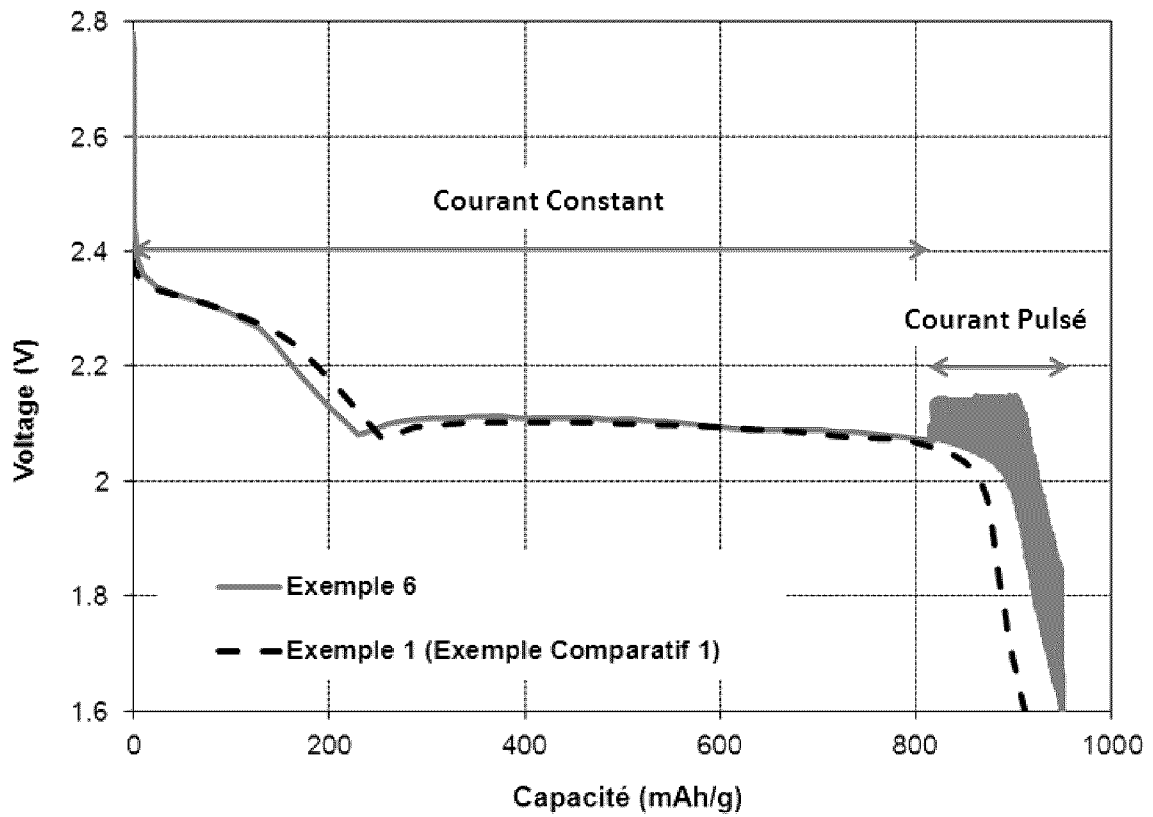


Figure 6

