(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
25 juillet 2019 (25.07.2019)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2019/141941 A1

(51) Classification internationale des brevets :
H01M 4/1397 (2010.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2019/050088

(22) Date de dépôt international :
16 janvier 2019 (16.01.2019)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
1850333 16 janvier 2018 (16.01.2018) FR

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

(72) Inventeurs : **KORZHENKO, Alexander** ; 47, Boulevard Alsace Lorraine, 64000 PAU (FR). **DELPRAT, Patrick** ; 16, Chemin du Cam Loung, 64230 Lescar (FR). **VINCENDEAU, Christophe** ; 4, Allée des Pastourelles, 64140 Lons (FR).

(74) Mandataire : **GIRARDIN, Nicolas** ; A.P.I. Conseil - Technopôle Hélioparc - 2, Avenue Pierre Angot, 64053 Pau (FR).

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

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,

(54) **Title:** FORMULATION IN THE FORM OF A SOLID-LIQUID DISPERSION FOR THE FABRICATION OF A CATHODE FOR AN LI/S BATTERY AND PROCESS FOR PREPARING SAID FORMULATION

(54) **Titre :** FORMULATION SOUS LA FORME D'UNE DISPERSION SOLIDE-LIQUIDE POUR LA FABRICATION D'UNE CATHODE POUR BATTERIE LI/S ET PROCEDE DE PREPARATION DE LADITE FORMULATION

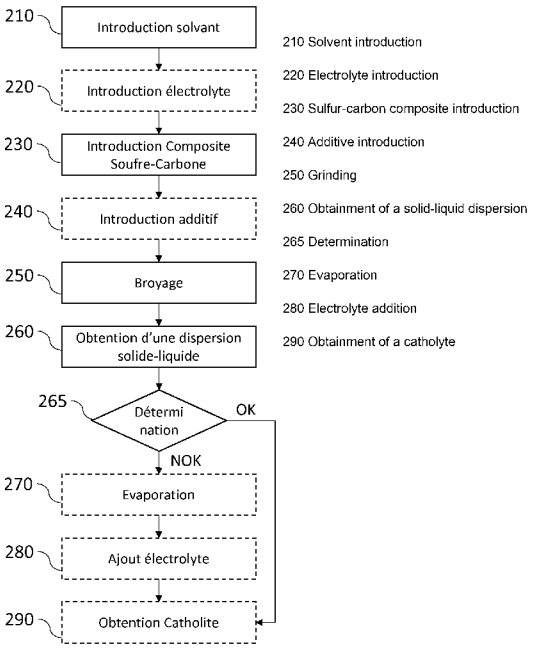


FIG. 1

(57) **Abstract:** The invention relates to a formulation, in the form of a solid-liquid dispersion, for the fabrication of a cathode, comprising a liquid-phase solvent, a sulfur-carbon composite, in the form of particles having a median diameter D50 of less than 50 μm, and less than 10% by number of the particles of the dispersion are particles of sulfur in the elemental state.

(57) **Abrégé :** L'invention porte sur une formulation, sous forme d'une dispersion solide-liquide, pour la fabrication d'une cathode, comprenant un solvant en phase liquide, un composite Soufre- Carbone, sous forme de particules de moins de 50 μm de diamètre médian D50, et moins 5 de 10 % en nombre des particules de la dispersion sont des particules de soufre à l'état élémentaire.

WO 2019/141941 A1

[Suite sur la page suivante]

FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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))*

FORMULATION SOUS LA FORME D'UNE DISPERSION SOLIDE-LIQUIDE POUR LA FABRICATION D'UNE CATHODE POUR BATTERIE LI/S ET PROCEDE DE PREPARATION DE LADITE FORMULATION

[0001] L'invention concerne le domaine des batteries d'accumulateurs lithium/soufre et plus particulièrement une formulation sous forme d'une dispersion solide-liquide pour la fabrication d'une cathode présentant des performances améliorées ainsi qu'un accumulateur comportant ladite matière active. L'invention concerne également un procédé de préparation d'une telle formulation.

[Art antérieur]

[0002] Depuis une dizaine d'années, l'augmentation très rapide du développement d'applications émergentes telles que les véhicules électriques ou le stockage d'énergie renouvelable a provoqué une demande de plus en plus forte pour des batteries performantes. Les batteries d'accumulateurs lithium/soufre (Li/S) sont pressenties comme des alternatives prometteuses aux batteries Li-ion. L'intérêt pour ce type de batterie vient de la forte capacité de stockage spécifique du soufre. En outre, le soufre présente les avantages d'être abondant, de bas coût et non toxique, ce qui permet d'envisager le développement des batteries Li/S à grande échelle.

[0003] Un accumulateur lithium/soufre (désigné également dans la littérature et de manière indifférente par la suite, batterie Li/S) se compose d'une électrode positive (cathode) comportant un matériau soufré électroactif sur lequel peut être déposé un séparateur, d'une électrode négative (anode) à base de lithium, ainsi que d'un électrolyte. L'électrolyte comprend généralement au moins un sel de lithium dissout dans un solvant.

[0004] Le mécanisme de décharge et charge d'une batterie Li/S est basé sur la réduction/oxydation du soufre à la cathode ($S + 2e^- \leftrightarrow S^{2-}$) et l'oxydation/réduction du lithium à l'anode ($Li \leftrightarrow Li^+ + e^-$). Pour permettre aux réactions électrochimiques de se produire rapidement aux électrodes, la cathode et l'anode doivent être globalement bonnes conductrices électroniques. Or, le soufre étant un isolant électrique, les régimes de décharge sont relativement lents.

[0005] Différentes voies d'amélioration visant à pallier cette faible conductivité électrique du soufre ont été envisagées, notamment l'ajout d'un additif conducteur électronique tel qu'un matériau carboné conducteur.

[0006] Le mélange de la matière active et de l'additif conducteur peut se faire de différentes façons. Par exemple, le mélange peut se faire directement lors de la préparation de l'électrode. Le soufre est alors mélangé avec l'additif conducteur et éventuellement un liant par agitation mécanique, avant mise en forme de l'électrode. Grâce à cette étape d'homogénéisation, l'additif carboné est supposé se répartir autour des particules de soufre, et créer ainsi un réseau percolant. Une étape de broyage peut également être employée et permet d'obtenir un mélange plus intime des matériaux. Cependant, cette étape supplémentaire peut entraîner une destruction de la porosité de l'électrode. Une autre manière de mélanger la matière active avec l'additif carboné consiste à broyer le soufre et l'additif carboné en voie sèche, de façon à enrober le soufre de carbone.

[0007] La Demanderesse a découvert qu'une matière active pouvait également être obtenue en mettant en contact des nanotubes de carbone (ci- après désignés par NTC) avec un matériau soufré en voie fondue par exemple dans un dispositif de compoundage, formant ainsi une matière active améliorée, utilisable pour la préparation d'une électrode (WO2016/102865).

[0008] Dans ce cas, le matériau soufré est associé avec des nanocharges carbonées tel que des NTC, du graphène ou du noir de carbone dans un outil de mélangeage à la température de fusion du matériau soufré. Cela permet de produire un composite Soufre-Carbone pouvant prendre la forme de granulés compacts. Ces granulés sont ensuite broyés sous atmosphère inerte de façon à obtenir une poudre pouvant être utilisée pour la fabrication de la cathode.

[0009] Néanmoins, la demanderesse a observé que malgré un mélange intime au sein de cette poudre entre le matériau soufré et les nanocharges carbonées, les performances ne sont pas au niveau des performances devant être théoriquement obtenues par de tels matériaux. Il subsiste donc un besoin pour des formulations améliorées permettant d'augmenter l'efficacité d'accumulateurs obtenus à partir d'un composite Soufre-Carbone.

[0010] Il a également été proposé un matériau composite soufre/carbone pour des cellules lithium/soufre dans lequel le soufre est utilisé pour imprégner une structure carbonée greffée avec un réseau polymérique (CN103247799). Néanmoins, un tel matériau nécessite plusieurs étapes de fabrication dont une étape de greffage de nanofibre de carbone et ne permet pas d'augmenter la capacité de charge et décharge de la batterie incorporant cette matière active mais semble plutôt permettre d'augmenter la stabilité cyclique. Il a aussi été proposé la fabrication de batteries à base d'un composite soufre/carbone comportant un oxyde d'yttrium (US20130161557), des phosphates de zirconium-titanes (CN106654216) ou encore des composés organosoufrés (WO2013155038). Néanmoins, aucun de ces documents ne s'intéresse à la préparation d'une formulation sous forme de dispersion solide-liquide comprenant des NTC bien dispersés dans un matériau soufré tout en minimisant la teneur en particules de soufre à l'état élémentaire, et par conséquent permettant une capacité élevée.

[0011] Ainsi, il serait avantageux pour un fabricant de disposer d'une formulation comprenant des NTC bien dispersés dans un matériau soufré, ladite formulation ayant été préparée dans des conditions assurant une performance optimale de la matière active sans dégradation de ses propriétés en vue d'augmenter l'efficacité de la cathode et notamment la capacité de charge et décharge de la batterie incorporant cette matière active.

[Problème technique]

[0012] L'invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur. En particulier, l'invention a pour but de proposer une formulation pour la fabrication d'une électrode présentant une capacité augmentée ainsi que des performances améliorées.

[0013] L'invention a en outre pour but de proposer un procédé de préparation d'une formulation pour la fabrication d'une électrode, ledit procédé étant rapide et simple à mettre en œuvre, avec un nombre réduit d'étapes, et permettant d'augmenter la capacité massique de ladite matière active.

[Brève description de l'invention]

[0014] A cet effet, l'invention porte sur une formulation, sous forme d'une dispersion solide-liquide, pour la fabrication d'une cathode, comprenant :

- un solvant en phase liquide,
- un composite Soufre-Carbone, sous forme de particules de moins de 50 µm de diamètre médian D50, de préférence sous forme de particules de diamètre médian D50 compris entre 10 µm et 50 µm, et
- moins de 10 % en nombre des particules de la dispersion sont des particules de soufre à l'état élémentaire.

[0015] Les performances des batteries peuvent être améliorées par l'utilisation d'un composite Soufre-Carbone. Dans ce contexte, la Demanderesse a découvert que la matière active pour les cathodes Li-S à base de composite Soufre-Carbone générée selon les méthodes de l'art antérieur présentait des performances dégradées et notamment une capacité massique réduite. En effet, le composite Soufre-Carbone peut subir des dommages lors de sa préparation ayant pour conséquence une dégradation des performances de la batterie intégrant ledit composite Soufre-Carbone et notamment une réduction de la capacité massique. Ces dommages incluent en particulier une oxydation du matériau soufré et la présence, dans la matière active, de particules de soufre à l'état élémentaire.

[0016] Ainsi, la Demanderesse a développé un nouveau procédé permettant la génération d'une nouvelle formulation capable d'augmenter les performances des batteries, notamment en présentant une teneur faible en particules de soufre à l'état élémentaire. La formulation selon l'invention peut être utilisée comme matière active de cathode d'un accumulateur lithium/soufre.

[0017] **Selon d'autres caractéristiques optionnelles de la formulation :**

- plus de 95 % en nombre des particules de la dispersion sont des particules de composite Soufre-Carbone. En effet, la formulation selon l'invention présente l'avantage de comporter très peu de particules de soufre élémentaire et l'essentiel des particules présentes dans la formulation sont des particules de composite Soufre-Carbone.

- elle présente un taux de solide inférieur à 90 %. Ainsi, la formulation comporte une part significative de solvant en phase liquide. Le taux de solide correspond au pourcentage en poids d'un extrait sec par rapport au poids de la formulation. De préférence, le taux de solide est compris entre 30 % et 60 % ;

- le solvant en phase liquide comporte au moins un composé présentant un point d'ébullition inférieur à 300°C, de préférence inférieur à 200°C, de façon plus préférée inférieur à 115°C. En particulier, tous les composés formant le solvant en phase liquide présentent un point d'ébullition inférieur à 115°C. En effet, dans le cas où le solvant doit être évaporé, il est souhaitable que le point d'ébullition du solvant ne soit pas trop élevé de façon à ne pas altérer le composite Soufre-Carbone.

- le solvant en phase liquide comporte au moins un composé sélectionné parmi : de l'eau, une amide, un ester de carbonates, un éther, une sulfone, un composé fluoré, du toluène et du diméthylsulfoxyde. L'amide est avantageusement sélectionnée parmi le N,N-Diméthylformamide et la N-méthyl-2-pyrrolidone. De tels composés sont aptes à solubiliser au moins un sel électrolyte et permettent plus particulièrement la constitution d'un solvant adapté aux batteries Lithium-Soufre.

- elle comprend en outre un électrolyte solide, de préférence un électrolyte solide de type céramique. De façon préférée, l'électrolyte solide est présent sous forme de particules de moins de 50 µm de diamètre médian D50.

- elle comprend moins de 15 % en poids de liant polymère. De préférence, elle comprend moins de 10 % en poids de liant polymère.

- elle présente une viscosité Brookfield supérieure à 100 mPa.s^{-1}. De préférence, elle présente une viscosité Brookfield supérieure à 1 000 mPa.s^{-1}, de façon plus préférée supérieure à 5 000 mPa.s^{-1}, et de façon encore plus préférée supérieure à 10 000 mPa.s^{-1}.

- le composite Soufre-Carbone est obtenu par voie fondue. La présence dans la formulation d'un composite Soufre-Carbone obtenu par voie fondue permet d'améliorer les performances de la cathode car un tel composite est plus performant qu'un composite Soufre-Carbone obtenu par exemple par co-broyage de soufre et de carbone. Le composite Soufre-Carbone peut être obtenu par une fusion d'un matériau soufré et un malaxage du matériau soufré fondu et des nanocharges carbonées.

- le composite Soufre-Carbone comporte un matériau soufré et de 0,01 à 50 % en poids de nanocharges carbonées.

[0018] L'invention porte en outre sur un procédé de préparation d'une formulation pour la fabrication d'une électrode comprenant :

- une étape préalable de formation du composite Soufre-Carbone, ladite étape préalable de formation du composite Soufre-Carbone comportant une fusion d'un matériau soufré et un malaxage du matériau soufré fondu et des nanocharges carbonées,
- l'introduction dans un dispositif de broyage d'un solvant en phase liquide et d'un composite Soufre-Carbone, ledit composite Soufre-Carbone comportant au moins un matériau soufré et des nanocharges carbonées,
- la mise en œuvre d'une étape de broyage, et
- l'obtention, suite à ladite étape de broyage, d'une matière active sous la forme d'une dispersion solide-liquide, comportant le composite Soufre-Carbone sous forme de particules de moins de 50 µm de diamètre médian D50.

[0019] En effet, comme détaillé ci-après, la Demanderesse a découvert que lors de la réalisation d'un broyage à sec sous atmosphère inerte selon les méthodes de l'art antérieur, le composite Soufre-Carbone, et plus particulièrement le matériau soufré, pouvait subir des dommages, ayant pour conséquence une dégradation des performances de la batterie intégrant ledit composite et notamment une réduction de la capacité massique. Ces dommages incluent en particulier une oxydation du soufre et la présence dans la formulation de particules de soufre à l'état élémentaire.

[0020] Le procédé de préparation selon l'invention permet d'augmenter les performances, notamment en réduisant l'oxydation du matériau soufré et la formation de particules de soufre à l'état élémentaire. En outre, lors de ce procédé, les interfaces sont préservées d'un contact avec l'oxygène grâce à l'introduction dans le dispositif de broyage d'un solvant en phase liquide. De plus, une telle méthode présente des risques plus faibles qu'un broyage à sec et peut, de ce fait, être réalisée dans des conditions opératoires moins contraignantes.

[0021] **Selon d'autres caractéristiques optionnelles du procédé :**

- un polymère hôte est introduit dans le dispositif de broyage, de préférence avant la mise en œuvre de l'étape de broyage. La présence d'un polymère hôte lors de l'étape de broyage permet de favoriser les interfaces entre le composite Soufre-Carbone et le polymère hôte et donc permet d'obtenir une matière active aux performances, comme la capacité massique, plus élevées. En outre, des électrolytes plus visqueux (basés sur des solvants plus visqueux) entraînent également un mécanisme de navette réduit et une augmentation de la durée de vie de la batterie et une réduction de la diminution de la capacité associée aux pertes de matière active irréversibles.

- le procédé comporte en outre une étape d'introduction dans le broyeur d'au moins un sel électrolyte sélectionné de préférence parmi : trifluorométhane-sulfonate de lithium, (bis)trifluorométhane sulfonate imidure de lithium, 2-trifluorométhyl-4,5-dicyanoimidazole de lithium, bis(fluorosulfonyl)imide de lithium, hexafluorophosphate de lithium, perchlorate de lithium, trifluorométhylsulfonate de lithium, trifluoroacétate de lithium, dodécafluorododécaborate de dilithium, bis(oxalate)borate de lithium et tétrafluoroborate de lithium. La présence d'un sel lors de l'étape de broyage permet de favoriser les interfaces entre le composite Soufre-Carbone et le sel, et permet d'obtenir une matière active aux performances, comme la capacité massique, plus élevées.

- un électrolyte solide, de préférence un électrolyte solide céramique, est introduit dans le dispositif de broyage, de préférence avant la mise en œuvre de l'étape de broyage. La présence d'un électrolyte solide lors de l'étape de broyage permet de favoriser les interfaces entre le composite Soufre-Carbone et l'électrolyte solide, et permet d'obtenir une matière active aux performances, comme la capacité massique, plus élevées.

- l'étape de broyage est conduite dans un broyeur à billes, un cavitateur, un broyeur à jet, un broyeur à jet à lit fluidisé, un moulin à phase liquide, un disperseur à vis, un broyeur à brosses, un broyeur à marteaux, ou un broyeur à boulet.

- l'étape de broyage est conduite à une température supérieure à 0°C et inférieure à la température d'ébullition du solvant en phase liquide. De façon préférée, l'étape de broyage est conduite à une température supérieure à 0°C et inférieure ou égale à 110°C. La maitrise de la température de broyage permet de réduire les risques de dégradation des performances du composite Soufre-Carbone lors de l'étape de broyage.

- l'étape de broyage est suivie par une étape d'évaporation du solvant et d'ajout d'un électrolyte, de préférence un électrolyte liquide.

- l'étape préalable de formation du composite Soufre-Carbone comprend l'ajout d'une énergie mécanique comprise entre 0,05 kWh/kg et 1 kWh/kg de matière solide. La matière solide correspondant en particulier au matériau soufré et aux nanocharges carbonées.

- l'étape préalable de formation du composite Soufre-Carbone comporte les sous-étapes suivantes :
  - introduction dans un dispositif de compoundage d'au moins un matériau soufré, et de nanocharges carbonées,
  - mise en œuvre d'une étape de compoundage de façon à permettre la fusion du matériau soufré, et
  - malaxage du matériau soufre fondu et des nanocharges carbonées.

- l'enthalpie de fusion du matériau soufré du composite Soufre-Carbone est au moins 10 % inférieure à l'enthalpie de fusion du matériau soufré introduit dans le dispositif de compoundage.

[0022] L'invention porte en outre sur l'utilisation de la formulation selon l'invention pour la fabrication d'une cathode. Plus particulièrement, l'invention porte en outre sur une cathode fabriquée à partir de la formulation selon l'invention.

[0023] L'invention porte en outre sur un accumulateur lithium/soufre comprenant une cathode selon l'invention.

[0024] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaitront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux Figures annexées qui représentent :

- La figure 1, une représentation schématique d'étapes mises en œuvre conformément à l'invention lors du procédé de préparation d'une matière active selon l'invention. Les étapes en pointillées sont facultatives.

- La figure 2, une représentation schématique de sous-étapes mises en œuvre conformément à l'invention lors de l'étape facultative préalable de formation du composite Soufre-Carbone.

[Description de l'invention]

[0025] Dans la suite de la description, on entend par « dispersion solide-liquide » un mélange formé d'un liquide dans lequel sont immergées de petites particules solides. Le liquide peut être une phase aqueuse ou une huile ; les particules solides sont essentiellement des particules de composite soufre-carbone. La dispersion solide-liquide peut être utilisée par étalement, extrusion ou injection, puis subir une transformation physique (évaporation) ou chimique (réaction) pour faire passer la dispersion à l'état solide. Au sein de la dispersion solide-liquide les particules solides sont séparées de la phase continue liquide par des interfaces, qui augmentent l'énergie libre de la dispersion par rapport à un système dans lequel tout le solide serait rassemblé en un seul domaine homogène. Les interfaces y jouent donc un rôle très essentiel. De plus, lors de la mise en œuvre d'une dispersion solide-liquide dans une batterie, les interfaces jouent un rôle essentiel dans les performances de ladite batterie.

[0026] On entend par « polymère hôte » un polymère qui en combinaison avec un sel peut former un électrolyte polymère. Le polymère hôte peut être un polymère hôte capable de former un électrolyte polymère solide ou un électrolyte polymère gélifié.

[0027] On entend par « solvant » une substance, liquide ou supercritique à sa température d'utilisation, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. Le « solvant en phase liquide » est un solvant à l'état liquide.

[0028] On entend par « Composite Soufre-Carbone » un assemblage d'au moins deux composants non miscibles dont les propriétés se complètent, lesdits composants non miscibles comportant un matériau soufré et une nanocharge carbonée.

[0029] Par « matériau soufré », on entend un composé donneur de soufre, choisi parmi le soufre natif (ou élémentaire), les composés ou polymères organiques soufrés et les composés inorganiques soufrés.

[0030] Par « nanocharge carbonée », on peut désigner une charge comprenant au moins un élément du groupe formé des nanotubes de carbone, des nanofibres de carbone et du graphène, ou un mélange de ceux-ci en toutes proportions. De préférence, les nanocharges carbonées comprennent au moins des nanotubes de carbone. On désigne habituellement par « nanocharge » une charge carbonée dont la plus petite dimension est comprise entre 0,1 et

200 nm, de préférence entre 0,1 et 160 nm, de manière plus préférée entre 0,1 et 50 nm, mesurée par diffusion de la lumière.

[0031] Par « soufre à l'état élémentaire », on entend des particules de soufre sous une forme cristalline S8 ou sous une forme amorphe. Plus particulièrement, cela correspond à des particules de soufre à l'état élémentaire ne comportant pas de soufre associé à du carbone provenant des nanocharges carbonées.

[0032] Par « dispositif de compoundage », on entend, selon l'invention, un appareillage classiquement utilisé dans l'industrie des matières plastiques, pour le mélange à l'état fondu de polymères thermoplastiques et d'additifs en vue de produire des composites. Dans cet appareillage, le matériau soufré et les nanocharges carbonées sont mélangés à l'aide d'un dispositif à fort cisaillement, par exemple une extrudeuse à double vis co-rotatives ou un comalaxeur. La matière fondue sort généralement de l'appareillage sous une forme physique solide agglomérée, par exemple sous forme de granulés.

[0033] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit. Dans la suite de la description, les mêmes références sont utilisées pour désigner les mêmes éléments.

[0034] Comme cela est présenté dans les exemples, les inventeurs ont découvert que les méthodes utilisées précédemment, issues de l'état de la technique, pour préparer une poudre de composite Soufre-Carbone peuvent entrainer une réduction des performances de la matière active. En effet, lors de l'étape de broyage à sec, les différentes forces qui s'exercent sur le composite Soufre-Carbone notamment au moment de l'impact, entraine la formation de particules de soufre élémentaire, c'est-à-dire des particules ne comportant pas de mélange Soufre-Carbone et ne participant donc pas à la performance d'une batterie utilisant une telle poudre. Ce broyage entraine également une forte réduction de la densité de la poudre obtenue après le broyage.

[0035] De plus, en présence d'oxygène, le soufre a tendance à s'oxyder et cela est accentué lorsque sont engagées des forces de friction importantes telles que celles exercées lors d'étapes de broyage. Ainsi, lors du broyage sous atmosphère inerte de granulés de composites Soufre-Carbone, les traces d'oxygène présentes peuvent entrainer une oxydation partielle du matériau soufré composant le composite et donc une réduction des performances de la matière active. L'oxydation du soufre va entrainer une diminution des performances des accumulateurs Lithium/soufre.

[0036] Ainsi, les inventeurs ont mis au point un procédé de préparation d'une formulation pour la fabrication d'une électrode à partir d'un composite Soufre-Carbone capable de réduire la

formation de particules de soufre à l'état élémentaire et de préserver les interfaces du matériau soufré d'un contact avec l'oxygène. Avantageusement, l'amélioration des interfaces et la réduction du taux de particules de soufre à l'état élémentaire sont également possibles en réalisant le broyage dans un solvant en phase liquide comportant des polymères hôtes, des sels électrolytes et/ou des électrolytes solides. Comme cela sera détaillé par la suite, la création dès l'étape de broyage d'interfaces favorables peut permettre d'améliorer les performances de la matière active. Plus particulièrement, un broyage en présence d'un électrolyte permet d'obtenir directement le catholite. Ce dernier peut ensuite être mis en œuvre pour former la cathode.

[0037] Comme cela est présenté en figure 1, le procédé selon l'invention comprend les étapes suivantes :

- Introduction 210 dans un dispositif de broyage d'un solvant en phase liquide,
- Introduction 230 dans le dispositif de broyage d'un composite Soufre-Carbone, ledit composite Soufre-Carbone comportant au moins un matériau soufré et des nanocharges carbonées,
- Mise en œuvre 250 d'une étape de broyage,
- Obtention 260, suite à ladite étape de broyage, d'une matière active sous la forme d'une dispersion solide-liquide, comportant le composite Soufre-Carbone sous forme de particules de moins de 50 µm de diamètre médian D50.

[0038] Les étapes 210, 220, 230, 240, préalables à l'étape 250 de broyage sont présentées selon un certain ordre dans la figure 1. Néanmoins, dans le cadre de l'invention, l'ordre d'introduction des substances dans le broyeur peut être modifié sans que cela puisse être considéré comme étant une autre invention.

Introduction du solvant en phase liquide

[0039] Comme cela est présenté à la figure 1, le procédé selon l'invention comporte une étape d'introduction 210 dans un dispositif de broyage d'un solvant en phase liquide.

[0040] De façon préférée, la quantité de solvant utilisée permet de former une dispersion solide-liquide présentant un taux de solide en poids inférieur à 90 %, de préférence inférieure à 80 %, de façon plus préférée entre 30 % et 60 %.

[0041] Le solvant utilisé lors de l'étape de broyage peut être un solvant pouvant être évaporé avant la fabrication de l'électrode. Dans ce cas, le solvant est de préférence sélectionné parmi les solvants en phase liquide présentant un point d'ébullition inférieur à 300°C, de préférence inférieur ou égale à 200°C, de façon plus préférée inférieur ou égale à 115°C, de façon encore

plus préférée inférieur ou égale à 100°C. Ainsi, le solvant peut être évaporé après l'étape de broyage sans entrainer une modification du composite Carbone-Soufre.

[0042] Dans ce cadre, le solvant en phase liquide utilisé dans l'invention peut par exemple comporter au moins un solvant protonique ou aprotonique, ledit solvant protonique ou aprotonique étant sélectionné parmi : eau, alcools, éthers, esters, lactones, N-Méthyl-2-pyrrolidone et DMSO.

[0043] Alternativement, le solvant en phase liquide utilisé est de l'eau ou un alcool et le solvant est retiré via une étape de lyophilisation.

[0044] En outre, de façon préférée, le solvant en phase liquide est dégazé avant son introduction dans le dispositif de broyage.

[0045] Néanmoins, comme cela a été mentionné, la création dès l'étape de broyage d'interfaces favorables peut permettre d'améliorer les performances de la matière active utilisable pour la fabrication d'électrode. En effet, un broyage dans l'électrolyte permet d'obtenir directement le catholite et ce dernier peut ensuite être mis en œuvre directement pour la fabrication d'une électrode sans nécessiter d'étape d'évaporation.

[0046] Ainsi, le procédé selon l'invention peut comporter une étape 220 d'introduction dans le broyeur d'au moins un sel électrolyte. De façon préférée, le procédé selon l'invention peut comporter une étape 220 d'introduction dans le broyeur d'au moins un sel électrolyte sélectionné de préférence parmi : trifluorométhane-sulfonate de lithium (LiTF), (Bis)trifluorométhane sulfonate imidure de lithium (LiTFSI), 2-trifluorométhyl-4,5-dicyanoimidazole de lithium (LiTDI), bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI), hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), perchlorate de lithium ($LiClO_4$), trifluorométhylsulfonate de lithium (CF_3SO_3Li), Trifluoroacétate de lithium (CF_3COOLi), dodécafluorododécaborate de dilithium ($Li_2B_{12}F_{12}$), bis(oxalate)borate de lithium ($LiBC_4O_8$) et tétrafluoroborate de lithium ($LiBF_4$). De façon plus préférée, le solvant liquide électrolyte comporte du LiTFSI.

[0047] Lorsqu'un sel électrolyte est ajouté dans le broyeur, le solvant en phase liquide est avantageusement un solvant liquide apte à solubiliser au moins un sel électrolyte, aussi appelé solvant liquide électrolyte. Le solvant liquide électrolyte peut par exemple être sélectionné parmi : un monomère, un oligomère, un polymère et un mélange de ceux-ci. En particulier, le solvant en phase liquide comporte au moins un composé sélectionné parmi : de l'eau, une amide, un ester de carbonates, un éther, une sulfone, un composé fluoré, du toluène et du diméthylsulfoxyde. L'amide est de préférence sélectionnée parmi la N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) ou le N,N-Diméthylformamide (DMF).

[0048] Le solvant liquide électrolyte est de préférence un solvant adapté aux batteries Lithium-Soufre, dans ce cas il n'est pas nécessaire de mettre en œuvre une étape d'évaporation après l'étape de broyage et cela permet la formulation directe de la cathode. Ainsi, de préférence, le solvant en phase liquide comporte au moins un composé sélectionné parmi : un ester de carbonates, un éther, une sulfone, un composé fluoré et du toluène.

[0049] Les esters de carbonates peuvent être utilisés comme solvants liquides électrolytes. Les éthers permettent notamment d'obtenir une bonne solubilisation des polysulfures de lithium et bien que présentant des constantes diélectriques généralement plus faibles que les carbonates, les solvants de type éther offrent des conductivités ioniques relativement élevées et une capacité à solvater les ions lithium.

[0050] Ainsi, de façon préférée, le solvant liquide électrolyte est sélectionné parmi un éther tel que le 1,3-dioxolane (DIOX) ou le 1,2-diméthoxyéthane (DME) ou un ester de carbonate tel que le carbonate de diméthyle (DMC) ou le carbonate de propylène (PC).

[0051] Le solvant liquide électrolyte peut également comporter une combinaison de solvants. Par exemple, il peut comprendre, un éther et un ester de carbonate. Cela peut permettre de réduire la viscosité d'un mélange comportant un ester de carbonate de haut poids moléculaire.

[0052] De façon préférée, le solvant liquide électrolyte est sélectionné parmi : le 1,3-dioxolane (DIOX), le 1,2-diméthoxyéthane (DME), le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate d'éthyle méthyle (EMC), le méthylpropylcarbonate, le tétrahydrofurane (THF), le 2-méthyltétrahydrofurane, le méthylpropylpropionate, l'éthylpropylpropionate, l'acétate de méthyle, le diglyme (2-méthoxyéthyléther), le tétraglyme, le diéthylène glycol diméthyléther (diglyme, DEGDME), le polyéthylène glycol diméthyléther (PEGDME), le tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME), le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, la butyrolactone, le dioxolane, l'hexaméthyl phosphoamide, la pyridine, le diméthylsulfoxyde, le phosphate de tributyle, le phosphate de triméthyle, le N-tétraéthylsulfamide, la sulfone et leurs mélanges.

[0053] De façon plus préférée, le solvant liquide électrolyte est sélectionné parmi : le tétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le diméthylcarbonate, le diéthylcarbonate, l'éthylméthylcarbonate, le méthylpropylcarbonate, le méthylpropylpropionate, l'éthylpropylpropionate, l'acétate de méthyle, le diméthoxyéthane, le 1,3-dioxolane, le diglyme (2-méthoxyéthyléther), le tétraglyme, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, la butyrolactone, le dioxolane, l'hexaméthyl phosphoamide, la pyridine, le diméthylsulfoxyde, le phosphate de tributyle, le phosphate de triméthyle, le N-tétraéthylsulfamide, la sulfone et leurs mélanges.

[0054] D'autres solvants peuvent également être utilisés comme par exemple des sulfones, des composés fluorés ou du toluène.

[0055] De préférence, le solvant organique est une sulfone ou un mélange de sulfones. Des exemples de sulfones sont la diméthylsulfone et le sulfolane. Le sulfolane peut être utilisé comme solvant unique ou en combinaison, par exemple, avec d'autres sulfones. Dans un mode de réalisation, le solvant liquide électrolyte comprend du trifluorométhanesulfonate de lithium et du sulfolane.

[0056] Lors du fonctionnement de la batterie, les électrolytes liquides peuvent entrainer une dissolution de la matière active, et favoriser la diffusion de cette dernière vers l'électrode négative. Ainsi, une alternative consiste en l'utilisation d'électrolytes polymères comportant un sel électrolyte et un polymère hôte, ledit polymère hôte permettant de limiter la diffusion de la matière active. Ainsi, outre l'utilisation d'un solvant liquide, le procédé selon l'invention peut comporter l'incorporation d'un polymère hôte.

[0057] Le polymère hôte peut être un polymère hôte capable de former un électrolyte polymère solide ou un électrolyte polymère gélifié. Un électrolyte polymère solide est un électrolyte solide à température ambiante, de préférence constitué d'un mélange de polymères et de sels de lithium. Ce type d'électrolyte peut être utilisé sans séparateur car il offre une séparation physique des électrodes positive et négative. Néanmoins, le fonctionnement de la batterie doit être mené à une température supérieure à la température ambiante, pour permettre à l'électrolyte d'être à l'état fondu et de conduire ainsi suffisamment les ions lithium ($T > 65°C$ pour le POE). Un électrolyte gélifié est un électrolyte dans lequel un polymère est mis en mélange avec un sel de lithium, mais également avec un solvant ou un mélange de solvants organiques. Le sel et le(s) solvant(s) sont piégés dans le polymère, qui est alors dit plastifié. Tout comme l'électrolyte polymère, l'électrolyte gélifié fait également office de séparateur des électrodes positive et négative, et n'est donc pas couplé à un séparateur conventionnel d'électrolyte liquide. En revanche, la différence réside en la température de cyclage, puisque ce type de membrane électrolytique fonctionne à température ambiante.

[0058] Les polymères hôtes peuvent par exemple être des polyéthers, polyesters ou des polyfluorés. De façon préférée, les électrolytes polymères sont sélectionnés parmi : polyéthylène glycol (PEO), polyéthylène glycol-diméthoxyéthane, tétra-éthylène glycol-diméthoxyéthane, poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), poly(méthylméthacrylate).

[0059] Lorsqu'ils sont ajoutés lors de l'étape de broyage, de tels polymères permettent la production de matière active capable d'augmenter l'efficacité coulombique pendant plusieurs cycles et/ou la conductivité grâce à un confinement de la matière active à l'électrode positive.

[0060] En outre, le procédé selon l'invention peut également comporter une étape d'introduction d'un électrolyte solide, de préférence d'un électrolyte solide céramique dans le broyeur. Dans ce contexte, l'étape de broyage en présence de l'électrolyte solide permettra également d'augmenter les performances de la matière active en comparaison à une addition postérieure à l'étape de broyage, par exemple lors de la fabrication de l'électrode. De façon préférée, le procédé selon l'invention comporte un co-broyage du composite Soufre-Carbone et de l'électrolyte solide céramique. Ainsi, un électrolyte solide, de préférence un électrolyte solide céramique, est ajouté au dispositif de broyage, avantageusement avant la mise en œuvre de l'étape de broyage. L'électrolyte solide peut être ajouté sous la forme d'une poudre pré-broyée.

[0061] L'électrolyte solide céramique peut avantageusement comporter du Lithium, du Germanium et/ou du Silicium.

[0062] De façon préférée, l'électrolyte solide céramique est sélectionné parmi : $Li_2SP_2S_5$, Li_2S-P_2S_5-Li, Li_2S-P_2S_5-$LiBH_4$, et Li_2S-GeS_2-P_2S_5, ou autre formulations des céramiques de la famille Li_2S-x-P_2S_5 (avec x sulfure, oxyde, séléniure ou halogénure). Aussi, l'électrolyte céramique peut être composé de sulfures métalliques hétérogènes, à l'état amorphe (vitreuse) ou cristallin. Les compounds céramiques à base d'oxyde métallique peuvent être également utilisés De façon plus préférée, l'électrolyte solide céramique est sélectionné parmi les formulations de type Li_2S-x-P_2S_5.

[0063] Lors d'une étape facultative 240, d'autres sels ou additifs peuvent également être ajoutés à la formulation des électrolytes liquides ou polymères, afin de leur conférer des propriétés particulières. Par exemple, le procédé peut comporter l'ajout d'additifs sélectionnés parmi :

- des additifs azotés tels que le nitrate de lithium ($LiNO_3$) très efficace pour supprimer le mécanisme de la navette en raison de la passivation de la surface du lithium, ou le nitrométhane (CH_3NO_2)),
- des composés polysulfures organiques, de formule générale P_2S_x comme le pentasulfure de phosphore (P_2S_5), aptes à limiter le dépôt irréversible de Li_2S sur l'électrode de lithium métal,
- un ou des conducteur(s) électrique(s), avantageusement un conducteur électrique carboné, tel que du noir de carbone, du graphite ou du graphène, généralement

dans des proportions pouvant aller de 1 à 10 % en poids par rapport au matériau soufré. De préférence, le noir de carbone est utilisé comme conducteur électrique, et/ou

- un ou des élément(s) donneur(s) d'électrons pour améliorer les échanges électroniques et réguler la longueur des polysulfures au cours de la charge, ce qui optimise les cycles de charge/décharge de la batterie. Comme éléments donneurs d'électrons, on peut utiliser avantageusement un élément, sous forme de poudre ou sous forme de sel, des colonnes IVa, Va et VIa du tableau périodique, de préférence choisi parmi Se, Te, Ge, Sn, Sb, Bi, Pb, Si ou As.

[0064] Des liants polymères peuvent également permettre d'amener une certaine plasticité dimensionnelle ou flexibilité de l'électrode formée à partir de la matière active. En outre, un rôle important du liant est également d'assurer une dispersion homogène des particules composite Soufre-Carbone. Il ne devrait pas subir de gonflement lorsqu'il est en contact avec des solvants organiques, et de préférence être dissous dans des solvants non toxiques. Différents liants polymères peuvent être employés dans la formulation selon l'invention et ils peuvent être choisis, par exemple, parmi les polymères halogénés, de préférence les polymères fluorés, les polyoléfines fonctionnelles, les polyacrylonitriles, les polyuréthanes, les acides polyacryliques et leurs dérivés, les alcools polyvinyliques et les polyéthers, ou un mélange de ceux-ci en toutes proportions.

[0065] On peut citer à titre d'exemples de polymères fluorés, le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), de préférence sous forme α, le poly(trifluoroéthylène) (PVF3), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les copolymères de fluorure de vinylidène avec soit l'hexafluoropropylène (HFP), soit le trifluoroéthylène (VF3), soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), les copolymères fluoroéthylène / propylène (FEP), les copolymères d'éthylène avec soit le fluoroéthylène/propylène (FEP), soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ; le perfluoropropyl vinyléther (PPVE), le perfluoroéthyl vinyléther (PEVE), le 2,3,3,3 tétrafluoropropène, et les copolymères d'éthylène avec le perfluorométhylvinyl éther (PMVE), ou leurs mélanges.

[0066] On peut citer à titre d'exemples de polyéthers, les polyoxydes d'alkylène tels que les polyoxydes d'éthylène (POE), les polyoxyde de propylène (PPO), les polyalkylène glycols tels que les polyéthylène glycols (PEG), les polypropylène glycols (PPG), les polytétraméthylène glycols (PTMG), les polytétraméthylène éther glycols (PTMEG), etc.

[0067] Un liant polymère peut de préférence être sélectionné parmi les composés suivants : poly(vinylidène difluorure) ((PVDF)), polypyrrole, polyvinylpyrrolidone, polyéthylèneimine, poly(oxyde d'éthyléne) (PEO), poly(oxyde de propylène) (PPO), alcool polyvinylique,

poly(acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride), polytétrafluoroéthylène (PTFE), poly(acrylonitrile-méthyl méthacrylate), carboxyméthylcellulose (CMC), gélatine et leurs mélanges. Les liants polymères peuvent également être sélectionnés parmi des copolymères à blocs de ces polymères tel qu'un copolymère à blocs PEO/PPO/PEO.

[0068] De façon plus préférée, le liant polymère est le PVDF ou un POE.

[0069] Le POE est parfois employé dans l'acétonitrile ou l'isopropanol, de même que le PTFE en suspension dans l'éthanol ou l'eau. Le polymère le plus courant reste le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), utilisé en solution dans la N-methyl-2-pyrrolidone (NMP). Ce polymère est stable chimiquement vis-à-vis de l'électrolyte organique, mais également électrochimiquement dans la fenêtre de potentiel des accumulateurs Li/S. Il ne se dissout pas dans les solvants organiques, gonfle très peu, et permet donc à l'électrode de conserver sa morphologie et sa tenue mécanique en cyclage.

[0070] La quantité de liant est généralement inférieure à 20 % en poids par rapport à la formulation ou matière active et est de façon préférée comprise entre 5 % et 15 % en poids.

Introduction du composite Soufre-Carbone

[0071] Comme cela est présenté à la figure 1, le procédé selon l'invention comporte une étape d'introduction 230 dans le dispositif de broyage d'un composite Soufre-Carbone.

[0072] Le composite Soufre-Carbone comporte au moins un matériau soufré et des nanocharges carbonées.

[0073] Le composite Soufre-Carbone, avant l'étape de broyage, peut se présenter sous forme de solides, ou matières solides, présentant un diamètre médian D50 supérieur à 50 µm.

[0074] Le composite Soufre-Carbone utilisé lors de l'étape de broyage peut être obtenu par plusieurs procédés et présente une forme et des dimensions définies par sa filière de production. Avantageusement, le composite Soufre-Carbone est obtenu par un procédé de fabrication comportant une étape de fusion d'un matériau soufré et de malaxage du matériau soufré fondu et des nanocharges carbonées. Cette étape de fusion et de malaxage peut être avantageusement mise en œuvre par un dispositif de compoundage. Le composite Soufre-Carbone est généralement sous forme physique agglomérée par exemple sous forme de granulés. Dans ce cas, la forme des granulés dépendra du diamètre des trous de la filière et de la vitesse des couteaux. Les granulés pourront par exemple présenter au moins une dimension comprise entre 0,5 mm et plusieurs millimètres.

[0075] Ainsi, de préférence, le composite Soufre-Carbone se présente sous forme de solides tels que des granulés ou des particules présentant un diamètre médian D50 supérieur à 100 µm, de préférence supérieur à 200 µm et de façon plus préférée supérieur à 500 µm.

[0076] Le composite Soufre-Carbone, utilisé avantageusement dans le cadre de l'invention, comprend des nanocharges carbonées percolées dans une matrice soufrée fondue, et les nanocharges carbonées sont réparties de façon homogène dans toute la masse du matériau soufré, ce qui peut être visualisé par exemple par microscopie électronique. Le mélange matériau soufré/nanocharge est de morphologie adaptée à une optimisation du fonctionnement d'une électrode de batterie Li/S. Les nanocharges carbonées sont ainsi dispersées de façon homogène dans toute la masse des particules, et ne se trouvent pas uniquement à la surface des particules soufrées comme décrit dans le document FR 2 948 233.

[0077] La matière active selon l'invention, à savoir une matière active à base de ce composite Soufre-Carbone, peut ainsi assurer un transfert d'électricité efficace depuis le collecteur de courant de l'électrode et offrir les interfaces actives aux réactions électrochimiques lors du fonctionnement de la batterie.

[0078] La quantité de nanocharges carbonées dans le composite Soufre-Carbone représente de 1 à 25% en poids, de préférence de 10 à 15% en poids, par exemple de 12 à 14% en poids, par rapport au poids total de la matière active.

Etape de broyage :

[0079] Comme cela est présenté sur la figure 1, le procédé selon l'invention comporte une étape 250 de broyage.

[0080] Le broyage à l'état liquide a pour avantage de ne pas créer une trop forte porosité dans la matière active obtenue. Ainsi, la poudre obtenue présente une densité plus élevée que des poudres obtenues avec des méthodes classiques.

[0081] L'étape de broyage peut par exemple être conduite dans un broyeur à bille (horizontal et vertical à cage), un cavitateur, un broyeur à jet, un broyeur à jet à lit fluidisé, un moulin à phase liquide, un disperseur à vis, un broyeur à brosses, un broyeur à marteaux, un broyeur à boulet, ou d'autres méthodes de la micronisation des matériaux solides.

[0082] L'étape de broyage est généralement conduite sur une durée de 30 minutes ou plus. De préférence, l'étape de broyage est conduite sur une durée de 1 heure ou plus, de façon plus préférée d'au moins 2 heures.

[0083] Avantageusement, le procédé selon l'invention peut comporter deux étapes de broyages successives, réalisées sur deux dispositifs de broyage différents.

[0084] L'étape de broyage est conduite généralement à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant en phase liquide. Avantageusement, l'étape de broyage est

conduite à une température inférieure à la température de fusion du matériau soufré. L'étape de broyage est conduite de façon préférée à une température inférieure à 300°C, de façon plus préférée à une température inférieure à 200°C, de façon encore plus préférée à une température inférieure ou égale à 110 °C.

[0085] En outre, contrairement à des procédés de l'art antérieur, l'étape de broyage est conduite de préférence à une température supérieure à 0°C. De façon plus préférée, elle est conduite à une température supérieure à 10°C.

[0086] Ainsi, l'étape de broyage est conduite à une température comprise entre 1°C et 300°C, de préférence entre 5°C et 200°C et de façon plus préférée entre 5°C et 110°C. Lorsque l'expression « compris entre » est utilisée, il faut comprendre que les bornes sont incluses. L'étape de broyage générera probablement un échauffement du mélange causé par la friction engendrée par l'étape de broyage. Ainsi un auto-chauffement est accepté jusqu'à la température désirée puis le procédé peut comprendre une étape de refroidissement du mélange, notamment pour rester à une température inférieure à la température d'ébullition du solvant en phase liquide utilisé.

[0087] Suite au broyage et à l'obtention d'une dispersion solide-liquide, de préférence homogène, il est nécessaire de déterminer lors d'une étape 265, si le solvant en phase liquide utilisé lors du broyage peut être intégré à un accumulateur. Si tel est le cas et par exemple qu'un sel électrolyte a été ajouté lors d'une étape 220 alors, il y a obtention 290 d'un catholite.

[0088] Dans le cas contraire, l'étape de broyage peut être suivie par une étape d'évaporation du solvant en phase liquide. Cette étape 270 d'évaporation est notamment nécessaire lorsque le solvant utilisé lors du broyage n'est pas un solvant apte à solubiliser des électrolytes ou plus spécifiquement s'il n'est pas adapté à la formulation d'un catholite.

[0089] Dans le cas d'une évaporation du solvant, le procédé selon l'invention comporte également une étape 280 d'ajout d'un électrolyte, par exemple d'un électrolyte liquide. De façon préférée, il y a saturation de la matière active par l'électrolyte.

[0090] Si cela est nécessaire, l'étape de broyage peut être suivie par une étape de mélange de la dispersion solide-liquide avec des additifs, pouvant être d'autres composants de l'électrode, de préférence par voie liquide.

Obtention d'une formulation

[0091] Comme cela est présenté à la figure 1, le procédé selon l'invention comporte une étape 260 d'obtention d'une formulation sous la forme d'une dispersion solide-liquide générée lors de

l'étape de broyage. En outre, cette formulation comporte le composite Soufre-Carbone sous forme de particules de moins de 50 µm de diamètre médian D50 et avantageusement moins de 10 % en nombre des particules de la dispersion sont des particules de soufre à l'état élémentaire.

[0092] La formulation sous forme d'une dispersion solide-liquide telle que définie selon l'invention permet d'augmenter la capacité spécifique de l'électrode, et d'augmenter la capacité de charge et décharge de l'électrode. La formulation selon l'invention peut ainsi assurer un transfert d'électricité efficace depuis le collecteur de courant de l'électrode et offrir les interfaces actives aux réactions électrochimiques lors du fonctionnement de la batterie.

[0093] **Selon un autre aspect,** l'invention porte sur **une formulation sous forme d'une dispersion solide-liquide pour la fabrication d'une électrode**, comprenant un solvant en phase liquide et un composite Soufre-Carbone sous la forme d'une dispersion solide-liquide.

[0094] En outre, moins de 10 % en nombre des particules de la dispersion sont des particules de soufre à l'état élémentaire, par exemple moins de 5 % en nombre, de façon préférée moins de 1 % et de façon encore plus préférée moins de 0,5 %. Les particules de soufre à l'état élémentaire dans la dispersion peuvent par exemple être dénombrées par microscopie électronique à balayage.

[0095] Les particules de soufre à l'état élémentaire n'absorbent pas les rayonnements électroniques par rapport aux particules de composite Soufre-Carbone comportant des nanocharges carbonées. Donc, sur l'image générée par microscopie électronique à balayage, les particules de soufre à l'état élémentaire seront représentées comme des particules blanches ou claires, notamment en mode d'imagerie par électrons rétrodiffusés. A l'inverse, les particules de composite Soufre-Carbone seront représentées comme des particules grises ou noires. Ainsi, les particules claires peuvent être dénombrées et comparées à la quantité totale de particules.

[0096] De façon préférée, la dispersion solide-liquide présente un taux de solide inférieur à 90 % en poids, de façon plus préférée inférieur à 80 %, de façon encore plus préférée entre 30% et 60 % en poids.

[0097] De façon préférée, la formulation présente une viscosité supérieure à 100 mPa.s-1. La viscosité est plus particulièrement une viscosité Brookfield et peut être mesurée à l'aide d'un viscosimètre rotatif lors d'une ou de plusieurs mesures à 10 rpm à 25°C selon la norme NF EN ISO 2555.

[0098] De façon préférée, le solvant en phase liquide est sélectionné parmi : de l'eau, une amide, un ester de carbonates, un éther, une sulfone, un composé fluoré, du toluène, du

diméthylsulfoxyde et leurs mélanges en toutes proportions. Comme cela a été mentionné, la création dès l'étape de broyage d'interfaces favorables peut permettre d'améliorer les performances de la formulation et plus particulièrement de la matière active utilisable pour la fabrication d'électrodes. En outre, le solvant en phase liquide comporte au moins un composé présentant un point d'ébullition inférieur à 300°C.

[0099] De façon préférée, la formulation comporte en outre un électrolyte solide de préférence un électrolyte solide de type céramique.

[00100] La dispersion solide-liquide peut comporter des particules, immergées dans un liquide, présentant un diamètre médian D50 généralement inférieur à 50 µm, par exemple compris entre 1 et 50 µm, de préférence entre 10 et 50 µm, de manière préférée entre 10 et 20 µm.

[00101] Avantageusement, le composite Soufre-Carbone a été obtenu par voie fondue, de préférence avec une énergie mécanique comprise entre 0,05 kWh et 1 kWh par kg de composite Soufre-Carbone. Par exemple, le composite Soufre-Carbone peut être obtenu par une fusion d'un matériau soufré et un malaxage du matériau soufré fondu et des nanocharges carbonées. De façon préférée, le composite Soufre-Carbone comporte un matériau soufré, et de 0,01 à 50% en poids, de préférence de 1 à 30% en poids, et de manière plus préférée de 5 à 25% en poids de nanocharges carbonées dispersées dans le matériau soufré.

[00102] Ainsi, la présente invention fournit une formulation comportant des particules présentant une meilleure association d'un matériau donneur de soufre, avec des particules de nanocharges carbonées pour faciliter l'accès du soufre aux réactions électrochimiques. En outre, l'électrode incorporant la formulation selon l'invention et plus particulièrement la matière active selon l'invention procure un bon maintien du fonctionnement de la batterie au cours du temps. La formulation selon l'invention se présente avantageusement sous forme d'une dispersion solide-liquide comprenant des particules de composite Soufre-Carbone présentant une taille moyenne inférieure à 150 µm, de préférence inférieure à 100 µm, un diamètre médian d_{50} compris entre 1 et 50 µm, de préférence entre 10 et 50 µm, plus préférentiellement entre 20 et 50 µm, et un diamètre médian d_{90} inférieur à 100 µm. La distribution dimensionnelle des particules est évaluée par la méthode de la diffraction laser.

[00103] La formulation selon l'invention présente l'avantage de pouvoir être utilisée sous la forme d'une pate pouvant être directement appliquée sur une surface de façon à former une électrode, en particulier une cathode. Néanmoins, la formulation selon l'invention peut aussi

être utilisée sous forme de poudre tout en conservant les avantages associés à la faible oxydation du soufre et au faible taux de particules de soufre élémentaire.

[00104] Ainsi, **selon un autre aspect**, l'invention porte sur un **procédé de fabrication d'une matière active sous forme de poudre** comportant une étape de séchage de la formulation selon l'invention de façon à générer une matière active sous la forme d'une poudre. La matière active, obtenue à partir de la dispersion solide-liquide, présente alors avantageusement un taux d'humidité inférieur à 100 ppm.

[00105] Cette étape de séchage peut par exemple être réalisée via une étape d'atomisation. Cette poudre de matière active présente des avantages communs avec la formulation à savoir des performances améliorées grâce à un faible taux de soufre à l'état élémentaire et/ou une faible oxydation. Cette poudre peut ensuite être formulée avec des additifs classiques et utilisée en voie sèche.

[00106] La matière active sous forme de poudre selon l'invention comprend des particules présentant un mélange intime de nanocharges carbonées dispersées dans la masse du matériau soufré et cela de façon homogène. La matière active présente avantageusement une masse volumique supérieure à 1,6 g/cm^3, déterminée selon la norme NF EN ISO 1183-1.

[00107] Elle présente aussi avantageusement une porosité inférieure à 20 %, qui peut être déterminée à partir de la différence entre la masse volumique théorique et la masse volumique mesurée. La matière active selon l'invention, de préférence sous forme de poudre telle que caractérisée précédemment, et présentant avantageusement une porosité inférieure à 20 % et/ou une masse volumique supérieure à 1,6 g/cm^3, peut être utilisée pour préparer une électrode, en particulier une cathode, de batterie Li/S. La matière active représente en général de l'ordre de 20 à 95 % en poids, de préférence de 35 à 80 % en poids par rapport à la formulation complète de l'électrode.

[00108] La matière active sous forme de poudre selon l'invention présente une densité plus forte que les densités observées avec les méthodes de l'art antérieur. Ainsi, de façon préférée, la matière active sous forme de poudre selon l'invention présente avantageusement une masse volumique supérieure à 1 g/cm^3, de préférence supérieure à 1,1 g/cm^3, déterminée suite à une compression d'un centimètre cube de poudre à une pression de 100 MPa

[00109] En outre, l'enthalpie de fusion du matériau soufré dans le composite Soufre-Carbone formant la matière active selon l'invention est plus faible que l'enthalpie de fusion du matériau soufré retrouvé dans des formulations ou matières actives formées selon des méthodes de l'art antérieur. Ainsi, de façon préférée, le matériau soufré du composite Soufre-carbone présente

une enthalpie de fusion, telle que mesurée par calorimétrie différentielle à balayage entre 80°C et 130°C (e.g. 5°C/min sous flux d'azote), au moins 10 % inférieure à l'enthalpie de fusion du matériau soufré utilisé pour la formation du composite Soufre-Carbone, de façon plus préférée au moins 15 % inférieure et de façon plus préférée au moins 20 % inférieure. On ne sortirait pas du cadre de l'invention, dans le cas où le composite Soufre-Carbone ne comporte pas d'enthalpie de fusion du matériau soufré entre 80°C et 130°C, c'est-à-dire le cas où il est amorphe.

[00110] Avantageusement, le matériau soufré du composite Soufre-carbone présente une enthalpie de fusion, telle que mesurée par calorimétrie différentielle à balayage entre 80°C et 130°C (e.g. 5°C/min sous flux d'azote), inférieure à 60 $J.g^{-1}$, de façon préférée inférieure à 55 $J.g^{-1}$ et de façon plus préférée inférieure à 50 $J.g^{-1}$.

Procédé de préparation du composite :

[00111] Le composite Soufre-Carbone peut être avantageusement obtenu selon un procédé en voie fondue. Un procédé de préparation d'un composite Soufre-Carbone particulièrement avantageux dans le cadre de l'invention est décrit dans le document WO2016/102865.

[00112] Pour une formation optimale du composite Soufre-Carbone, les nanocharges carbonées tels que des NTC, sont mélangées avec le matériau soufré, en particulier avec du soufre, en voie fondue. Pour cela, il est généralement nécessaire d'ajouter une énergie mécanique intense pour réaliser ce mélange, pouvant être comprise entre 0,05 kWh/kg et 1 kWh/ kg de matière active, de préférence entre 0,2 et 0,5 kWh/kg de matière active. La matière active comportant en particulier des nanocharges carbonées et un matériau soufré. Les nanocharges carbonées sont ainsi dispersées de façon homogène dans toute la masse des particules, et ne se trouvent pas uniquement à la surface des particules soufrées comme décrit dans le document FR 2 948 233.

[00113] Avantageusement, le composite Soufre-Carbone est obtenu par un procédé de fabrication comportant une étape de la fusion du matériau soufré et de malaxage du matériau soufré fondu et des nanocharges carbonées. Cette étape de fusion et de malaxage peut être avantageusement mise en œuvre par un dispositif de compoundage. Ainsi, comme présenté en figure 2, le procédé selon l'invention peut comporter des étapes préalables de formation du composite Soufre-Carbone, lesdites étapes de formation du composite Soufre Carbone comportant :

- l'introduction 110 dans un dispositif de compoundage d'au moins un matériau soufré, et de nanocharges carbonées,
- la mise en œuvre d'une étape 130 de compoundage de façon à permettre la fusion du matériau soufré, et
- le malaxage 140 du matériau soufre fondu et des nanocharges carbonées.

[00114] Pour ce faire, on utilise préférentiellement un dispositif de compoundage, c'est-à-dire un appareillage classiquement utilisé dans l'industrie des matières plastiques pour le mélange à l'état fondu de polymères thermoplastiques et d'additifs en vue de produire des composites. La matière active selon l'invention peut ainsi être préparée selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

(a) l'introduction dans un dispositif de compoundage, d'au moins un matériau soufré, et de nanocharges carbonées,
(b) la fusion du matériau soufré ;
(c) le malaxage du matériau soufré fondu et des nanocharges carbonées ;
(d) la récupération du mélange obtenu sous une forme physique solide agglomérée ;

[00115] Dans un appareillage de compoundage, le matériau soufré et les nanocharges carbonées sont mélangés à l'aide d'un dispositif à fort cisaillement, par exemple une extrudeuse à double vis co-rotatives ou un co-malaxeur. La matière fondue sort généralement de l'appareillage sous une forme physique solide agglomérée, par exemple sous forme de granulés, ou sous forme de joncs qui, après refroidissement, sont découpés en granulés.

[00116] Des exemples de co-malaxeurs utilisables sont les co-malaxeurs BUSS® MDK 46 et ceux de la série BUSS® MKS ou MX, commercialisés par la société BUSS AG, qui sont tous constitués d'un arbre à vis pourvu d'ailettes, disposé dans un fourreau chauffant éventuellement constitué de plusieurs parties et dont la paroi interne est pourvue de dents de malaxage adaptées à coopérer avec les ailettes pour produire un cisaillement de la matière malaxée. L'arbre est entraîné en rotation, et pourvu d'un mouvement d'oscillation dans la direction axiale, par un moteur. Ces co-malaxeurs peuvent être équipés d'un système de fabrication de granulés, adaptés par exemple à leur orifice de sortie, qui peut être constitué d'une vis d'extrusion ou d'une pompe.

[00117] Les co-malaxeurs utilisables ont de préférence un rapport de vis L/D allant de 7 à 22, par exemple de 10 à 20, tandis que les extrudeuses co-rotatives ont avantageusement un rapport L/D allant de 15 à 56, par exemple de 20 à 50.

[00118] L'étape de compoundage est mise en œuvre à une température supérieure à la température de fusion du matériau soufré. Dans le cas du soufre, la température de

compoundage peut aller de 120°C à 150°C. Dans le cas d'autres types de matériau soufré, la température de compoundage est fonction du matériau spécifiquement utilisé dont la température de fusion est généralement mentionnée par le fournisseur du matériau. Le temps de séjour sera également adapté à la nature du matériau soufré.

[00119] Ce procédé permet de disperser de façon efficace et homogène une quantité importante de nanocharges carbonées dans le matériau soufré, malgré la différence de densité entre les constituants de la matière active.

[00120] Des exemples de co-malaxeurs utilisables selon l'invention sont les co-malaxeurs BUSS ' MDK 46 et ceux de la série BUSS ' MKS ou MX, commercialises par la société BUSS AG, qui sont tous constitues d'un arbre a vis pourvu d'ailettes, dispose dans un fourreau chauffant éventuellement constitue de plusieurs parties et dont la paroi interne est pourvue de dents de malaxage adaptées à coopérer avec les ailettes pour produire un cisaillement de la matière malaxée. L'arbre est entrainé en rotation, et pourvu d'un mouvement d'oscillation dans la direction axiale, par un moteur. Ces co-malaxeurs peuvent être équipés d'un système de fabrication de granules, adaptes par exemple à leur orifice de sortie, qui peut être constitue d'une vis d'extrusion ou d'une pompe. Les co-malaxeurs utilisables selon l'invention ont de préférence un rapport de vis L/D allant de 7 à 22, par exemple de 10 à 20, tandis que les extrudeuses co-rotatives ont avantageusement un rapport L/D allant de 15 à 56, par exemple de 20 à 50.

[00121] Pour atteindre une dispersion optimale des nanocharges carbonées dans le matériau soufré dans le dispositif de compoundage, il est nécessaire d'appliquer une énergie mécanique importante, qui est de préférence supérieure à 0,05 kWh/kg de matière.

[00122] L'étape de compoundage est mise en œuvre à une température supérieure à la température de fusion du matériau soufre. Dans le cas du soufre élémentaire, la température de compoundage peut aller de 120°C à 150°C. Dans le cas d'autres types de matériau soufre, la température de compoundage est fonction du matériau spécifiquement utilisé dont la température de fusion est généralement mentionnée par le fournisseur du matériau. Le temps de séjour sera également adapté à la nature du matériau soufré.

Le matériau Soufré

[00123] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le matériau soufré comprend au moins du soufre natif, le matériau soufré étant du soufre natif seul, ou en mélange avec au moins un autre matériau soufré.

[00124] Le matériau soufré peut être du soufre natif, un composé ou polymère organique soufré, ou un composé inorganique soufré, ou un mélange de ceux-ci en toutes proportions.

[00125] Différentes sources de soufre natif sont disponibles commercialement. La granulométrie de la poudre de soufre peut varier dans de larges mesures. Le soufre peut être utilisé tel quel, ou le soufre peut être au préalable purifié selon différentes techniques telles que raffinage, sublimation, ou précipitation. Le soufre, ou plus généralement le matériau soufré, peut être également soumis à une étape préalable de broyage et/ou tamisage afin de réduire la taille des particules et resserrer leur distribution.

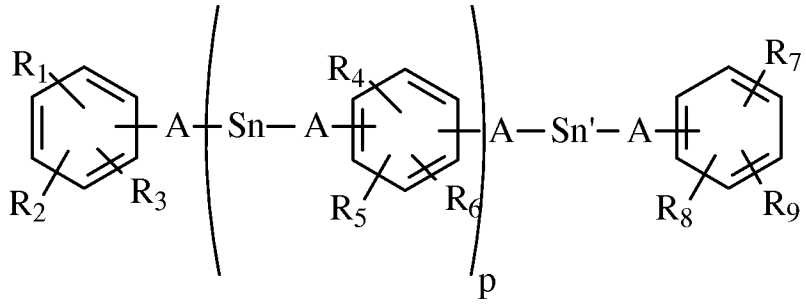
[00126] Les composés inorganiques soufrés utilisables comme matériaux soufrés sont par exemple des polysulfures anioniques de métal alcalin, de préférence les polysulfures de lithium représentés par la formule Li_2S_n (avec n ≥1).

[00127] Les composés ou polymères organiques soufrés utilisables comme matériaux soufrés peuvent être choisis parmi les polysulfures organiques, les polythiolates organiques incluant par exemple des groupes fonctionnels tels que dithioacétal, dithiocétal ou trithio-orthocarbonate, les polysulfures aromatiques, les polyéther-polysulfures, les sels d'acides polysulfures, les thiosulfonates [-$S(O)_2$-S-], les thiosulfinates [-S(O)-S-], les thiocarboxylates [-C(O)-S-], les dithiocarboxylates [-RC(S)-S-], les thiophosphates, les thiophosphonates, les thiocarbonates, les polysulfures organométalliques, ou leurs mélanges.

[00128] Des exemples de tels composés organo soufrés sont notamment décrits dans le document WO 2013/155038.

[00129] Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le matériau soufré est un polysulfure aromatique.

[00130] Les polysulfures aromatiques répondent à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- R_1 à R_9 représentent de façon identique ou différente, un atome d'hydrogène, un radical -OH ou $-O^-M^+$, ou une chaîne carbonée saturée ou insaturée comportant de 1 à 20 atomes de carbone, ou un groupe $–OR_{10}$, avec R_{10} pouvant être un radical alkyle, arylalkyle, acyle, carboalkoxy, éther alkyle, silyle, silyle alkyles, comportant de 1 à 20 atomes de carbone.

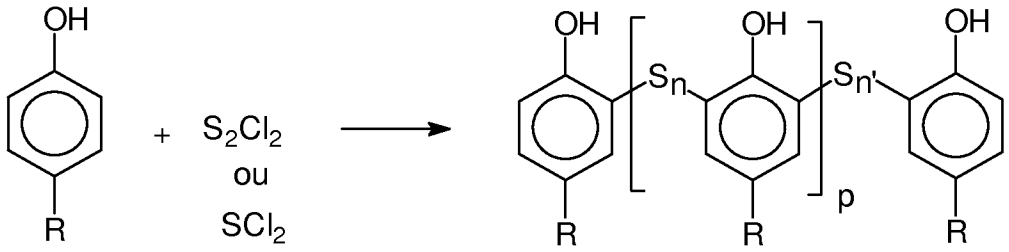
- M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux
- n et n' sont deux entiers, identiques ou différents, chacun étant supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 8,
- p est un entier compris entre 0 et 50,
- et A est un atome d'azote, une liaison simple, ou une chaîne carbonée saturée ou insaturée de 1 à 20 atomes de carbone.

De préférence, dans la formule (I) :

- R_1, R_4 et R_7 sont des radicaux O^-M^+ ,
- R_2, R_5 et R_8 sont des atomes d'hydrogène,
- R_3, R_6 et R_9 sont des chaînes carbonées saturées ou insaturées comportant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 5 atomes de carbone,
- la valeur moyenne de n et de n' est d'environ 2,
- la valeur moyenne de p est comprise entre 1 et 10, de préférence entre 3 et 8. (Ces valeurs moyennes sont calculées par l'homme du métier à partir de données RMN du proton et par dosage pondéral du soufre).
- A est une liaison simple reliant les atomes de soufre aux cycles aromatiques.

[00131] De tels polysulfures de poly(alkyl phénol) de formule (I) sont connus et peuvent être préparés par exemple en deux étapes :

1) réaction du monochlorure ou du dichlorure de soufre sur un alkyl phénol, à une température comprise entre 100 et 200 °C, selon la réaction suivante :



(II)

Les composés de formule (II) sont notamment commercialisés par la Société ARKEMA sous la dénomination VULTAC®.

2) réaction du composé (II) avec un dérivé métallique contenant le métal M, tel que par exemple un oxyde, un hydroxyde, un alcoolate ou un dialkylamide de ce métal pour obtenir des radicaux O^-M^+.

[00132] Selon une variante davantage préférée, R est un radical tertio-butyle ou tertio-pentyle.

[00133] Selon une autre variante préférée de l'invention, on utilise un mélange de composés de formule (I) dans laquelle 2 des radicaux R présents sur chaque unité aromatique sont des chaînes carbonées comprenant au moins un carbone tertiaire par lequel R est relié au noyau aromatique.

[00134] Le matériau soufré utilisé pour former le composite Soufre-Carbone selon l'invention peut présenter différentes valeurs d'enthalpie de fusion. Cette enthalpie de fusion (ΔH_{fus}) peut de préférence être comprise entre 70 et 100 $J.g^{-1}$. En effet, le matériau soufré, par exemple à l'état élémentaire ou sous la forme de polysulfure aromatique, peut être caractérisé par une enthalpie de fusion mesurée lors d'une transition de phase (fusion) par Calorimétrie différentielle à balayage entre 80°C et 130°C (DSC – « Differential scanning calorimetry » en terminologie anglo-saxonne). Suite à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, et notamment l'incorporation des nanocharges carbonées en voie fondue, il y a diminution de la valeur d'enthalpie (ΔH_{fus}) du composite par rapport à la valeur d'enthalpie du matériau soufré d'origine.

<u>Les nanocharges carbonées</u>

[00135] Selon l'invention, les nanocharges carbonées peuvent être des nanotubes de carbone, des nanofibres de carbone, du graphène, ou un mélange de ceux-ci en toutes proportions. De préférence, les nanocharges carbonées sont des nanotubes de carbone (NTC), seuls ou mélangés avec au moins une autre nanocharge carbonée. En effet, à la différence du noir de carbone, les additifs de type NTC présentent l'avantage de conférer également un effet adsorbant bénéfique pour la matière active en limitant sa dissolution dans l'électrolyte et favorisant ainsi une meilleure cyclabilité.

[00136] Les NTC entrant dans la composition de la matière active peuvent être du type monoparoi, à double paroi ou à parois multiples, de préférence à parois multiples (MWNT).

[00137] Les nanotubes de carbone mis en œuvre selon l'invention ont habituellement un diamètre moyen allant de 0,1 à 200 nm, de préférence de 0,1 à 100 nm, plus préférentiellement de 0,4 à 50 nm et, mieux, de 1 à 30 nm, voire de 10 à 15 nm, et avantageusement une longueur de plus de 0,1 µm et avantageusement de 0,1 à 20 µm, de préférence de 0,1 à 10 µm, par exemple d'environ 6 µm. Leur rapport longueur/diamètre est avantageusement supérieur à 10 et le plus souvent supérieur à 100. Leur surface spécifique est par exemple comprise entre 100 et 300 m^2/g, avantageusement entre 200 et 300 m^2/g, et leur densité apparente peut notamment être comprise entre 0,01 et 0,5 g/cm^3 et plus préférentiellement entre 0,07 et 0,2 g/cm^3. Les

MWNT peuvent par exemple comprendre de 5 à 15 feuillets et plus préférentiellement de 7 à 10 feuillets.

[00138] Les nanotubes de carbone sont notamment obtenus par dépôt chimique en phase vapeur, par exemple selon le procédé décrit dans le document WO06/082325. De préférence, ils sont obtenus à partir de matière première renouvelable, en particulier d'origine végétale, comme décrit dans la demande de brevet EP1980530.

[00139] Ces nanotubes peuvent ou non être traités.

[00140] Un exemple de nanotubes de carbone bruts est notamment la dénomination commerciale Graphistrength® C100 de la société Arkema.

[00141] Ces nanotubes peuvent être purifiés et/ou traités (par exemple oxydés) et/ou broyés et/ou fonctionnalisés.

[00142] Le broyage des nanotubes peut être notamment effectué à froid ou à chaud et être réalisé selon les techniques connues mises en œuvre dans des appareils tels que broyeurs à boulets, à marteaux, à meules, à couteaux, à jet de gaz ou tout autre système de broyage susceptible de réduire la taille du réseau enchevêtré de nanotubes. On préfère que cette étape de broyage soit pratiquée selon une technique de broyage par jet de gaz et en particulier dans un broyeur à jet d'air.

[00143] La purification des nanotubes bruts ou broyés peut être réalisée par lavage à l'aide d'une solution d'acide sulfurique, de manière à les débarrasser d'éventuelles impuretés minérales et métalliques résiduelles, comme par exemple le Fer provenant de leur procédé de préparation. Le rapport pondéral des nanotubes à l'acide sulfurique peut notamment être compris entre 1 :2 et 1 :3. L'opération de purification peut par ailleurs être effectuée à une température allant de 90 à 120°C, par exemple pendant une durée de 5 à 10 heures. Cette opération peut avantageusement être suivie d'étapes de rinçage à l'eau et de séchage des nanotubes purifiés. Les nanotubes peuvent en variante être purifiés par traitement thermique à haute température, typiquement supérieur à 1000°C.

[00144] L'oxydation des nanotubes est avantageusement réalisée en mettant ceux-ci en contact avec une solution d'hypochlorite de sodium renfermant de 0,5 à 15% en poids de NaOCl et de préférence de 1 à 10% en poids de NaOCl, par exemple dans un rapport pondéral des nanotubes à l'hypochlorite de sodium allant de 1:0,1 à 1:1. L'oxydation est avantageusement réalisée à une température inférieure à 60°C et de préférence à température ambiante, pendant une durée allant de quelques minutes à 24 heures. Cette opération d'oxydation peut avantageusement être suivie d'étapes de filtration et/ou centrifugation, lavage et séchage des nanotubes oxydés.

[00145] La fonctionnalisation des nanotubes peut être réalisée par greffage de motifs réactifs tels que des monomères vinyliques à la surface des nanotubes.

[00146] On utilise de préférence dans la présente invention des nanotubes de carbone bruts éventuellement broyés, c'est-à-dire des nanotubes qui ne sont ni oxydés ni purifiés ni fonctionnalisés et n'ont subi aucun autre traitement chimique et/ou thermique.

[00147] Les nanofibres de carbone utilisables comme nanocharges carbonées dans la présente invention sont, comme les nanotubes de carbone, des nanofilaments produits par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD) à partir d'une source carbonée qui est décomposée sur un catalyseur comportant un métal de transition (Fe, Ni, Co, Cu), en présence d'hydrogène, à des températures de 500 à 1200°C. Toutefois, ces deux charges carbonées se différencient par leur structure, car les nanofibres de carbone se composent de zones graphitiques plus ou moins organisées (ou empilements turbostratiques) dont les plans sont inclinés à des angles variables par rapport à l'axe de la fibre. Ces empilements peuvent prendre la forme de plaquettes, d'arêtes de poisson ou de coupelles empilées pour former des structures ayant un diamètre allant généralement de 100 nm à 500 nm voire plus.

[00148] Des exemples de nanofibres de carbone utilisables ont en particulier un diamètre de 100 à 200 nm, par exemple d'environ 150 nm, et avantageusement une longueur de 100 à 200 µm. On peut utiliser par exemple les nanofibres VGCF® de SHOWA DENKO.

[00149] Par graphène, on désigne un feuillet de graphite plan, isolé et individualisé, mais aussi, par extension, un assemblage comprenant entre un et quelques dizaines de feuillets et présentant une structure plane ou plus ou moins ondulée. Cette définition englobe donc les FLG (Few Layer Graphene ou graphène faiblement empilé), les NGP (Nanosized Graphene Plates ou plaques de graphène de dimension nanométrique), les CNS (Carbon NanoSheets ou nano-feuilles de graphène), les GNR (Graphene NanoRibbons ou nano-rubans de graphène). Elle exclut en revanche les nanotubes et nanofibres de carbone, qui sont respectivement constitués de l'enroulement d'un ou plusieurs feuillets de graphène de manière coaxiale et de l'empilement turbostratique de ces feuillets. On préfère par ailleurs que le graphène utilisé selon l'invention ne soit pas soumis à une étape supplémentaire d'oxydation chimique ou de fonctionnalisation.

[00150] Le graphène utilisé selon l'invention est obtenu par dépôt chimique en phase vapeur ou CVD, de préférence selon un procédé utilisant un catalyseur pulvérulent à base d'un oxyde mixte. Il se présente, de façon caractéristique, sous forme de particules d'une épaisseur de moins de 50 nm, de préférence de moins de 15 nm, plus préférentiellement de moins de 5 nm et de dimensions latérales inférieures au micron, de préférence de 10 nm à moins de 1000 nm, plus préférentiellement de 50 à 600 nm, voire de 100 à 400 nm. Chacune de ces particules renferme en général de 1 à 50 feuillets, de préférence de 1 à 20 feuillets et plus préférentiellement de 1 à 10 feuillets, voire de 1 à 5 feuillets qui sont susceptibles d'être

désolidarisés les uns des autres sous la forme de feuillets indépendants, par exemple lors d'un traitement par ultrasons.

Les additifs pour la formation du composite Soufre-Carbone

[00151] Selon un mode de réalisation de l'invention, le composite Soufre-Carbone comprend en outre au moins un additif choisi parmi un modificateur de rhéologie, un liant, un conducteur ionique, un conducteur électrique carboné, un élément donneur d'électrons ou leur association. Tout comme les nanocharges carbonées, le/les additifs sont incorporés 120 par voie fondue.

[00152] Selon un mode de réalisation de l'invention, le composite Soufre-Carbone comprend en outre au moins un additif choisi parmi un modificateur de rhéologie, un liant, un conducteur ionique, un conducteur électrique carboné, un élément donneur d'électrons ou leur association. Ces additifs sont avantageusement introduits durant l'étape de compoundage, de façon à obtenir un composite Soufre-Carbone homogène. Ainsi, de façon préférée, un modificateur de rhéologie est ajouté au dispositif de compoundage, de préférence avant la mise en œuvre de l'étape de compoundage.

[00153] En particulier, il est possible d'ajouter, pendant le mélange, durant l'étape de compoundage, un additif modificateur de la rhéologie du soufre à l'état fondu, afin de réduire l'auto-échauffement du mélange dans le dispositif de compoundage. De tels additifs ayant un effet fluidifiant sur le soufre liquide sont décrits dans la demande WO 2013/178930. On peut citer à titre d'exemples le sulfure de diméthyle, le sulfure de diéthyle, le sulfure de dipropyle, le sulfure de dibutyle, le disulfure de diméthyle, le disulfure de diéthyle, le disulfure de dipropyle, le disulfure de dibutyle, leurs homologues trisulfures, leurs homologues tétrasulfures, leurs homologues pentasulfures, leurs homologues hexasulfures, seuls ou en mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

[00154] La quantité d'additif modificateur de rhéologie est généralement comprise entre 0,01% à 5% en poids, de préférence de 0,1% à 3% en poids par rapport au poids total du composite Carbone-Soufre.

[00155] Le composite Soufre-Carbone peut comprendre un liant, notamment un liant polymère. Ainsi, il est également possible d'ajouter pendant la formation du composite Soufre-Carbone un liant polymère tel que défini précédemment. En effet, il a été déjà discuté l'introduction d'un liant polymère lors de la préparation de la dispersion liquide-solide. Néanmoins de tels additifs peuvent également être avantageusement ajoutés lors de la préparation du composite Soufre-Carbone.

[00156] Le composite Soufre-Carbone peut comprendre un conducteur ionique, tel que défini précédemment, ayant une interaction favorable à la surface du matériau soufré afin d'augmenter la conductivité ionique de la dudit composite.

[00157] Le composite Carbone-Soufre peut comprendre un conducteur électrique et/ou un élément donneur d'électrons pour améliorer les échanges électroniques et réguler la longueur des polysulfures au cours de la charge, ce qui optimise les cycles de charge/décharge de la batterie. Ces composés peuvent généralement être ajoutés dans des proportions pouvant aller de 1 à 10% en poids par rapport au poids de matériau soufré.

[00158] **Selon un autre aspect,** l'invention porte sur l'**utilisation de la formulation selon l'invention pour la fabrication d'une électrode, en particulier d'une cathode**.

[00159] Pour cela, la formulation, sous forme de mélange particulaire, peut être déposée sur le collecteur de courant.

[00160] La dispersion solide-liquide, ou mélange particulaire, peut être appliqué au collecteur de courant sous la forme d'une suspension dans un solvant (par exemple de l'eau ou un solvant organique). Le solvant peut ensuite être éliminé, par exemple par séchage, et la structure résultante calée pour former une structure composite, qui peut être découpée dans la forme souhaitée pour former une cathode.

[00161] Ainsi, la cathode de la présente invention comprend un composite Soufre-Carbone comprenant un matériau soufré. Le matériau soufré, ou matériau de soufre électroactif, peut former de 70 à 90% en poids du poids total du composite Soufre-Carbone. Par exemple, le matériau soufré peut former de 80 à 85% en poids du poids total du composite Soufre-Carbone. Le matériau soufré peut comprendre du soufre élémentaire, des composés organiques à base de soufre, des composés inorganiques sulfurés et des polymères contenant du soufre. D'autres exemples comprennent les polysulfures anioniques de métaux alcalins, de préférence les polysulfures de lithium représentés par la formule LI ~ S. (avec n & 1). Dans un mode de réalisation préféré, du soufre élémentaire est utilisé. Le matériau de soufre électroactif peut former de 50 à 80% en poids du poids total de la cathode, par exemple de 60 à 70% en poids du poids total de la cathode. La cathode peut comprendre 70 à 95% en poids de particules composites Soufre-Carbone, par exemple 75 à 90% en poids de particules composites Soufre-Carbone.

[00162] La cathode peut en outre comprendre un liant pour lier ensemble les particules composites Soufre-Carbone et le noir de carbone pour former la composition cathodique déposée sur le collecteur de courant. La cathode peut comprendre de 2 à 10% en poids de liant sur la base du poids total du liant, des particules composites Soufre-Carbone et des particules conductrices de charge de carbone. Le liant polymère peut être choisi parmi les liants polymères décrit plus haut.

[00163] Dans un mode de réalisation préféré, le liant est la gélatine, une cellulose (par exemple la carboxyméthylcellulose) ou un caoutchouc, par exemple un caoutchouc styrène-butadiène. Dans un mode de réalisation plus préféré, le liant comprend du PEO et au moins l'un parmi la gélatine, une cellulose (par exemple la carboxyméthylcellulose) et un caoutchouc (par exemple le caoutchouc styrène-butadiène).

[00164] Dans un mode de réalisation, la cathode comprend 1 à 5% en poids de PEO et 1 à 5% en poids d'un liant choisi parmi la gélatine, une cellulose (par exemple la carboxyméthylcellulose) et / ou un caoutchouc (par exemple le caoutchouc styrène-butadiène). De tels liants peuvent améliorer la durée de vie de la cellule. L'utilisation de tels liants peut également permettre de réduire la quantité totale de liant, par ex. à des niveaux de 10% en poids du poids total de la cathode ou moins.

[00165] La cathode décrite ici peut être utilisée dans une cellule au lithium-soufre.

[00166] Selon un **autre aspect,** la présente invention fournit un accumulateur lithium/soufre, ou **pile au lithium-soufre,** comprenant une cathode telle que décrite ci-dessus.

[00167] L'accumulateur lithium/soufre peut également comprendre une anode comprenant un alliage de lithium métallique ou de lithium métallique et un électrolyte.

[00168] L'électrolyte peut être un électrolyte solide ou bien comprendre au moins un sel de lithium et au moins un solvant organique.

[00169] Facultativement, un séparateur peut être positionné entre la cathode et l'anode. Par exemple, lors de l'assemblage de la cellule, un séparateur peut être placé dans la cathode et une anode de lithium placée sur le séparateur. L'électrolyte peut alors être introduit dans la cellule assemblée pour mouiller la cathode et le séparateur. En variante, l'électrolyte peut être appliqué sur le séparateur, par exemple, par enduction ou pulvérisation avant que l'anode en lithium ne soit placée sur le séparateur. Le séparateur se compose généralement d'une membrane poreuse de polyoléfines (polyéthylène, polypropylène). Cet élément n'est utilisé qu'en combinaison d'un électrolyte liquide, les électrolytes polymères ou gélifiés assurant déjà par eux-mêmes la séparation physique des électrodes. Lorsqu'un séparateur est présent dans la cellule de la présente invention, le séparateur peut comprendre n'importe quel substrat ou membrane poreux approprié qui permet aux ions de se déplacer entre les électrodes de la cellule. Le séparateur doit être positionné entre les électrodes pour empêcher le contact direct entre les électrodes. La porosité du substrat doit être d'au moins 30%, de préférence d'au moins 50%, par exemple supérieure à 60%. Des séparateurs appropriés comprennent un treillis formé d'un matériau polymère. Les polymères appropriés comprennent le polypropylène, le nylon et

le polyéthylène. Le polypropylène non tissé est particulièrement préféré. Il est possible d'utiliser un séparateur multicouche. Le séparateur peut comprendre des charges carbonées. Le séparateur peut être du Li-Nafion.

[00170] Comme discuté ci-dessus, la cellule comprend un électrolyte. L'électrolyte est présent ou disposé entre les électrodes, ce qui permet de transférer la charge entre l'anode et la cathode. De préférence, l'électrolyte mouille les pores de la cathode ainsi que, par exemple, les pores du séparateur. Les solvants organiques utilisables dans l'électrolyte sont ceux décrits plus haut comme solvants liquides électrolytes.

Les exemples ci-après illustrent l'invention mais n'ont aucun caractère limitatif.

[Exemples]

Exemple 1 : Matière active réalisée sur Co malaxeur BUSS MDK-46 – 11 L/D.

[00171] 10% de NTC (Graphistrength® C100 d'ARKEMA), 5 % noir de Carbone (ENSACO 350G 5%) et 85 % de soufre solide (50- 800 µm) sont introduits dans la première trémie d'alimentation d'un co-malaxeur BUSS® MDK 46 (L/D = 11).

[00172] Les consignes de température au sein du co-malaxeur sont les suivantes : Zone 1 : 140°C ; Zone 2 : 130°C.

[00173] A la sortie de la filière, le composite Soufre-Carbone, ou mélange-maître, constitué de 85% en poids de soufre, 10% en poids de NTC et 5 % en poids de noir de carbone est sous forme de granulés obtenus par la coupe en tête, refroidie par un jet d'eau.

[00174] Les granulés obtenus, de dimension proche de 2 – 3 mm, sont pré-broyés à l'état humide dans un broyeur à boulet céramique.

[00175] La pâte obtenue a été diluée avec un complément d'eau pour obtenir un taux de solide de 60 %. Le mélange est placé ensuite dans un broyeur à billes vertical (à cage).

[00176] Après 1 heure de broyage, une substance pâteuse homogène, de type dispersion solide-liquide, a été obtenue.

Exemple 2 : Comparaison de la matière active préparée par voie sèche (comparatif) ou selon le procédé de l'invention (voie humide)

[00177] Les granulés obtenus, de dimension proche de 2 – 3 mm, selon l'exemple 1 ont été broyés par 2 méthodes :

- Echantillon A (comparatif) : Broyage par jet air sous azote. La poudre obtenue est caractérisée par D50 = 15 µm, D90=35µm.
- Echantillon B : Broyage fait comme décrit dans l'exemple 1. Les particules obtenues, en dispersion solide-liquide, sont caractérisées par D50 = 15 µm et D90 =40 µm, le temps de broyage a été prolongé de 2 h. A ce stade, un dénombrement des particules de soufre à l'état élémentaire dans la dispersion liquide-solide peut être réalisé, par exemple par microscopie électronique à balayage de façon à observer une proportion très réduite de particules de soufre à l'état élémentaire par rapport aux autres particules de la dispersion. Cette dispersion a ensuite subi une étape d'évaporation pour obtenir une poudre.

[00178] Le tableau 1 ci-dessous présente les résultats de mesure de la densité de la matière active (poudre).

Tableau 1

Méthode de broyage	Avant broyage	Après Broyage
Echantillon A (comparatif)	1,45 g/cm^3	1,05 g/cm^3
Echantillon B	1,45 g/cm^3	1,17 g/cm^3

[00179] Ce tableau représente la densité, ou masse volumique, des poudres obtenues par ces deux méthodes de broyage. La densité des poudres a été caractérisée par la méthode de mesure de densité apparente. Brièvement, les poudres provenant des deux méthodes de broyage ont été compactées uni-axialement, à l'aide d'une presse, dans un cylindre avec une pression appliquée de 20 kg/cm^2.

[00180] La matière active obtenue après l'étape de broyage selon l'échantillon B est plus dense, moins poreuse et présente donc un avantage pour l'architecture d'une cathode à densité énergétique plus élevée.

[00181] En outre, le composite Soufre-Carbone a été analysé par la méthode de calorimétrie différentielle à balayage en utilisant un appareil de Mettler. La méthode de montée en température est de 5°C par minute sous flux d'azote et l'enthalpie de fusion est mesurée entre 80°C et 130°C.

[00182] La valeur d'enthalpie de fusion (ΔH_{fus}) obtenue pour le composite Soufre-Carbone est de 45 J.g^{-1} et amené à la quantité de matériau soufré dans le composite Soufre-Carbone cela correspond à 52,9 J.g^{-1}. A titre comparatif et mesuré dans les mêmes conditions, le matériau

soufré à l'origine du composite présente une valeur d'enthalpie de fusion de 71 $J.g^{-1}$. Cela correspond donc à une réduction de 25 % de la valeur d'enthalpie de fusion du matériau soufré.

[00183] Ainsi, le procédé selon l'invention entraine une modification de l'enthalpie de fusion du matériau soufré.

Exemple 3 : Fabrication d'une batterie Li/S avec la matière active préparée par voie sèche (comparatif) ou selon le procédé de l'invention (voie humide)

[00184] La matière active obtenue par broyage sous forme de dispersion solide-liquide (échantillon B), a été utilisée pour réaliser un modèle de batterie Li/S contenant :

1) Anode en Li métallique, épaisseur 100 µm ;
2) Séparateur /membrane en HDPE (20 µm)
3) Electrolyte à base de Sulfolane avec 1M de LiTFSI (3M)
4) Cathode à base d'un support par le collecteur Aluminium, avec de la formulation soufrée supportée par un collecteur en Aluminium : 80% de (Soufre/NTC/noir de carbone), 20% de Polyéthylène Oxyde (PEO).

[00185] La formulation de cathode a été appliquée et homogénéisée dans un mélangeur planétaire pendant 3 h.

[00186] L'encre à viscosité 5000 mP.s a été appliquée sur le collecteur en Aluminium. Le séchage a été effectué dans l'étuve ventilée à 130°C durant 15 min. Ensuite l'électrode a été conditionnée dans une armoire sous vide durant 24h. La capacité de la cathode est de 3,4 mAh/cm^2.

[00187] Trois piles boutons ont ensuite été mises dans les conditions de charge/décharge. Les performances de la cathode sont 0.5C. L'efficacité a été évaluée après 50 cycles.

Exemple 4 : Amélioration des interfaces

[00188] Les granulés obtenus dans l'exemple 1, de dimension proche de 2 – 3 mm, sont additionnés d'un électrolyte à base de Sulfolane avec 1M de LiTFSI puis pré-broyés à l'état humide dans un broyeur à boulet céramique.

[00189] La pâte obtenue a été diluée avec un complément d'électrolyte pour obtenir un taux de solide de 60 %. Le mélange est placé ensuite dans un broyeur à billes vertical (à cage).

[00190] Après 1 heure de broyage, une substance pâteuse homogène, de type dispersion solide-liquide, a été obtenue.

Exemple 5 : Fabrication d'une Batterie Na-S

[00191] La matière active obtenue par broyage sous forme de dispersion solide-liquide (échantillon B), a été utilisée pour réaliser un modèle de batterie Na-S contenant :

1) Anode à base de sodium métal,

2) Electrolyte base de 1,2-Diméthoxyethane-$NaCF_3SO_3$-$NaNO_3$

3) Cathode à base d'un support par le collecteur Aluminium, avec de la formulation soufrée supportée par un collecteur en Aluminium : 80% de (Soufre/NTC, 90/10), 10% de Polyfluorure de vinylidène et 10 % de noir de carbone comme conducteur électrique.

[00192] La formulation de cathode a été appliquée et homogénéisée dans un mélangeur planétaire pendant 3 h.

[00193] L'encre à viscosité 5000 mP.s a été appliquée sur le collecteur en Aluminium. Le séchage a été effectué dans l'étuve ventilée à 130°C durant 15 min. Ensuite l'électrode a été conditionnée dans une armoire sous vide durant 24h.

Exemple 6 : Fabrication d'une Batterie Li-S tout solides

[00194] La matière active obtenue par broyage sous forme de dispersion solide-liquide (échantillon B), a été utilisée pour réaliser un modèle de batterie Na-S contenant :

1) Anode en Li métallique, épaisseur 100 µm,

2) Electrolyte solide à base de Li_2S-P_2S_5

3) Cathode à base d'un support par le collecteur Aluminium, avec de la formulation soufrée supportée par un collecteur en Aluminium : 80% (Soufre/NTC/noir de carbone, 85/10/5), 20% de Polyéthylène Oxyde (PEO).

[00195] La formulation de cathode a été appliquée et homogénéisé dans un mélangeur planétaire pendant 3 h.

[00196] L'encre à viscosité 5000 mP.s a été appliquée sur le collecteur en Aluminium. Le séchage a été effectué dans l'étuve ventilée à 130°C durant 15 min. Ensuite l'électrode a été conditionnée dans une armoire sous vide durant 24h.

Revendications

1. Formulation, sous forme d'une dispersion solide-liquide, pour la fabrication d'une cathode, comprenant :
   - un solvant en phase liquide,
   - un composite Soufre-Carbone, sous forme de particules de moins de 50 µm de diamètre médian D50, de préférence sous forme de particules de diamètre médian D50 compris entre 10 µm et 50 µm, et
   - moins de 10 % en nombre des particules de la dispersion sont des particules de soufre à l'état élémentaire.

2. Formulation selon la revendication 1, caractérisée en ce que plus de 95 % en nombre des particules de la dispersion sont des particules de composite Soufre-Carbone

3. Formulation selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente un taux de solide inférieur à 90 %.

4. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que le solvant en phase liquide comporte au moins un composé présentant un point d'ébullition inférieur à 300°C.

5. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le solvant en phase liquide comporte au moins un composé sélectionné parmi : de l'eau, une amide, un ester de carbonates, un éther, une sulfone, un composé fluoré, du toluène et du diméthylsulfoxyde.

6. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un électrolyte solide, de préférence un électrolyte solide de type céramique.

7. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce qu'elle comprend moins de 15 % en poids de liant polymère.

8. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce qu'elle présente une viscosité Brookfied supérieure à 100 $mPa.s^{-1}$.

9. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le composite Soufre-Carbone est obtenu par voie fondue.

10. Formulation selon la revendication 9, caractérisée en ce que le composite Soufre-Carbone est obtenue par une fusion d'un matériau soufré et un malaxage du matériau soufré fondu et de nanocharges carbonées.

11. Formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le composite Soufre-Carbone comporte un matériau soufré et de 0,01 à 50 % en poids de nanocharges carbonées.

12. Procédé de préparation d'une formulation pour la fabrication d'une électrode comprenant :
    - une étape (100) préalable de formation du composite Soufre-Carbone, ladite étape préalable de formation du composite Soufre-Carbone comportant une fusion d'un matériau soufré et un malaxage du matériau soufré fondu et des nanocharges carbonées,
    - l'introduction (210) dans un dispositif de broyage d'un solvant en phase liquide et d'un composite Soufre-Carbone, ledit composite Soufre-Carbone comportant au moins un matériau soufré et des nanocharges carbonées,
    - la mise en œuvre d'une étape (250) de broyage, et
    - l'obtention (260), suite à ladite étape de broyage, d'une formulation sous la forme d'une dispersion solide-liquide comportant le composite Soufre-Carbone sous forme de particules de moins de 50 µm de diamètre médian D50 et moins de 10 % en nombre des particules de la dispersion sont des particules de soufre à l'état élémentaire.

13. Procédé de préparation selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'un polymère hôte est introduit dans le dispositif de broyage, de préférence avant la mise en œuvre de l'étape de broyage.

14. Procédé de préparation selon l'une des revendications 12 ou 13, caractérisé en ce que le procédé comporte en outre une étape (220) d'introduction dans le broyeur d'au moins un sel électrolyte sélectionné de préférence parmi : trifluorométhane-sulfonate de lithium, (Bis)trifluorométhane sulfonate imidure de lithium, 2-trifluorométhyl-4,5-dicyanoimidazole de lithium, bis(fluorosulfonyl)imide de lithium, hexafluorophosphate de lithium, perchlorate de lithium, trifluorométhylsulfonate de lithium, Trifluoroacétate de

lithium, dodécafluorododécaborate de dilithium, bis(oxalate)borate de lithium et tétrafluoroborate de lithium.

15. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 12 à 14, caractérisé en ce qu'un électrolyte solide, de préférence un électrolyte solide de type céramique, est introduit dans le dispositif de broyage, de préférence avant la mise en œuvre de l'étape de broyage.

16. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 12 à 15, caractérisé en ce que l'étape de broyage est conduite dans un broyeur à billes, un cavitateur, un broyeur à jet, un broyeur à jet à lit fluidisé, un moulin à phase liquide, un disperseur à vis, un broyeur à brosses, un broyeur à marteaux ou un broyeur à boulet.

17. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 12 à 16, caractérisé en ce que l'étape de broyage est conduite à une température supérieure à 0°C et inférieure à la température d'ébullition du solvant en phase liquide.

18. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 12 à 17, caractérisé en ce que l'étape de broyage est suivie par une étape d'évaporation du solvant et d'ajout d'un électrolyte, de préférence un électrolyte liquide.

19. Procédé de préparation selon l'une quelconque des revendications 12 à 18, caractérisé en ce que l'étape préalable de formation du composite Soufre-Carbone comprend l'ajout d'une énergie mécanique comprise entre 0,05 kWh/kg et 1 kWh/kg de matière solide.

20. Procédé de préparation selon la revendication 12, caractérisé en ce que l'étape préalable de formation du composite Soufre-Carbone comporte les sous-étapes suivantes :
    - introduction (110) dans un dispositif de compoundage d'au moins un matériau soufré, et de nanocharges carbonées,
    - mise en œuvre d'une étape (130) de compoundage de façon à permettre la fusion du matériau soufré, et
    - malaxage (140) du matériau soufré fondu et des nanocharges carbonées.

21. Utilisation de la formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 pour la fabrication d'une cathode.

22. Cathode fabriquée à partir d'une formulation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

23. Accumulateur lithium/soufre comprenant une cathode selon la revendication 22.

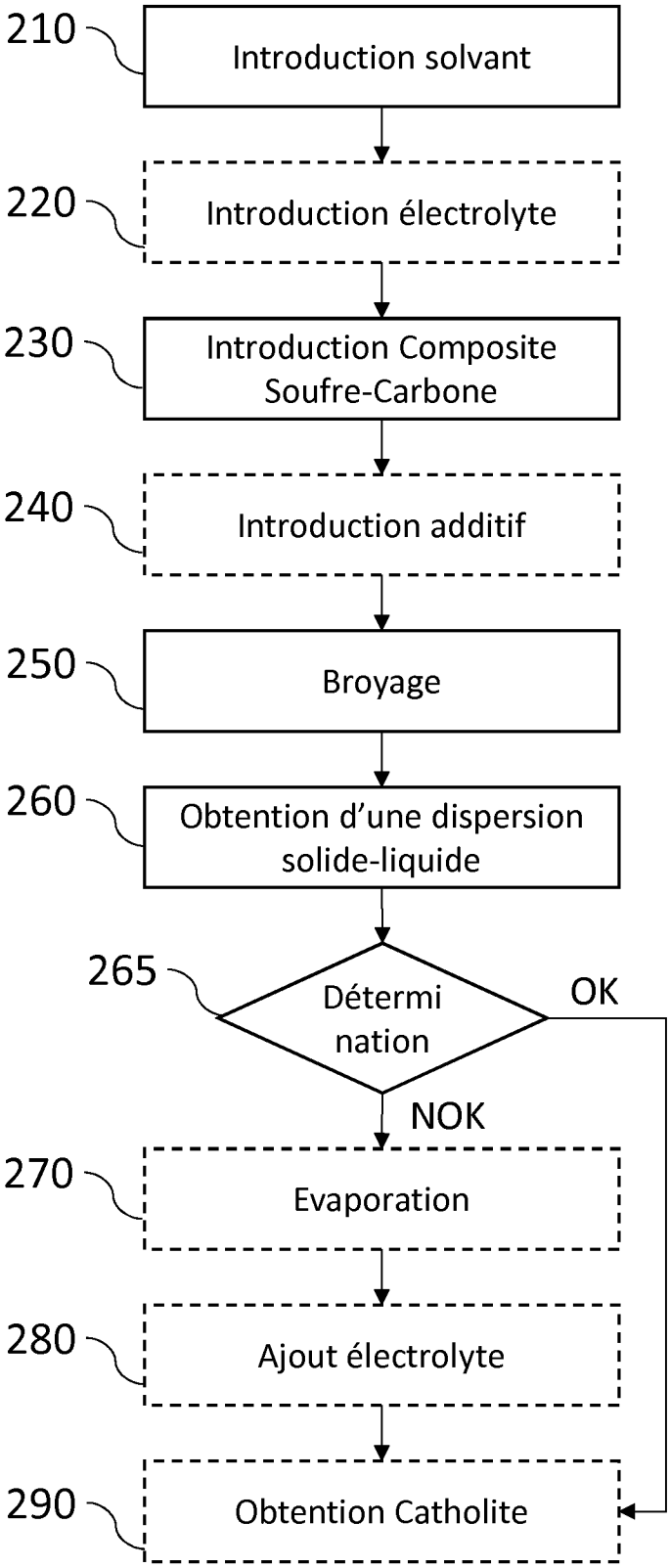

210
Introduction solvant
220
Introduction électrolyte
230
Introduction Composite Soufre-Carbone
240
Introduction additif
250
Broyage
260
Obtention d'une dispersion solide-liquide
265
Détermination
OK
NOK
270
Evaporation
280
Ajout électrolyte
290
Obtention Catholite

FIG. 1

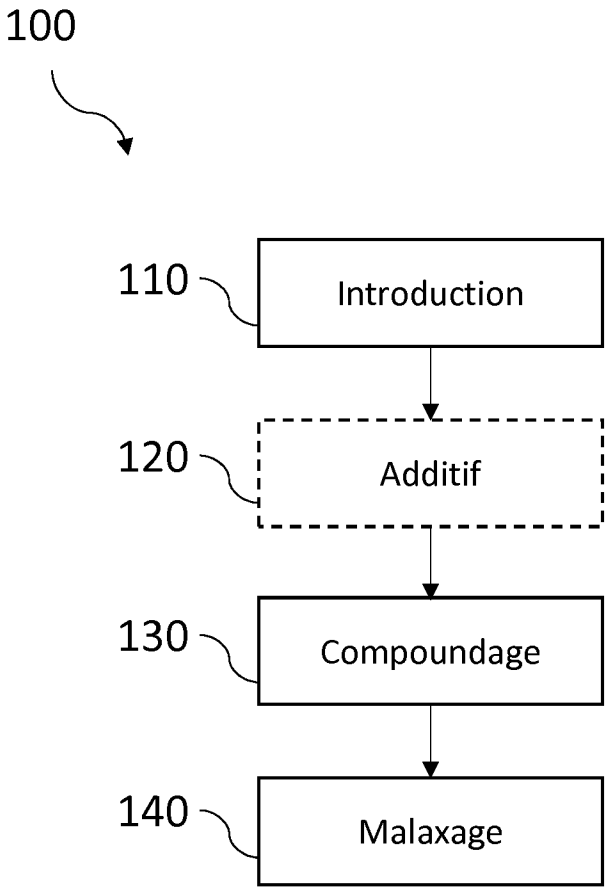

100
110
Introduction
120
Additif
130
Compoundage
140
Malaxage

FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/FR2019/050088

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/1397(2010.01)i; ***H01M 4/36***(2006.01)i; ***H01M 4/58***(2010.01)i; ***H01M 10/0565***(2010.01)i; ***H01M 4/587***(2010.01)i

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)

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 Y	CN 103247799 A (NO 63971 TROOPS PLA) 14 August 2013 (2013-08-14) examples 4, 8, 9, 10, 11	1-5,7-12,14,16-23 13,15
X	US 2013161557 A1 (CHUNG WINSTON [HK]) 27 June 2013 (2013-06-27) paragraphs 29-37	1-4,11
X Y	CN 106654216 A (NANJING HAITAI NANO MAT CO LTD) 10 May 2017 (2017-05-10) paragraph 45	1-4,6,8-11 15
Y	WO 2013155038 A1 (ARKEMA INC [US]) 17 October 2013 (2013-10-17) page 12, lines 18-21	13
A	FR 3030890 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 24 June 2016 (2016-06-24) cited in the application the whole document	1-23

☐ 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	Date of mailing of the international search report
09 April 2019	**17 April 2019**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Bettio, Andrea** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/FR2019/050088

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103247799	A	14 August 2013	NONE			
US	2013161557	A1	27 June 2013	CN	102522530	A	27 June 2012
				HK	1166883	A1	27 March 2015
				JP	5738222	B2	17 June 2015
				JP	2013137981	A	11 July 2013
				KR	20130075621	A	05 July 2013
				TW	201328004	A	01 July 2013
				US	2013161557	A1	27 June 2013
CN	106654216	A	10 May 2017	NONE			
WO	2013155038	A1	17 October 2013	CA	2869969	A1	17 October 2013
				CN	104221196	A	17 December 2014
				CN	109360925	A	19 February 2019
				CN	109449356	A	08 March 2019
				EP	2837052	A1	18 February 2015
				JP	2015513206	A	30 April 2015
				JP	2018113265	A	19 July 2018
				KR	20150008079	A	21 January 2015
				RU	2014144995	A	10 June 2016
				RU	2018128294	A	20 March 2019
				RU	2018128295	A	20 March 2019
				SG	10201604043W	A	28 July 2016
				SG	10201604045Y	A	28 July 2016
				SG	11201406445W	A	27 November 2014
				TW	201342694	A	16 October 2013
				TW	201817073	A	01 May 2018
				US	2015118535	A1	30 April 2015
				WO	2013155038	A1	17 October 2013
FR	3030890	A1	24 June 2016	CA	2969185	A1	30 June 2016
				CN	107112508	A	29 August 2017
				EP	3238295	A1	01 November 2017
				FR	3030890	A1	24 June 2016
				JP	2018503945	A	08 February 2018
				KR	20170096005	A	23 August 2017
				SG	11201705117T	A	28 July 2017
				US	2017352873	A1	07 December 2017
				WO	2016102865	A1	30 June 2016

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/FR2019/050088

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. H01M4/1397 H01M4/36 H01M4/58 H01M10/0565 H01M4/587
ADD.

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)
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 103 247 799 A (NO 63971 TROOPS PLA) 14 août 2013 (2013-08-14)	1-5, 7-12,14, 16-23
Y	exemples 4, 8, 9, 10, 11	13,15

X	US 2013/161557 A1 (CHUNG WINSTON [HK]) 27 juin 2013 (2013-06-27) paragraphes 29-37	1-4,11

X	CN 106 654 216 A (NANJING HAITAI NANO MAT CO LTD) 10 mai 2017 (2017-05-10)	1-4,6, 8-11
Y	paragraphe 45	15

Y	WO 2013/155038 A1 (ARKEMA INC [US]) 17 octobre 2013 (2013-10-17) page 12, lignes 18-21	13

	-/--	

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] 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	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
9 avril 2019	17/04/2019

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bettio, Andrea

1

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 3 030 890 A1 (ARKEMA FRANCE [FR]) 24 juin 2016 (2016-06-24) cité dans la demande le document en entier -----	1-23

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/FR2019/050088

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
CN 103247799 A	14-08-2013	AUCUN	
US 2013161557 A1	27-06-2013	CN 102522530 A	27-06-2012
		HK 1166883 A1	27-03-2015
		JP 5738222 B2	17-06-2015
		JP 2013137981 A	11-07-2013
		KR 20130075621 A	05-07-2013
		TW 201328004 A	01-07-2013
		US 2013161557 A1	27-06-2013
CN 106654216 A	10-05-2017	AUCUN	
WO 2013155038 A1	17-10-2013	CA 2869969 A1	17-10-2013
		CN 104221196 A	17-12-2014
		CN 109360925 A	19-02-2019
		CN 109449356 A	08-03-2019
		EP 2837052 A1	18-02-2015
		JP 2015513206 A	30-04-2015
		JP 2018113265 A	19-07-2018
		KR 20150008079 A	21-01-2015
		RU 2014144995 A	10-06-2016
		RU 2018128294 A	20-03-2019
		RU 2018128295 A	20-03-2019
		SG 10201604043W A	28-07-2016
		SG 10201604045Y A	28-07-2016
		SG 11201406445W A	27-11-2014
		TW 201342694 A	16-10-2013
		TW 201817073 A	01-05-2018
		US 2015118535 A1	30-04-2015
		WO 2013155038 A1	17-10-2013
FR 3030890 A1	24-06-2016	CA 2969185 A1	30-06-2016
		CN 107112508 A	29-08-2017
		EP 3238295 A1	01-11-2017
		FR 3030890 A1	24-06-2016
		JP 2018503945 A	08-02-2018
		KR 20170096005 A	23-08-2017
		SG 11201705117T A	28-07-2017
		US 2017352873 A1	07-12-2017
		WO 2016102865 A1	30-06-2016