

⑫

BREVET D'INVENTION

B1

⑤④ BATTERIE LITHIUM-SOUFRE.

②② Date de dépôt : 13.03.14.

③③ Priorité :

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦① Demandeur(s) : BLUE SOLUTIONS —FR, CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Etablissement public FR et UNIVERSITE DE NANTES
— FR.

④③ Date de mise à la disposition du public
de la demande : 18.09.15 Bulletin 15/38.

④⑤ Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 23.08.19 Bulletin 19/34.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑦② Inventeur(s) : LECUYER MARGAUD, DESCHAMPS
MARC, GAUBICHER JOEL, LESTRIEZ BERNARD et
GUYOMARD DOMINIQUE.

⑦③ Titulaire(s) : BLUE SOLUTIONS, CENTRE
NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Etablissement public, UNIVERSITE DE NANTES.

⑦④ Mandataire(s) : IPSILON Société par actions
simplifiée.



La présente invention se rapporte au domaine des batteries lithium-soufre de hautes densités d'énergie et de puissance. En particulier, la présente invention concerne un matériau composite comprenant du soufre et du carbone, une électrode positive comprenant un tel matériau composite en tant que matière active et son procédé de fabrication, une batterie lithium-soufre comprenant une telle électrode positive et son procédé de fabrication.

Les batteries au lithium sont devenues des constituants indispensables dans de nombreux dispositifs qui comprennent des appareils portables, tels que notamment les téléphones mobiles, les ordinateurs et l'outillage léger, ou des appareils plus lourds tels que des moyens de transports à deux roues (bicyclettes, cyclomoteurs) ou à quatre roues (véhicules automobiles électriques ou hybrides). Elles sont également largement étudiées pour une utilisation dans le domaine du stockage stationnaire d'énergie.

Une batterie au lithium comprend au moins une électrode négative et au moins une électrode positive entre lesquelles est placé un électrolyte solide ou un séparateur imprégné par un électrolyte liquide. L'électrolyte liquide est par exemple constitué d'un sel de lithium en solution dans un solvant choisi pour optimiser le transport et la dissociation des ions. L'électrode positive est constituée par un collecteur de courant supportant un matériau d'électrode qui contient au moins une matière active d'électrode positive capable d'insérer des ions lithium de manière réversible ; l'électrode négative est constituée par une feuille de lithium métallique (éventuellement supportée par un collecteur de courant), d'un alliage de lithium ou d'un composé intermétallique de lithium (batterie au lithium), ou par un collecteur de courant supportant un matériau d'électrode qui contient au moins une matière active d'électrode négative capable d'insérer des ions lithium de manière réversible (batterie aux ions lithium : Li-ion). Chaque matériau d'électrode comprend généralement en outre un polymère qui joue le rôle de liant (e.g. poly(fluorure de vinylidène) ou PVdF) et/ou un agent conférant une conductivité électronique (e.g. carbone).

Au cours du fonctionnement de la batterie, des ions lithium passent de l'une à l'autre des électrodes à travers l'électrolyte. Lors de la décharge de la batterie, une quantité de lithium réagit avec la matière active d'électrode positive à partir de l'électrolyte, et une quantité équivalente est
 5 introduite dans l'électrolyte à partir de la matière active de l'électrode négative, la concentration en lithium restant ainsi constante dans l'électrolyte. L'insertion du lithium dans l'électrode positive est compensée par apport d'électrons à partir de l'électrode négative *via* un circuit extérieur. Lors de la charge, les phénomènes inverses ont lieu.

10 Les divers constituants d'une batterie au lithium sont choisis de manière à produire au coût le plus faible possible, des batteries qui ont une densité d'énergie élevée, une bonne stabilité au cyclage et qui fonctionnent avec sécurité.

Un des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie les plus
 15 prometteurs est la batterie lithium-soufre d'une part parce que le soufre élémentaire S_8 est un élément peu coûteux, et d'autre part, parce qu'une telle batterie peut atteindre théoriquement une capacité spécifique et une densité massique d'énergie élevées respectivement de $1675 \text{ mAh/g}_{\text{soufre}}$ et de $2600 \text{ Wh/kg}_{\text{soufre}}$, si le soufre élémentaire S_8 est complètement réduit en
 20 sulfure de lithium Li_2S à une tension proche de 2 volts (par rapport au couple Li^+/Li^0). Par comparaison, les densités massiques d'énergie obtenues actuellement sont de 200-250 Wh/kg pour les meilleures batteries Li-ion, de 100-150 Wh/kg pour une batterie Na-ion, de 500 Wh/kg pour une batterie lithium-air et de 50 Wh/kg pour une batterie à flux rédox (bien connue sous
 25 l'anglicisme "*redox-flow battery*").

Une telle batterie lithium-soufre comprend généralement une électrode négative (i.e. anode) métallique composée de lithium ou d'un alliage à base de lithium, une électrode positive (i.e. cathode) comprenant du soufre ou un composé organique contenant du soufre en tant que
 30 matière active, et un électrolyte contenant un sel de lithium.

Le soufre et les composés organiques contenant du soufre présentent toutefois le désavantage d'être électriquement et ioniquement isolants (e.g. conductivité électronique du soufre $S_8 = 5 \times 10^{-30} \text{ S.cm}^{-1}$

à 25°C). Afin de permettre une réaction électrochimique réversible à des régimes de courant élevés, le soufre doit donc être en contact intime avec un additif électriquement conducteur tel que le carbone.

Ainsi, Lécuyer *et al.* [*Journal of Power Sources*, **2013**, 241, 249] ont décrit un procédé de préparation d'une électrode positive comprenant du soufre et du carbone, ledit procédé comprenant une étape de mélange à 80°C d'un noir de carbone (Ketjenblack®), d'un sel de lithium ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), d'un copolymère du poly(oxyde d'éthylène) (POE), éventuellement de PVdF, et de soufre dans de l'eau ou du carbonate de propylène afin d'obtenir une pâte d'électrode ; puis une étape de laminage à 95°C de ladite pâte d'électrode sur un collecteur de courant en aluminium recouvert d'une couche à base de carbone, pour obtenir une électrode positive sous forme de film ; et enfin une étape de séchage à 105°C de ladite électrode afin d'évaporer l'eau restante. Lécuyer *et al.* décrivent également une batterie lithium-soufre comprenant ladite électrode positive, une feuille de lithium en tant qu'électrode négative, et un électrolyte polymère solide à base de POE. Toutefois, les tests réalisés avec ladite batterie montrent qu'au cours de la décharge, le soufre se transforme en polysulfures à longues chaînes qui sont solubles et de ce fait, diffusent dans l'électrolyte polymère. Cette diffusion entraîne des changements importants de volume de l'électrolyte polymère qui gonfle, et de l'électrode positive qui perd sa morphologie initiale. Cela conduit à l'effondrement de ladite électrode positive après quelques cycles et à une mauvaise cyclabilité de la batterie.

Zhao *et al.* [*Solid State Ionics*, **2012**, 234, 40] ont décrit un prétraitement du mélange de carbone et de soufre avant la préparation de l'électrode positive afin d'améliorer sa conductivité électronique et d'empêcher la dissolution des polysulfures dans l'électrolyte. Ce prétraitement comprend une étape de mélange d'un noir de carbone mésoporeux avec du soufre dans du tétrahydrofurane, puis une étape de broyage dans un broyeur à billes du mélange de l'étape précédente, puis une étape de séchage sous vide à 60°C pendant 6 heures afin d'évaporer le tétrahydrofurane, puis une étape de premier traitement thermique sous argon à 150°C pendant 5 heures afin de permettre l'incorporation du soufre

fondu dans les pores du noir de carbone, et enfin une étape de second traitement thermique sous argon à 300°C pendant 3 heures afin d'évaporer le soufre restant et de former un composite carbone/soufre en tant que matière active d'électrode. Ce prétraitement présente toutefois les
5 inconvénients d'une part, de ne pas pouvoir être utilisé au stade industriel puisqu'il comporte beaucoup d'étapes et utilise des appareillages sophistiqués et relativement coûteux ; et d'autre part, de ne pas permettre l'introduction d'une grande quantité de soufre dans le composite carbone/soufre formé. En effet, les températures élevées utilisées lors du
10 second traitement thermique favorisent l'incorporation du soufre (en phase vapeur) dans les micropores du noir de carbone et tout le soufre qui se trouvait en surface des mésopores à l'issue du premier traitement thermique s'évapore. Par ailleurs, les deux traitements thermiques sont réalisés dans un four tubulaire sous argon, c'est-à-dire dans un milieu non
15 fermé, favorisant ainsi la vaporisation du soufre. D'ailleurs, la cathode obtenue à partir dudit composite carbone/soufre comprend seulement 43% en masse de soufre par rapport à la masse totale de l'électrode. Cependant, lors de l'assemblage de la batterie, l'électrolyte vient « remplir » ladite électrode, induisant une diminution de la proportion massique de soufre
20 dans l'électrode ainsi remplie avant le cyclage. Or, il est nécessaire d'introduire et de conserver dans l'électrode positive une grande quantité de soufre pour parvenir à une densité d'énergie élevée de la batterie.

Le but de la présente invention est de pallier les inconvénients de l'art antérieur précité et de fournir un matériau composite comprenant du
25 soufre et du carbone dans lequel le soufre est présent en grande quantité et est dispersé de façon homogène, ledit matériau composite étant économique à préparer et permettant d'améliorer les performances électrochimiques d'une batterie lithium-soufre lorsqu'il est utilisé en tant que matière active d'électrode positive. En outre, un autre but de la
30 présente invention est de mettre au point une batterie économique dans laquelle la diffusion des polysulfures dans l'électrolyte ainsi que l'effondrement de l'électrode positive sont évités, garantissant ainsi l'obtention d'une meilleure cyclabilité.

Ces buts sont atteints par l'invention qui va être décrite ci-après.

L'invention a donc pour premier objet un matériau composite comprenant du soufre (S) et du carbone (C), caractérisé en ce qu'il est obtenu selon les étapes suivantes :

- 5 i) une étape de mélange d'un agent carboné essentiellement mésoporeux et d'un agent soufré, la quantité de soufre (S) dans ledit mélange allant de 75% à 85% en masse environ,
- ii) une étape de broyage du mélange obtenu à l'étape précédente i),
- iii) une étape de traitement thermique du mélange broyé obtenu à
10 l'étape précédente ii) dans un récipient fermé, à une température suffisante pour faire fondre le soufre,
- iv) une étape de broyage du mélange traité thermiquement de l'étape précédente iii),
- et en ce que ledit agent carboné utilisé à l'étape i) présentent les
15 caractéristiques suivantes :
 - une surface spécifique S_{BET} supérieure ou égale à 700 m²/g environ, et de préférence supérieure ou égale à 800 m²/g environ, ladite surface spécifique étant calculée par la méthode B.E.T (i.e. méthode de Brunauer, Emmett et Teller, 1938),
 - 20 - une taille moyenne des mésopores comprise entre 4 et 10 nm environ, ladite taille étant calculée par la méthode B.J.H (i.e. méthode de Barrett, Joyner et Halenda, 1951),
 - un volume poreux total supérieur ou égal à 1 cm³/g environ, et de préférence supérieur ou égal à 1,5 cm³/g environ, ledit volume poreux total
25 étant calculé par la méthode B.E.T,

ledit agent soufré étant choisi parmi le soufre élémentaire S₈ et un composé organique soufré comprenant au moins une liaison S-S.

- Dans la présente invention, l'expression « agent carboné essentiellement mésoporeux » signifie que l'agent carboné comprend un
30 volume mésoporeux représentant au moins 70% en volume environ du volume poreux total, de préférence au moins 80% en volume environ du

volume poreux total, et de préférence encore au moins 90% en volume environ du volume poreux total, ledit volume mésoporeux étant calculé à partir de la méthode B.J.H.

Dans la présente invention, l'expression " agent carboné " signifie
5 un agent comprenant essentiellement du carbone, c'est-à-dire comprenant au moins 80% en masse environ de carbone, de préférence au moins 90% en masse environ de carbone, et de préférence encore au moins 95% en masse environ de carbone.

Dans la description qui va suivre et sauf mention contraire explicite,
10 toutes les valeurs de surface spécifique indiquées ont été calculées par la méthode B.E.T. De la même façon, toutes les valeurs de taille de mésopores indiquées ont été calculées par la méthode B.J.H. Enfin, toutes les valeurs de volume poreux total indiquées ont été déterminées par la méthode B.E.T et toutes les valeurs de volume mésoporeux ont été calculées par la
15 méthode B.J.H.

L'agent carboné est de préférence du noir de carbone.

A titre d'exemple de noir de carbone présentant les caractéristiques définies précédemment, on peut citer les noirs de carbone commercialisés sous les références : Ketjenblack 600JD[®], Ketjenblack 700JD[®] et Timcal
20 Ensaco 350G[®].

La surface spécifique de l'agent carboné est de préférence supérieure ou égale à 1000 m²/g environ, et encore plus préférentiellement supérieure ou égale à 1400 m²/g environ.

Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, le volume
25 poreux total de l'agent carboné est supérieur ou égal à 2 cm³/g environ, et de préférence supérieur ou égal à 2,5 cm³/g environ.

De préférence, les particules d'agent carboné sont sous forme de particules sphériques (i.e. sous forme de billes) afin de favoriser la conduction notamment dans le sens perpendiculaire à l'électrode positive
30 (i.e. dans le sens de son épaisseur), et ainsi de faciliter les échanges électrochimiques entre l'électrode positive et l'électrode négative. En effet, les particules d'agent carboné sous forme de particules sphériques ont une

propension à former des réseaux conducteurs tridimensionnels. Lorsque les particules d'agent carboné sont sous forme de particules sphériques, cela signifie que plusieurs atomes de carbone forment des sphères.

Ainsi, afin de favoriser la conduction dans le sens transverse de l'électrode positive (i.e. dans le sens de son épaisseur), l'agent carboné n'est de préférence pas sous forme de fibres ou de plaquettes telles que des fibres de carbone ou des plaquettes de graphène, puisque celles-ci vont s'orienter préférentiellement dans le sens de fabrication du film.

Dans un mode de réalisation particulièrement préféré de l'invention, l'agent carboné comprend des particules de carbone sphériques ayant un diamètre moyen allant de 20 nm à 100 nm environ. Ainsi, chaque sphère comprenant plusieurs atomes de carbone présente un diamètre moyen allant de 20 nm à 100 nm environ.

Selon une forme de réalisation préférée, la quantité de soufre (S) dans le mélange de l'étape i) va de 80% à 85% en masse environ.

La taille des particules de l'agent soufré utilisé dans l'étape 1) n'est pas critique. Ainsi, toute taille de particules d'agent soufré peut être utilisée.

Le composé organique soufré peut être choisi parmi les polysulfures organiques, notamment ceux de formule générale $R^1-S-S_n-R^2$ dans laquelle R^1 et R^2 , identiques ou différents, représentent une chaîne alkyle linéaire, substituée, ou cyclique, pouvant comprendre de 1 à 20 atomes de carbone, et n étant compris entre 1 et 50 ; et les polymères disulfures présentant un enchaînement de liaisons S-S pouvant être cassées lors du cycle de décharge d'une batterie lithium-soufre, et reformées lors du cycle de charge.

L'étape ii) de broyage permet de faciliter la répartition homogène du soufre sur le carbone. Elle peut être effectuée manuellement, notamment à l'aide d'un mortier ou mécaniquement, notamment à l'aide d'un broyeur à billes.

La température suffisante de l'étape iii) est avantageusement choisie de telle sorte que le soufre soit à l'état liquide, et que la viscosité du soufre fondu soit faible.

La température suffisante du traitement thermique de l'étape iii) peut aller de 115°C à 270°C environ, de préférence de 130°C à 220°C environ, et de préférence encore de 140°C à 170°C environ.

La durée du traitement thermique de l'étape iii) peut aller de 5 30 minutes à 24 heures environ, et de préférence de 1 à 5 heures environ.

L'étape iii) est de préférence effectuée sous atmosphère d'air sec, notamment présentant un point de rosée inférieur ou égal à -30°C environ.

Les inventeurs de la présente demande ont ainsi découvert que lorsque l'agent carboné présente une taille de mésopores particulière allant 10 de 4 et 10 nm, le soufre est capable, lors de l'étape iii), de remplir la porosité de l'agent carboné. En effet, la taille des pores de l'agent carboné doit être suffisamment élevée (c'est-à-dire supérieure à 4 nm) pour permettre au soufre fondu de pénétrer à l'intérieur des pores, mais suffisamment faible (c'est-à-dire inférieure à 10 nm) pour exercer une 15 rétention suffisante des polysulfures lors du cyclage.

De plus, la surface spécifique élevée ($S_{\text{BET}} \geq 700 \text{ m}^2/\text{g}$) de l'agent carboné permet d'obtenir une fine couche de soufre sur tout le squelette carboné permet d'obtenir une fine couche de soufre sur tout le squelette formé par l'agent carboné et d'éviter la formation d'agglomérats de soufre dans le matériau composite de l'invention et de ce fait, la diffusion rapide 20 du soufre lors du cyclage. Le volume poreux important est également nécessaire pour retenir efficacement les polysulfures formés au cours du cyclage.

Enfin, le matériau composite de l'invention présente un revêtement fin de soufre réparti de façon homogène, permettant ainsi d'augmenter son 25 accessibilité lors des réactions électrochimiques et sa stabilité mécanique.

L'étape iv) peut être effectuée manuellement, notamment à l'aide d'un mortier ou mécaniquement, notamment à l'aide d'un broyeur à billes.

Ainsi, à l'issue de l'étape iv), le matériau composite comprenant du soufre et du carbone conforme à l'invention est structuré de telle sorte que 30 le soufre forme un revêtement de surface de l'agent carboné en entrant dans les mésopores de celui-ci.

Le procédé peut comprendre en outre entre l'étape iii) et l'étape iv), une étape de refroidissement du récipient fermé comprenant le mélange broyé.

Selon une forme de réalisation préférée, le procédé d'obtention du
5 matériau composite de l'invention ne comprend pas d'autre(s) étape(s) de traitement thermique que l'étape iii).

Le procédé permettant de conduire au matériau composite de l'invention est simple, rapide, et ne nécessite pas de dispositif complexe. Grâce à ce procédé, l'enrobage de l'agent carboné par le soufre est facilité
10 avec un faible coût de production.

L'invention a pour deuxième objet une électrode positive caractérisée en qu'elle comprend :

- au moins un matériau composite comprenant du soufre et du carbone et tel que défini dans le premier objet de l'invention, en tant que
15 matière active d'électrode,

- au moins un liant polymère P_1 ,

- au moins un polyéther linéaire liquide de faible masse molaire, et

- au moins un sel de lithium L_1 ,

et en ce que le soufre (S) représente au moins 40% en masse
20 environ, de préférence au moins 45% en masse environ, et de préférence encore au moins 50% en masse environ, par rapport à la masse totale de ladite électrode positive.

Dans la présente invention, « un polyéther linéaire de faible masse molaire » signifie un polyéther linéaire de masse molaire inférieure ou égale
25 à $20\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ environ, de préférence inférieure ou égale à $2000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ environ, et de préférence encore inférieure ou égale à $600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ environ.

Dans la présente invention, « un polyéther linéaire liquide de faible masse molaire » est également appelé « polyéther ».

Il convient de noter que la masse totale de l'électrode positive
30 comprend la masse du matériau composite, la masse du liant polymère P_1 , la masse du polyéther et la masse du sel de lithium L_1 .

L'électrode positive peut comprendre de 2 à 20% en masse environ de polyéther, et de préférence de 8 à 18% en masse environ de polyéther, par rapport à la masse totale de l'électrode positive.

Le polyéther peut être choisi parmi :

- 5 * les polyéthylènes glycols de formule $H-[O-CH_2-CH_2]_m-OH$ dans laquelle m est compris entre 1 et 13,
- * les éthers de glycol de formule $R-[O-CH_2-CH_2]_p-O-R'$ dans laquelle p est compris entre 1 et 13 et R et R', identiques ou différents, sont des groupes alkyles linéaires, substitués ou cycliques, pouvant comprendre de
10 1 à 20 atomes de carbone,
- * les éthers de formule $R^1-[CH_2-O]_q-R^{1'}$ dans laquelle q est compris entre 1 et 13, R^1 et $R^{1'}$, identiques ou différents, sont des alkyles linéaires, substitués ou cycliques, pouvant comprendre de 1 à 20 atomes de carbone et éventuellement des hétéroatomes,
- 15 * les éthers cycliques, les polyéthers cycliques, et
- * un de leurs mélanges.

Le(s) polyéther(s) utilisé(s) dans l'électrode positive de l'invention sont particulièrement stables vis-à-vis du lithium et des composés soufrés, permettant ainsi de limiter au maximum les réactions parasites.

- 20 Dans un mode de réalisation préféré, le polyéther est le tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME) de formule $CH_3O-(CH_2-CH_2)_4-OCH_3$ (i.e. $R, R' = CH_3$ et $p = 4$).

- 25 Selon une forme de réalisation particulière, l'électrode positive comprend de 5 à 20% en masse environ de liant polymère P_1 , et de préférence de 5 à 15% en masse environ de liant polymère P_1 , par rapport à la masse totale de l'électrode positive.

- 30 Le liant polymère P_1 peut être choisi parmi les copolymères d'éthylène et de propylène, ou un mélange d'au moins deux de ces polymères ; les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène (e.g. POE, copolymère du POE), d'oxyde de méthylène, d'oxyde de propylène, d'épichlorhydrine ou d'allylglycidyléther, ou leurs mélanges ; les

polymères halogénés tels que les homopolymères et les copolymères de chlorure de vinyle, de fluorure de vinylidène (PVdF), de chlorure de vinylidène, de tétrafluorure d'éthylène, ou de chlorotrifluoroéthylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de hexafluoropropylène
 5 (PVdF-co-HFP) ou leurs mélanges ; les polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle ; les polyalcools tels que l'alcool polyvinylique, les polymères conducteurs électroniques tels que la polyaniline, le polypyrrole, les polyfluorènes, les polypyrènes, les polyazulènes, les polynaphtalènes, les polyacétylènes, le poly(*p*-phénylène-vinylène), les
 10 polycarbazoles, les polyindoles, les polyazépines, les polythiophènes, le polysulfure de *p*-phénylène ou leurs mélanges ; les polymères de type cationique tels que le polyéthylèneimine (PEI), la polyaniline sous forme de sel éméraldine (ES), le poly(*N*-vinylimidazole quaternisé) ou leurs mélanges ; et un de leurs mélanges.

15 Un polymère de type cationique (i.e. chargé positivement) permet d'améliorer la rétention des polysulfures qui sont chargés négativement dans l'électrode positive, et ainsi de limiter la diffusion des polysulfures dans l'électrolyte lors du cyclage.

Le liant polymère P₁ est de préférence le PEI ou l'ES.

20 Selon une forme de réalisation préférée de l'invention, l'électrode positive comprend uniquement comme liant polymère P₁ le PEI ou l'ES.

Dans un mode de réalisation particulier, l'électrode positive de l'invention ne comprend pas d'agent conférant une conductivité électronique autre que l'agent carboné du matériau composite tel que défini dans le
 25 premier objet de l'invention.

En effet, la présence de l'agent carboné dans le matériau composite de l'invention peut suffire à conférer à l'électrode positive une conductivité électronique suffisante pour permettre un bon fonctionnement de la batterie.

30 L'électrode positive peut comprendre de 2 à 25% en masse environ de sel de lithium L₁, de préférence de 3 à 15% en masse environ de sel de

lithium L_1 , et de préférence encore de 3 à 8% en masse environ de sel de lithium L_1 , par rapport à la masse totale de l'électrode positive.

Le sel de lithium L_1 peut être choisi parmi le fluorate de lithium ($LiFO_3$), le bis(trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium ($LiTFSI$),
 5 l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), le fluoroborate de lithium ($LiBF_4$), le métaborate de lithium ($LiBO_2$), le perchlorate de lithium ($LiClO_4$) et le nitrate de lithium ($LiNO_3$), le lithium bis(fluorosulfonyl)imide ($LiFSI$), et leurs mélanges.

$LiTFSI$ est le sel de lithium préféré.

10 L'électrode positive de l'invention peut présenter une porosité inférieure ou égale à 40% en volume environ, et de préférence inférieure ou égale à 30% en volume environ, par rapport au volume total de l'électrode. Cela permet ainsi d'améliorer la densité d'énergie de la batterie.

L'invention a pour troisième objet un procédé de fabrication d'une
 15 électrode positive telle que définie dans le deuxième objet de l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) une étape de mélange d'un matériau composite comprenant du soufre et du carbone et tel que défini dans le premier objet de l'invention avec au moins un liant polymère P_1 , au moins un sel de lithium L_1 , au moins
 20 un polyéther linéaire liquide de faible masse molaire, et éventuellement au moins un solvant dudit liant polymère P_1 , pour obtenir une pâte d'électrode,

b) une étape d'application de ladite pâte d'électrode sur au moins un support,

c) une étape de séchage de ladite pâte d'électrode pour obtenir une
 25 électrode positive sous forme de film supporté.

Le liant polymère P_1 , le sel de lithium L_1 , et le polyéther linéaire liquide de faible masse molaire sont tels que définis dans le deuxième objet de l'invention.

L'étape a) peut être réalisée par extrusion ou par broyage.

30 L'extrusion est très avantageuse puisqu'elle permet d'obtenir facilement des électrodes peu poreuses tout en utilisant peu de solvant. Elle

permet également d'éviter une étape de calandrage sur l'électrode sèche qui peut engendrer des modifications de structure de l'électrode, nuire au bon enrobage des grains de l'agent carboné, et ainsi peut induire un effondrement de l'électrode au cours du cyclage. Enfin, l'étape de calandrage présente l'inconvénient d'augmenter le nombre d'étapes pour obtenir l'électrode, et ainsi son coût de production.

Le solvant du liant polymère P_1 de l'étape a) permet de solubiliser ledit liant polymère P_1 .

Lorsqu'il est présent, ledit solvant représente de préférence moins de 30% en masse environ de la masse totale du mélange de matériau composite, de liant polymère P_1 , de sel de lithium L_1 et de polyéther.

L'utilisation lors de la fabrication de l'électrode positive d'une faible quantité de solvant du liant polymère P_1 , permet de conduire à une électrode positive de faible porosité (i.e. $\leq 40\%$ en volume environ). Cette faible porosité permet de contrôler et d'optimiser la quantité de soufre présente dans l'électrode positive, et ainsi de parvenir à des densités volumiques d'énergie optimales.

Le solvant de l'étape a) peut être choisi parmi l'eau, la *N*-méthylpyrrolidone, les solvants de type carbonate tels que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle ou le carbonate de méthyle et d'éthyle, l'acétone, les alcools tels que le méthanol, l'éthanol ou le propanol, et leurs mélanges.

L'étape b) peut être réalisée par laminage ou par enduction.

Le support peut être un collecteur de courant et/ou un film de support.

A titre d'exemple de collecteur de courant, on peut citer un collecteur de courant en aluminium recouvert d'une couche à base de carbone (couche anticorrosion).

A titre d'exemple de film de support, on peut citer un film plastique de type polyéthylène téréphtalate (PET) siliconé.

Le film supporté d'électrode positive obtenu à l'issue de l'étape c) peut avoir une épaisseur allant de 2 à 100 μm environ, et de préférence de 10 à 60 μm .

L'étape c) peut être réalisée à une température suffisante pour
5 permettre d'éliminer le solvant de l'étape a).

L'invention a pour quatrième objet une batterie lithium-soufre, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une électrode positive telle que définie dans le deuxième objet de l'invention ou telle que fabriquée dans le troisième objet de l'invention,
- 10 - une électrode négative métallique choisie parmi le lithium et un alliage de lithium,
- un électrolyte polymère gélifié comprenant au moins un polyéther linéaire liquide de faible masse molaire, au moins un sel de lithium L_2 , et au moins un liant polymère P_2 .

15 L'électrolyte polymère gélifié peut comprendre de 20 à 45% en masse environ de sel de lithium L_2 , et de préférence de 30 à 45% en masse environ de sel de lithium L_2 par rapport à la masse totale de l'électrolyte polymère gélifié.

Le sel de lithium L_2 peut être choisi parmi le fluorate de lithium
20 (LiFO_3), le bis(trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium (LiTFSI), l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), le fluoroborate de lithium (LiBF_4), le métaborate de lithium (LiBO_2), le perchlorate de lithium (LiClO_4), le nitrate de lithium (LiNO_3), le lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI), et leurs mélanges.

25 LiTFSI est le sel de lithium préféré.

L'électrolyte polymère gélifié peut comprendre de 3 à 20% en masse environ de polyéther, et de préférence de 3 à 10% en masse environ de polyéther, par rapport à la masse totale de l'électrolyte polymère gélifié.

Le polyéther linéaire liquide de faible masse molaire (i.e. polyéther)
30 est tel que défini dans le deuxième objet de l'invention.

Le(s) polyéther(s) utilisé(s) dans l'électrolyte de la batterie de l'invention sont particulièrement stables vis-à-vis du lithium et des composés soufrés, permettant ainsi de limiter au maximum les réactions parasites.

5 Dans un mode de réalisation préféré, le polyéther est le TEGDME.

Le liant polymère P_2 peut être choisi parmi les polyoléfines telles que les homopolymères ou les copolymères d'éthylène et de propylène, ou un mélange d'au moins deux de ces polymères ; les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène (e.g. POE, copolymère du POE), d'oxyde de méthylène, d'oxyde de propylène, d'épichlorhydrine ou d'allylglycidyléther, 10 ou leurs mélanges ; les polymères halogénés tels que les homopolymères et les copolymères de chlorure de vinyle, de fluorure de vinylidène (PVdF), de chlorure de vinylidène, de tétrafluorure d'éthylène, ou de chlorotrifluoroéthylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de 15 hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP) ou leurs mélanges ; les polymères non conducteurs électroniques de type anionique tels que le poly(styrène sulfonate), le poly(acide acrylique), le poly(glutamate), l'alginate, la pectine, ou leurs mélanges ; les polyacrylates ; et un de leurs mélanges.

20 L'électrolyte polymère gélifié peut comprendre de 40 à 80% en masse environ de liant polymère P_2 , et de préférence de 50 à 60% en masse environ de liant polymère P_2 , par rapport à la masse totale de l'électrolyte polymère gélifié.

Les inventeurs de la présente demande ont découvert que la 25 batterie de l'invention, bien que comprenant une grande quantité de soufre dans l'électrode positive (i.e. au moins 50% en masse de soufre), ne voit pas sa capacité diminuer dès les premiers cycles par comparaison avec les batteries de l'art antérieur, indiquant que la déconnection des grains de matière active est évitée lors du cyclage.

30 L'électrolyte polymère gélifié utilisé ralentit la diffusion des polysulfures et stabilise ainsi la capacité de la batterie en limitant les réactions parasites. Le polyéther de l'électrolyte étant sous forme liquide, cela permet d'y solubiliser une plus grande quantité de sel de lithium

qu'avec un polyéther polymère solide. La présence importante de sel dans l'électrolyte ralentit la diffusion des polysulfures dans celui-ci. Lorsque la batterie est en fonctionnement, une quantité inférieure de matière active quitte donc l'électrode positive grâce à l'utilisation d'un tel électrolyte polymère gélifié.

On notera également que l'électrolyte polymère gélifié permet aux ions lithium d'atteindre plus facilement le soufre dans la porosité de l'agent carboné par rapport à un électrolyte polymère sec (i.e. solide).

Enfin, par rapport à un séparateur imprégné d'électrolyte liquide, l'électrolyte polymère gélifié de l'invention présente une meilleure résistance aux dendrites et présente l'avantage d'être autoporté.

La batterie conforme à l'invention peut fonctionner entre 20 et 110°C environ, et de préférence entre 60 et 100°C environ. Du fait de la nature gélifiée de l'électrolyte, on peut en outre légèrement abaisser la température de fonctionnement de la batterie comparativement à une batterie LMP (i.e. lithium métal polymère) à électrolyte solide, abaissement qui permet d'améliorer encore la cyclabilité de la batterie.

L'invention a pour cinquième objet un procédé de fabrication d'une batterie lithium-soufre telle que définie dans le quatrième objet de l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

A) une étape de préparation d'un électrolyte polymère gélifié tel que défini dans le quatrième objet de l'invention, notamment par mélange d'au moins un polyéther linéaire liquide de faible masse molaire, au moins un sel de lithium L_2 et au moins un liant polymère P_2 , puis extrusion du mélange pour obtenir une pâte d'électrolyte, puis laminage de la pâte d'électrolyte entre deux films de support; et

B) une étape d'assemblage d'une électrode positive telle que définie dans le deuxième objet de l'invention ou telle que fabriquée selon le procédé tel que défini dans le troisième objet de l'invention, d'une électrode négative, et de l'électrolyte polymère gélifié tel qu'obtenu à l'étape précédente A).

Le polyéther linéaire liquide de faible masse molaire, le sel de lithium L₂ et le liant polymère P₂ sont tels que définis dans le quatrième objet de l'invention.

Les deux films de support peuvent être des films plastiques de PET
5 siliconés.

La présente invention est illustrée par les exemples ci-après, auxquels elle n'est cependant pas limitée.

EXEMPLES

Les matières premières utilisées dans les exemples, sont listées
10 ci-après :

- noir de carbone « porous carbon » (surface spécifique B.E.T : 2000 m²/g), ACS Material
- noir de carbone « Specialty carbon black 5303 », Asbury
- noir de carbone « ENSACO™ 350G Conductive Carbon Black »,
15 Timcal
- noir de carbone « Ketjenblack 600JD® », AkzoNobel
- soufre S₈, de pureté 99,5%, Sigma Aldrich
- copolymère du POE, « ZSN 8100 », Zeospan
- copolymère de poly(vinylidène difluorure et d'hexafluoropropylène)
20 (PVdF-co-HFP), Solvay,
- polyéthylène imine (PEI), 50% (poids/volume) dans H₂O, Sigma Aldrich
- polyaniline sous la forme de sel Eméraldine (ES), Sigma Aldrich
- LiTFSI, 3M,
- 25 - Film de PET siliconé, Mitsubishi

Sauf indications contraires, tous les matériaux ont été utilisés tels que reçus des fabricants.

EXEMPLE 1**Préparation de plusieurs matériaux composites A, B, 1 et 2**

Quatre mélange carbone/soufre ont été préparés en mélangeant chacun des noirs de carbone ACS, Asbury, Timcal et Ketjenblack avec du
 5 soufre S₈ dans les proportions massiques suivantes C/S : 21,7/78,3 (avec les noirs de carbones ACS, Timcal et Ketjenblack) et 18,8/81,2 (avec le noir de carbone Asbury).

Les quatre mélanges C/S ainsi obtenus ont ensuite été broyés au mortier puis entreposés dans quatre récipients fermés.

10 Les quatre récipients contenant chacun un des différents mélanges broyés de carbone et de soufre ont été soumis à un traitement thermique à une température de 155°C pendant 2 heures.

Les mélanges traités thermiquement ont ensuite été broyés au mortier pour obtenir les quatre matériaux composites suivants :

- 15
- **A** comprenant du noir de carbone ACS,
 - **B** comprenant du noir de carbone Asbury,
 - **1** comprenant du noir de carbone Timcal et
 - **2** comprenant du noir de carbone Ketjenblack.

20 Le tableau 1 ci-dessous présente les caractéristiques [surface spécifique (en m²/g), volume poreux total (en cm³/g), volume poreux (en cm³/g), diamètre moyen des pores (en nm)] des différents noirs de carbone utilisés pour préparer les matériaux composites **A, B, 1 et 2** correspondants :

TABLEAU 1

Noir de Carbone	ACS	Asbury	Timcal	Ketjenblack
Surface Spécifique (m²/g)	3802 (Langmuir)	183 (B.E.T)	860 (B.E.T)	1529 (B.E.T)
Volume total (cm³/g)	1,34 (<283 nm) ^a	0,49 (< 277 nm) ^a	1,21 (< 192 nm) ^a	3,24 (< 126 nm) ^a
Volume B.J.H (cm³/g) 2-50 nm	ND	0,30	0,96	2,84
Diamètre moyen pores (B.E.T) (nm)	2,17	10,62	5,63	8,48
Diamètre moyen pores (B.J.H) (nm)	ND	7,89	4,93	7,74
Matériau composite obtenu	A (*)	B (*)	1	2

(*) : Matériaux composites ne faisant pas partie de l'invention

(^a) : diamètre moyen des pores maximum pris en compte pour calculer le volume total.

5 Les différents noirs de carbone testés dans les différents matériaux composites ne possèdent pas les mêmes caractéristiques (taille de pores, volume poreux, surface poreuse, etc...) et présentent donc des performances très différentes.

10 Il convient de noter que les matériaux composites **1** et **2** sont conformes à l'invention, alors que les matériaux composites **A** et **B** ne font pas partie de l'invention puisque les noirs de carbone ACS et Asbury à partir desquels les matériaux composites **A** et **B** ont été respectivement obtenus n'ont pas les caractéristiques souhaitées en terme de structure poreuse.

15 La surface spécifique, le volume total poreux, le volume poreux B.J.H, le diamètre moyen des pores de chacun des noirs de carbone ACS, Asbury, Timcal et Ketjenblack ont été évalués à l'aide d'un appareil vendu sous la dénomination commerciale ASAP2010, par la société Micromeritics.

Les figures 1, 2, 3 et 4 montrent respectivement les matériaux composites **A**, **B**, **1** et **2** par microscopie électronique à balayage (MEB). Les figures 1b, 2b, 3b et 4b sont respectivement des grossissements d'une partie des figures 1a, 2a, 3a et 4a.

- 5 L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) a été effectuée à l'aide d'un appareil vendu sous la dénomination commerciale JSM-7600F, par la société Jeol.

La figure 1 montre que le matériau composite **A** ne faisant pas partie de l'invention et préparé à partir du noir de carbone ACS, comprend
10 des agglomérats de soufre. En effet, le noir de carbone ACS présente une taille moyenne de pores trop petite pour permettre au soufre d'être incorporé et dispersé de façon homogène dans le noir de carbone ACS. La présence d'agglomérats importants de soufre engendre l'effondrement de l'électrode positive lors du cyclage et ne permet pas d'atteindre une bonne
15 cyclabilité.

Comme indiqué dans la présente invention, la taille des pores du carbone doit être suffisamment élevée (c'est-à-dire supérieure à 4 nm) pour permettre au soufre fondu de pénétrer à l'intérieur des pores, mais suffisamment faible (c'est-à-dire inférieure à 10 nm) pour exercer une
20 rétention suffisante des polysulfures lors du cyclage.

La figure 2 montre que dans le matériau composite **B** ne faisant pas partie de l'invention et préparé à partir du noir de carbone Asbury, le soufre semble mieux dispersé localement même s'il n'est pas présent sur toute la surface du noir de carbone Asbury. En effet, le noir de carbone Asbury
25 présente une taille moyenne de pores appropriée de l'ordre de 9-10 nm, cependant la surface spécifique du noir de carbone Asbury n'est pas suffisante pour permettre au soufre de bien se répartir dans la porosité du carbone. Enfin, son volume poreux total n'est pas non plus suffisamment élevé pour que la totalité du soufre puisse être contenue à l'intérieur de
30 celui-ci.

Les figures 3 et 4 montrent que les matériaux composites **1** et **2**, faisant partie de l'invention et préparés respectivement à partir des noirs de carbone Timcal et Ketjenblack ont la même structure que les noirs de

carbone de base. Une brillance indique la présence de soufre. Le soufre, après ce prétraitement, est réparti de façon homogène autour des grains de carbone et ne forme pas d'agglomérats à l'extérieur de ceux-ci.

5 A titre comparatif, la figure 5 montre un mélange de noir de carbone Ketjenblack et de soufre élémentaire (proportions massiques : 18,8% de noir de carbone Ketjenblack et 81,2% de soufre élémentaire) par MEB après l'étape ii) de broyage et avant l'étape iii) de traitement thermique. On observe que le soufre n'enrobe pas les grains de carbone et n'est pas dispersé de façon homogène dans l'agent carboné.

10

EXEMPLE 2

Préparation de plusieurs électrodes positives E-A, E-B, E-1 et E-2

Chacun des matériaux composites **A**, **B**, **1** et **2** obtenus dans l'exemple 1 a été mélangé à 80°C pendant 30 minutes avec du tétraéthylène glycol diméthyl éther (TEGDME), de l'Eméraldine sous forme
 15 de sel (ES), un sel de lithium (LiTFSI) et de la *N*-méthylpyrrolidone (NMP) dans un mélangeur vendu sous la dénomination commerciale Plastograph® EC par la société Brabender®. La quantité de NMP utilisée représentait au plus 30% en masse environ de la masse totale du matériau composite, du TEGDME, de l'ES et du sel de lithium.

20 Chacune des pâtes ainsi obtenues a ensuite été laminée à 95°C sur un collecteur de courant en aluminium recouvert d'une couche à base de carbone.

Chacun des films ainsi obtenus a été séché à 105°C pendant 30 minutes pour obtenir une électrode positive sous forme de film conforme
 25 à l'invention.

Le tableau 2 ci-dessous présente la composition massique des quatre électrodes obtenues :

TABLEAU 2

Electrode	Noir de carbone (%)	Sel de lithium (%)	TEGDME (%)	PANI (%)	S (%)
E-A^(*)	15,01	17,85	4,14	9,00	54,00
E-B^(*)	12,48	19,96	4,63	9,00	53,93
E-1	14,98	17,93	4,16	9,00	53,93
E-2	15,00	17,85	4,15	9,00	54,00

(*) : Electrode ne faisant pas partie de l'invention

EXEMPLE 3

Fabrication de batteries comprenant les électrodes positives **E-A**, **E-B**, **E-1** et **E-2**

5

a) Préparation d'un électrolyte polymère gélifié **EG** conforme à l'invention

Du sel de lithium (LiTFSI) (39% en masse) a été dissous dans du TEGDME (6% en masse) sous agitation magnétique à 50°C. Puis, au
10 mélange obtenu, ont été ajoutés un copolymère du POE Zeospan[®] (20% en masse) et du PVdF-co-HFP, (35% en masse). Le mélange résultant a été malaxé dans le mélangeur Plastograph[®] EC tel que décrit dans l'exemple 2, à 130°C pendant 1 heure. La pâte d'électrolyte obtenue a été laminée à 125°C entre deux films plastiques de PET siliconés.

15

b) Montage des batteries

Quatre batteries **B-A**, **B-B**, **B-1** et **B-2** ont été respectivement préparées en assemblant sous atmosphère anhydre (air avec un point de rosée < -40°C) par laminage à 5 bars et à 80°C :

- chacune des quatre électrodes positives **E-A**, **E-B**, **E-1** et **E-2**
20 obtenues dans l'exemple 2,

- l'électrolyte polymère gélifié **EG** tel qu'obtenu ci-dessus à l'étape a), et

- une électrode négative comprenant du lithium métal sous forme d'un film de lithium métal de 100 µm d'épaisseur environ.

Le tableau 3 ci-dessous présente les différentes batteries **B-A**, **B-B**, **B-1** et **B-2** fabriquées respectivement avec les électrodes positives **E-A**, **E-B**, **E-1** et **E-2** et l'électrolyte polymère gélifié **EG** :

TABLEAU 3

Batteries	Electrode positive	Electrolyte	Commentaires
B-1	E-1	EG	Batterie faisant partie de l'invention
B-2	E-2	EG	Batterie faisant partie de l'invention
B-A^(*)	E-A	EG	Batterie ne faisant pas partie de l'invention : matériau composite non conforme à l'invention
B-B^(*)	E-B	EG	Batterie ne faisant pas partie de l'invention : matériau composite non conforme à l'invention

5 ^(*) : Batterie ne faisant pas partie de l'invention

Les mesures de capacité spécifiques pendant la décharge pour les batteries **B-A**, **B-B**, **B-1** et **B-2** sont reportées sur la figure 6, figure sur laquelle la capacité spécifique (en mAh/g) est fonction du nombre de cycles avec un régime de courant de 2 lithiums en 10 h (~ C/10). Sur cette figure 6, les mesures de capacités spécifiques pendant la décharge sont faites par rapport à la masse de soufre. D'après la figure 6, les batteries **B-1** (courbe avec les carrés pleins) et **B-2** (courbe avec les ronds pleins) faisant partie de l'invention présentent une capacité spécifique initiale d'environ 550 à 600 mAh/g, alors que les batteries **B-A** (courbe avec les losanges pleins) et **B-B** (courbe avec les triangles pleins) ne faisant pas partie de l'invention présentent une capacité spécifique initiale plus faible d'environ 500 à 525 mAh/g. De plus, la tenue au cyclage des batteries **B-A** et **B-B** est très insuffisante puisque la capacité spécifique diminue drastiquement après 2 cycles.

20 En particulier, la capacité spécifique de la batterie **B-2** est stable sur au moins 10 cycles.

Ces résultats montrent que la nature de l'agent carboné (e.g. structure poreuse) utilisé pour préparer le matériau composite est importante, afin d'obtenir une capacité spécifique initiale élevée et une
25 bonne cyclabilité.

EXEMPLE 4**Préparation de deux électrodes positives E-3 et E-4 conformes à l'invention**

Un matériau composite **2'** a été préparé comme dans l'exemple 1, mais avec un mélange de soufre S₈ et de noir de carbone Ketjenblack dans les proportions massique C/S : 18,8/81,2.

Chacun des matériaux composites **2** (obtenu dans l'exemple 1) et **2'** (tel que défini ci-dessus) a été mélangé à 80°C pendant 30 minutes avec du TEGDME, du PEI ou du PVdF-co-HFP, du LiTFSI, de l'eau (pour le matériau composite **2**) ou de la NMP (pour le matériau composite **2'**) dans le mélangeur Plastograph® EC tel que décrit dans l'exemple 2. La quantité de solvant utilisée (eau ou NMP) représentait au plus 30% en masse en environ de la masse totale du mélange de matériau composite, du TEGDME, du PEI ou PVdF-co-HFP, et du LiTFSI.

Chacune des pâtes ainsi obtenues a ensuite été laminée à 95°C sur un collecteur de courant en aluminium recouvert d'une couche à base de carbone.

Chacun des films ainsi obtenus a été séchée à 105°C pendant 30 minutes pour obtenir une électrode positive sous forme de film conforme à l'invention.

Le tableau 4 ci-dessous présente la composition massique des deux électrodes **E-3** et **E-4** faisant partie de l'invention et obtenues par le procédé décrit ci-dessus :

TABLEAU 4

Electrode	Noir de carbone (%)	LiTFSI (%)	TEGDME (%)	PVdF-co-HFP (%)	PEI (%)	S (%)
E-3	12,5	20	3	10	0	54
E-4	15	3,9	15,1	0	12	54

EXEMPLE 5**Préparation de trois électrodes positives E-C, E-D et E-E non conformes à l'invention**

L'électrode positive **E-C** a été préparée par extrusion d'un mélange
5 de poudres de matériau composite **2'** obtenu dans l'exemple 4, de sel de lithium (LiTFSI) et de copolymère du POE, puis par laminage à 95°C de la pâte ainsi obtenue sur un collecteur de courant en aluminium recouvert d'une couche à base de carbone. La pâte a ensuite été séchée à 105°C pendant 30 minutes pour obtenir une électrode positive sous forme de film
10 non conforme à l'invention.

L'électrode positive **E-C** ne fait pas partie de l'invention puisqu'elle ne contient pas de polyéther linéaire liquide de faible masse molaire tel que défini dans l'invention.

L'électrode positive **E-D** a été préparée par extrusion d'un mélange
15 de soufre élémentaire S_8 , de noir de carbone Ketjenblack, de sel de lithium (LiTFSI) et de polyéther linéaire liquide de faible masse molaire TEGDME, puis par laminage à 95°C de la pâte ainsi obtenue sur un collecteur de courant en aluminium recouvert d'une couche à base de carbone. La pâte a ensuite été séchée à 105°C pendant 30 minutes pour obtenir une électrode
20 positive sous forme de film non conforme à l'invention.

L'électrode positive **E-D** ne fait pas partie de l'invention puisque le mélange d'agent soufré et d'agent carboné n'a pas subi de prétraitement avant la fabrication de l'électrode positive.

L'électrode positive **E-E** a été préparée par extrusion d'un mélange
25 de soufre élémentaire S_8 , de noir de carbone Ketjenblack, de sel de lithium (LiTFSI) et de copolymère du POE, puis par laminage à 95°C de la pâte ainsi obtenue sur un collecteur de courant en aluminium recouvert d'une couche à base de carbone. La pâte a ensuite été séchée à 105°C pendant 30 minutes pour obtenir une électrode positive sous forme de film non
30 conforme à l'invention.

L'électrode positive **E-E** ne fait pas partie de l'invention puisqu'elle ne contient pas de polyéther linéaire liquide de faible masse molaire tel que

défini dans l'invention et que le mélange d'agent soufré et d'agent carboné n'a pas subi de prétraitement avant la fabrication de l'électrode positive.

Le tableau 5 ci-dessous présente la composition massique des trois électrodes **E-C**, **E-D**, et **E-E** ne faisant partie de l'invention et obtenues par

5 le procédé décrit ci-dessus :

TABLEAU 5

Electrode	Noir de carbone (%)	LiTFSI (%)	Copolymère du POE (%)	PVdF-co-HFP (%)	TEGDME (%)	S (%)
E-C^(*)	15	6	25	10	0	54
E-D^(*)	7	17	0	20	3	54
E-E^(*)	5	9	16	16	0	54

(*) : Electrode ne faisant pas partie de l'invention

EXEMPLE 6

Fabrication de batteries comprenant les électrodes positives E-C, E-D, E-E, E-3 et E-4

10

a) Préparation d'un électrolyte polymère gélifié **EG** conforme à l'invention

Du sel de lithium (LiTFSI) (39% en masse) a été dissous dans du TEGDME (6% en masse) sous agitation magnétique à 50°C. Puis, au

15 mélange obtenu, ont été ajoutés un copolymère du POE Zeospan[®] (20% en masse) et du PVdF-co-HFP (35% en masse). Le mélange résultant a été malaxé dans le mélangeur Plastograph[®] EC tel que décrit dans l'exemple 2, à 130°C pendant 1 heure. La pâte d'électrolyte obtenue a été laminée à 125°C entre deux films plastiques de PET siliconés.

20

b) Préparation d'un électrolyte polymère solide **ES** non conforme à l'invention

L'électrolyte polymère solide a été préparé par extrusion d'un mélange de sel de lithium (LiTFSI) (12% en masse), de copolymère du POE Zeospan[®] (48% en masse) et de PVDF-co-HFP (40% en masse), puis par

laminage de la pâte d'électrolyte obtenue à 125°C entre deux films plastiques de PET siliconés.

c) Montage des batteries

Cinq batteries **B-C**, **B-D**, **B-E**, **B-3** et **B-4** ont été préparées en 5 assemblant par laminage à 5 bars, à 80°C et sous atmosphère anhydre (air avec un point de rosée < -40°C) :

- chacune des cinq électrodes positives **E-C**, **E-D**, **E-E**, **E-3** et **E-4** obtenues dans les exemples 4 et 5,
- l'un des électrolytes polymères **ES** ou **EG** tels qu'obtenus ci-dessus 10 à l'étape a) ou b), et
- une électrode négative comprenant du lithium métal.

Le tableau 6 ci-dessous présente les différentes batteries **B-C**, **B-D**, **B-E**, **B-3** et **B-4** respectivement fabriquées avec les électrodes positives **E-C**, **E-D**, **E-E**, **E-3** et **E-4** et l'un des électrolytes polymères **ES** ou **EG** :

15

TABLEAU 6

Batterie	Electrode positive	Electrolyte	Commentaires
B-3	E-3	EG	Batterie faisant partie de l'invention
B-4	E-4	EG	Batterie faisant partie de l'invention
B-C	E-C	ES	Batterie ne faisant pas partie de l'invention : électrolyte et électrode non conformes à l'invention
B-D	E-D	EG	Batterie ne faisant pas partie de l'invention : électrode non conforme à l'invention
B-E	E-E	ES	Batterie ne faisant pas partie de l'invention : électrolyte et électrode non conformes à l'invention

Les mesures de capacité spécifiques pendant la décharge pour les batteries **B-C**, **B-D**, **B-E**, **B-3** et **B-4** sont reportées sur la figure 7, figure sur laquelle la capacité spécifique (en mAh/g) est fonction du nombre de 20 cycles avec un régime de courant de 2 lithiums en 10 heures (~ C/10). Sur cette figure 7, les mesures de capacité spécifique pendant la décharge sont

faites par rapport à la masse de soufre. D'après la figure 7, les batteries **E-3** (courbe avec les carrés noirs pleins) et **E-4** (courbe avec les ronds noirs pleins) faisant partie de l'invention présentent respectivement une capacité spécifique initiale d'environ 210 et 490 mAh/g, et les batteries **E-C** (courbe avec les triangles gris pleins), **E-D** (courbe avec les losanges gris pleins) et **E-E** (courbe avec les losanges noirs pleins) ne faisant partie de l'invention présentent respectivement une capacité spécifique initiale d'environ 290, 210 et 425 mAh/g. En outre, les batteries **B-C**, **B-D** et **B-E** présentent une tenue au cyclage très insuffisante puisque la capacité spécifique diminue drastiquement après 2 cycles.

La capacité spécifique des batteries **E-3** et **E-4** est stable pendant au moins 10 cycles.

Ces résultats montrent que la combinaison du prétraitement du mélange d'agent carboné et d'agent soufré et de l'utilisation de l'électrolyte polymère gélifié permet d'obtenir en même temps une nette amélioration de la capacité spécifique initiale et de la cyclabilité.

Ainsi, un véritable effet de synergie des compositions de l'électrode positive et de l'électrolyte est observé, notamment à 100°C (température de fonctionnement de la batterie dans les exemples de l'invention).

En effet, lorsque l'électrolyte polymère gélifié **EG** est remplacé par un électrolyte polymère solide **ES** (batterie **B-C**, courbe avec les triangles pleins gris), la capacité de décharge diminue après seulement quelques cycles. De la même façon, lorsque l'électrolyte polymère gélifié **EG** est remplacé par un électrolyte polymère solide **ES** et que le prétraitement du mélange d'agent soufré et d'agent carboné n'est pas effectué (batterie **B-E**, courbe avec les losanges noirs pleins), la capacité de décharge diminue drastiquement après seulement quelques cycles. De même, l'utilisation d'un électrolyte polymère gélifié **EG** avec une électrode positive classique, c'est-à-dire sans prétraitement du mélange d'agent soufré et d'agent carboné (batterie **B-D**, courbe avec les losanges gris pleins) donne des résultats similaires.

En revanche, l'utilisation d'une électrode positive et d'un électrolyte tous deux conformes à l'invention (batterie **B-3**, courbe avec les carrés

noirs pleins) permet d'observer une stabilisation et même une légère augmentation de la capacité même après un nombre de cycles plus importants. La cyclabilité est donc fortement améliorée grâce à l'invention.

La figure 7 montre également que l'ajout dans l'électrode positive
5 d'un polymère conducteur tel que le PEI permet de garantir une bonne cyclabilité de la batterie tout en augmentant d'environ 50% la valeur de la capacité de décharge initiale (batterie **B-4**, courbe avec les ronds noirs pleins).

REVENDECATIONS

1. Electrode positive caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins un matériau composite comprenant du soufre (S) et du carbone (C), en tant que matière active d'électrode,

- au moins un liant polymère P_1 ,

- au moins un polyéther linéaire liquide de faible masse molaire, et

- au moins un sel de lithium L_1 ,

en ce que le soufre (S) représente au moins 40% en masse par rapport à la masse totale de ladite électrode positive, et

en ce que le matériau composite comprenant du soufre (S) et du carbone (C) est obtenu selon les étapes suivantes :

- i) une étape de mélange d'un agent carboné essentiellement mésoporeux et d'un agent soufré choisi parmi le soufre élémentaire S_8 et un composé organique soufré comprenant au moins une liaison S-S, la quantité de soufre (S) dans ledit mélange allant de 75% à 85% en masse,

- ii) une étape de broyage du mélange obtenu à l'étape précédente i),

- iii) une étape de traitement thermique du mélange broyé obtenu à l'étape précédente ii) dans un récipient fermé, à une température suffisante pour faire fondre le soufre,

- iv) une étape de broyage du mélange traité thermiquement de l'étape précédente iii),

ledit agent carboné utilisé à l'étape i) présentant les caractéristiques suivantes :

- une surface spécifique S_{BET} supérieure ou égale à 700 m²/g, ladite surface spécifique étant calculée par la méthode B.E.T,

- une taille moyenne des mésopores comprise entre 4 et 10 nm, ladite taille étant calculée par la méthode B.J.H,

- un volume poreux total supérieur ou égal à 1 cm³/g, ledit volume

poreux total étant calculé par la méthode B.E.T.

2. Electrode positive selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'agent carboné est du noir de carbone.

3. Electrode positive selon la revendication 1 ou la revendication 2, caractérisé en ce que la température suffisante du traitement thermique de l'étape iii) va de 115°C à 270°C.

4. Electrode positive selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape iii) est effectuée sous atmosphère d'air sec.

5. Electrode positive selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 2 à 20% en masse de polyéther linéaire liquide de faible masse molaire, par rapport à la masse totale de l'électrode positive.

6. Electrode positive selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyéther linéaire liquide de faible masse molaire est choisi parmi :

- * les polyéthylènes glycols de formule $H-[O-CH_2-CH_2]_m-OH$, dans laquelle m est compris entre 1 et 13,

- * les éthers de glycol de formule $R-[O-CH_2-CH_2]_p-O-R'$, dans laquelle p est compris entre 1 et 13 et R et R', identiques ou différents, sont des groupes alkyles linéaires, substitués ou cycliques,

- * les éthers de formule $R^1-[CH_2-O]_q-R^{1'}$, dans laquelle q est compris entre 1 et 13, R^1 et $R^{1'}$, identiques ou différents, sont des alkyles linéaires, substitués ou cycliques,

- * les éthers cycliques, les polyéthers cycliques, et

- * un de leurs mélanges.

7. Electrode positive selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polyéther est le tétra éthylène glycol diméthyléther (TEGDME).

8. Electrode positive selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend de 5 à 20% en masse de liant polymère P_1 , par rapport à la masse totale de l'électrode positive.

9. Electrode positive selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend 2 à 25% en masse de sel de lithium L_1 , par rapport à la masse totale de l'électrode positive.

10. Electrode positive selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le liant polymère P_1 est le polyéthylèneimine (PEI) ou la polyaniline sous forme de sel émeraude (ES).

11. Procédé de fabrication d'une électrode positive telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

a) une étape de mélange d'un matériau composite comprenant du soufre et du carbone et tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 10 avec au moins un liant polymère P_1 , au moins un sel de lithium L_1 , au moins un polyéther linéaire liquide de faible masse molaire, et éventuellement au moins un solvant dudit liant polymère P_1 , pour obtenir une pâte d'électrode,

b) une étape d'application de ladite pâte d'électrode sur au moins un support,

c) une étape de séchage de ladite pâte d'électrode pour obtenir une électrode positive sous forme de film supporté.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce que ledit solvant représente moins de 30% en masse de la masse totale du mélange de matériau composite, de liant polymère P_1 , de sel de lithium L_1 et de polyéther.

13. Procédé selon la revendication 11 ou la revendication 12, caractérisé en ce que l'étape a) est réalisée par extrusion ou par broyage.

14. Batterie lithium-soufre, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- une électrode positive telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou telle que fabriquée selon le procédé défini à l'une quelconque des revendications 11 à 13,

- une électrode négative métallique choisie parmi le lithium et un alliage de lithium,

- un électrolyte polymère gélifié comprenant au moins un polyéther linéaire liquide de faible masse molaire tel que défini à la revendication 6, au moins un sel de lithium L_2 et au moins un liant polymère P_2 .

15. Batterie lithium-soufre selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'électrolyte polymère gélifié comprend de 20 à 45% en masse de sel de lithium L_2 , par rapport à la masse totale de l'électrolyte polymère gélifié.

16. Batterie lithium-soufre selon la revendication 14 ou la revendication 15, caractérisée en ce que le sel de lithium L_2 est choisi parmi le fluorate de lithium ($LiFO_3$), le bis(trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium ($LiTFSI$), l'hexafluorophosphate de lithium ($LiPF_6$), le fluoroborate de lithium ($LiBF_4$), le métaborate de lithium ($LiBO_2$), le perchlorate de lithium ($LiClO_4$), le nitrate de lithium ($LiNO_3$), le lithium bis(fluorosulfonyl)imide ($LiFSI$), et leurs mélanges.

17. Batterie lithium-soufre selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisée en ce que l'électrolyte polymère gélifié comprend de 3 à 20% en masse de polyéther, par rapport à la masse totale de l'électrolyte polymère gélifié.

18. Batterie lithium-soufre selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisée en ce que l'électrolyte polymère gélifié comprend de 40 à 80% en masse de liant polymère P_2 , par rapport à la masse totale de l'électrolyte polymère gélifié.

19. Batterie lithium-soufre selon l'une quelconque des revendications 14 à 18, caractérisée en ce que le liant polymère P_2 est choisi parmi les polyoléfines telles que les homopolymères ou les copolymères d'éthylène et de propylène, ou un mélange d'au moins deux de ces polymères ; les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène (e.g. POE, copolymère du POE), d'oxyde de méthylène, d'oxyde de propylène, d'épichlorhydrine ou d'allylglycidyléther, ou leurs mélanges ; les polymères halogénés tels que les homopolymères et les copolymères de chlorure de vinyle, de fluorure de

vinylidène (PVdF), de chlorure de vinylidène, de tétrafluorure d'éthylène, ou de chlorotrifluoroéthylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP) ou leurs mélanges ; les polymères non conducteurs électroniques de type anionique tels que le poly(styrène sulfonate), le poly(acide acrylique), le poly(glutamate), l'alginate, la pectine, ou leurs mélanges ; les polyacrylates ; et un de leurs mélanges.

20. Procédé de fabrication d'une batterie lithium-soufre telle que définie à l'une quelconque des revendications 14 à 19, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

A) une étape de préparation d'un électrolyte polymère gélifié tel que défini à l'une quelconque des revendications 14 à 19 ; et

B) une étape d'assemblage d'une électrode positive telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 10 ou telle que fabriquée selon le procédé défini à l'une quelconque des revendications 11 à 13, d'une électrode négative, et de l'électrolyte polymère gélifié tel qu'obtenu à l'étape précédente A).

1/4

a)

b)

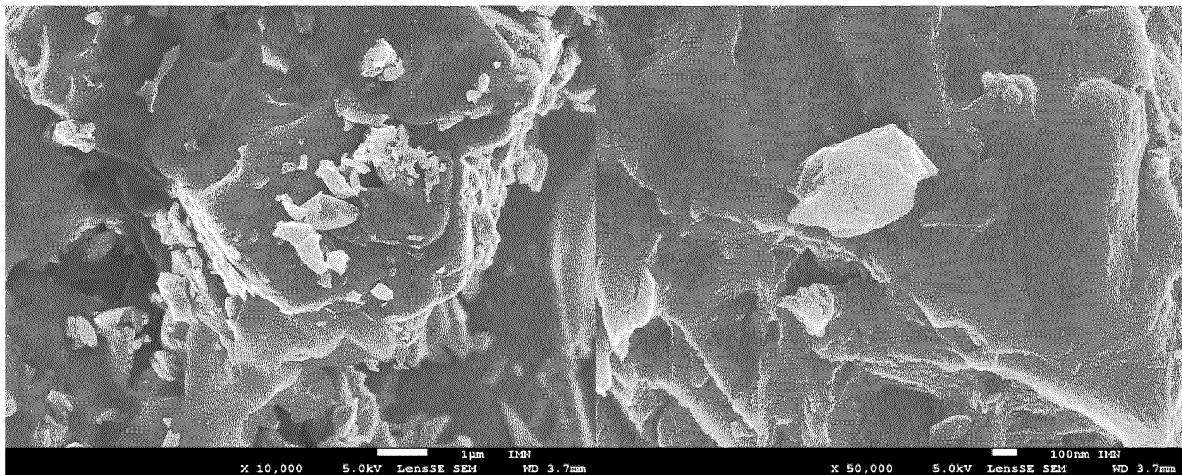


FIG.1

a)

b)

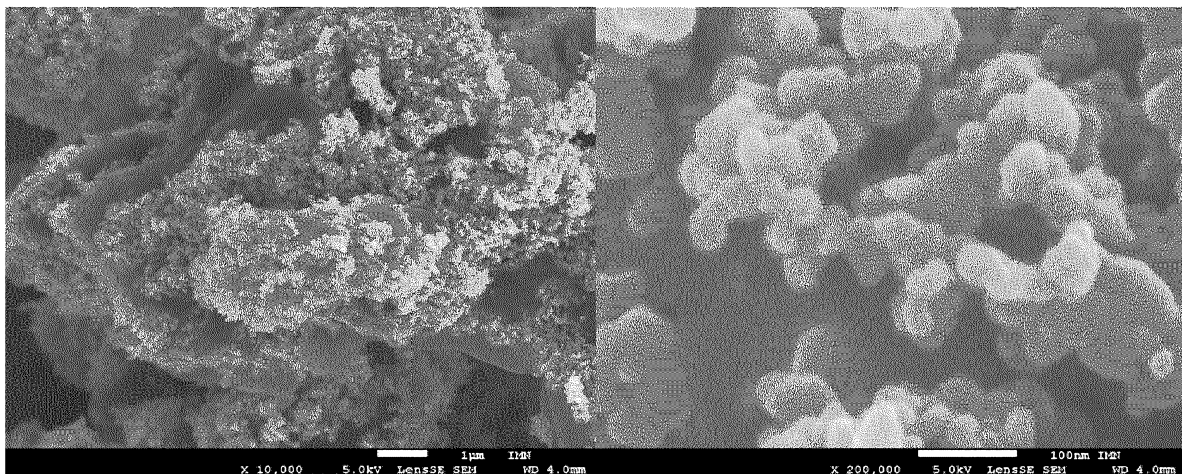


FIG.2

2/4

a)

b)

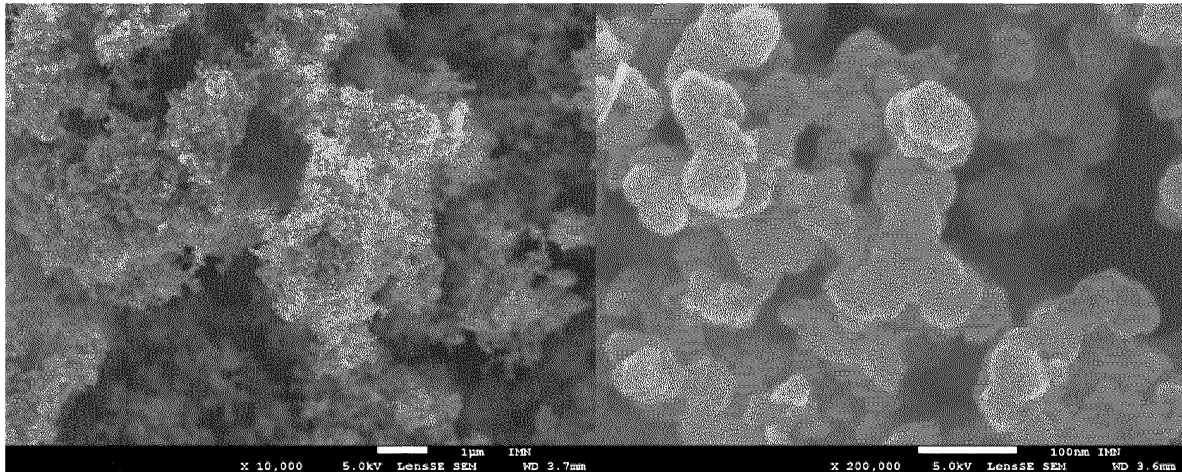


FIG.3

a)

b)

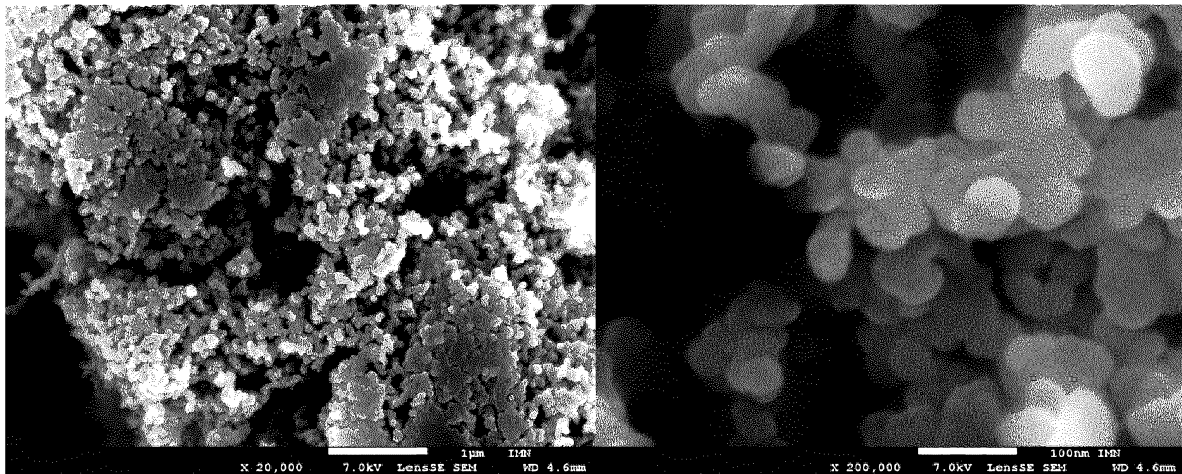
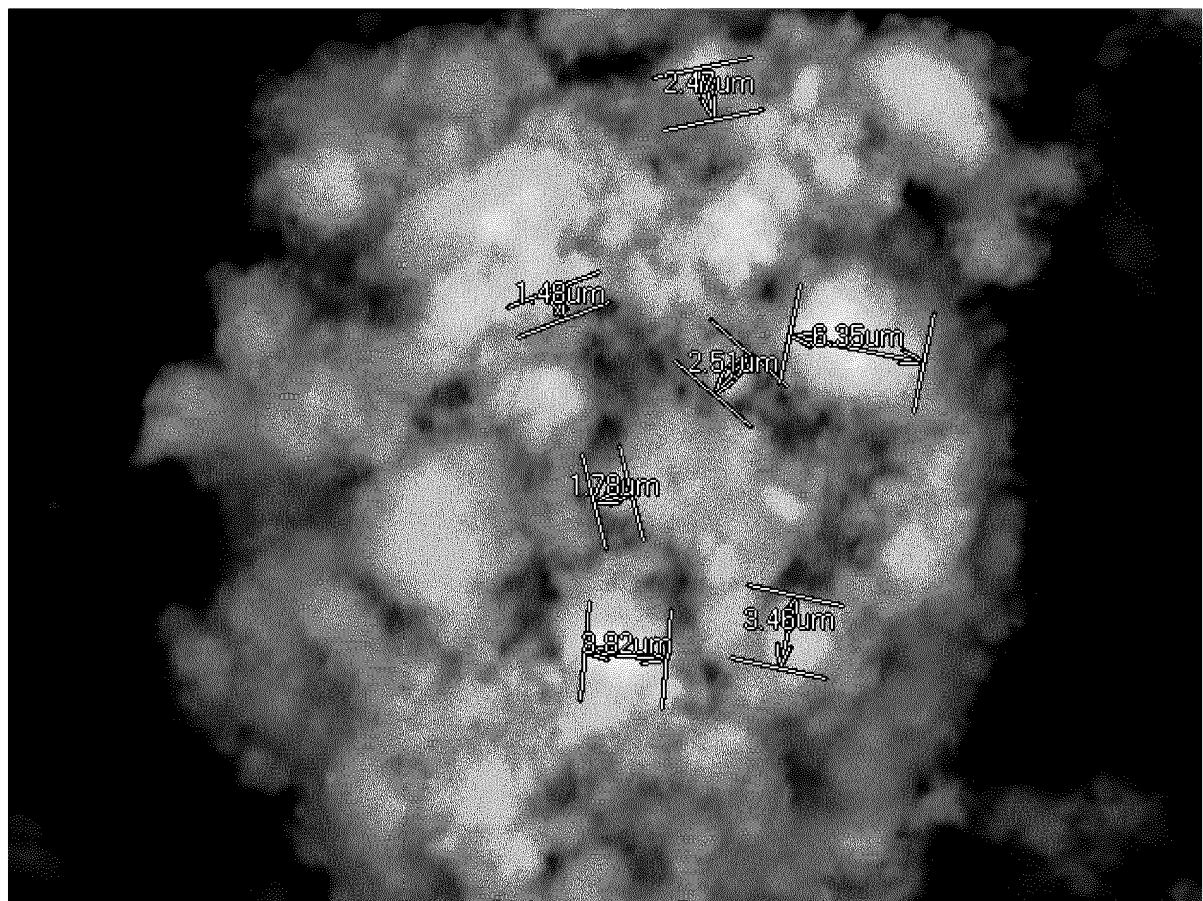


FIG.4



S-KB0004

2014/01/14

17:06 A

D10.3 x3.0k

30 μm

broyé

FIG.5

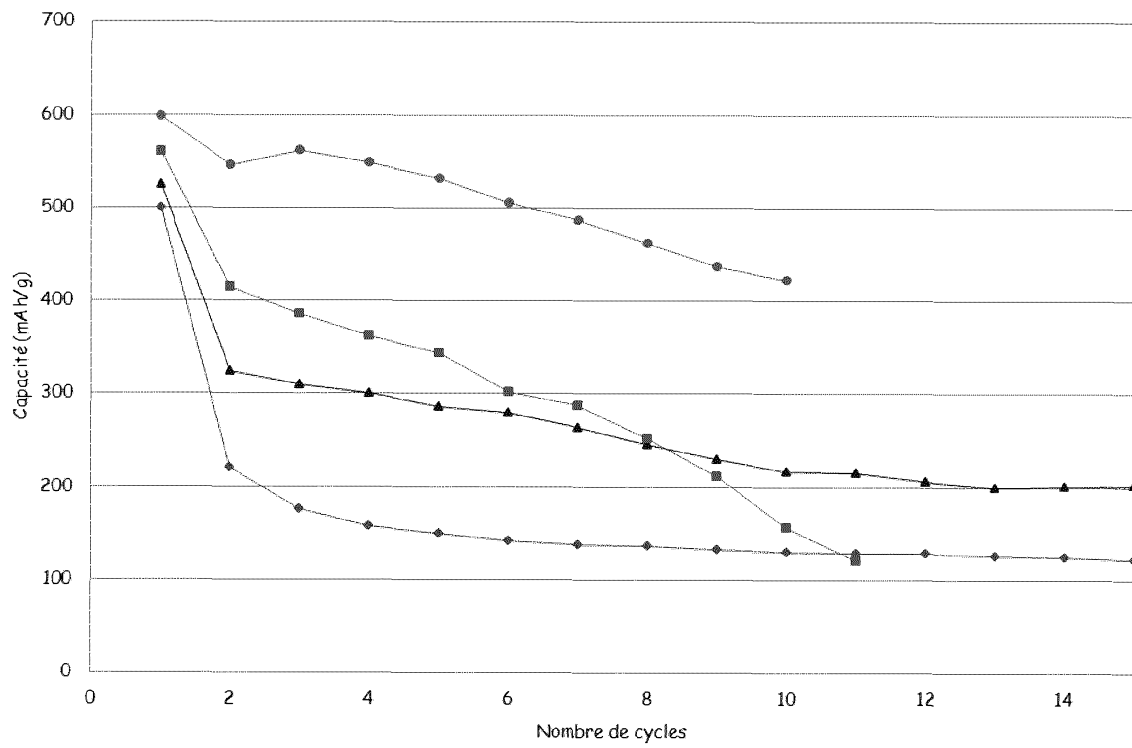


FIG.6

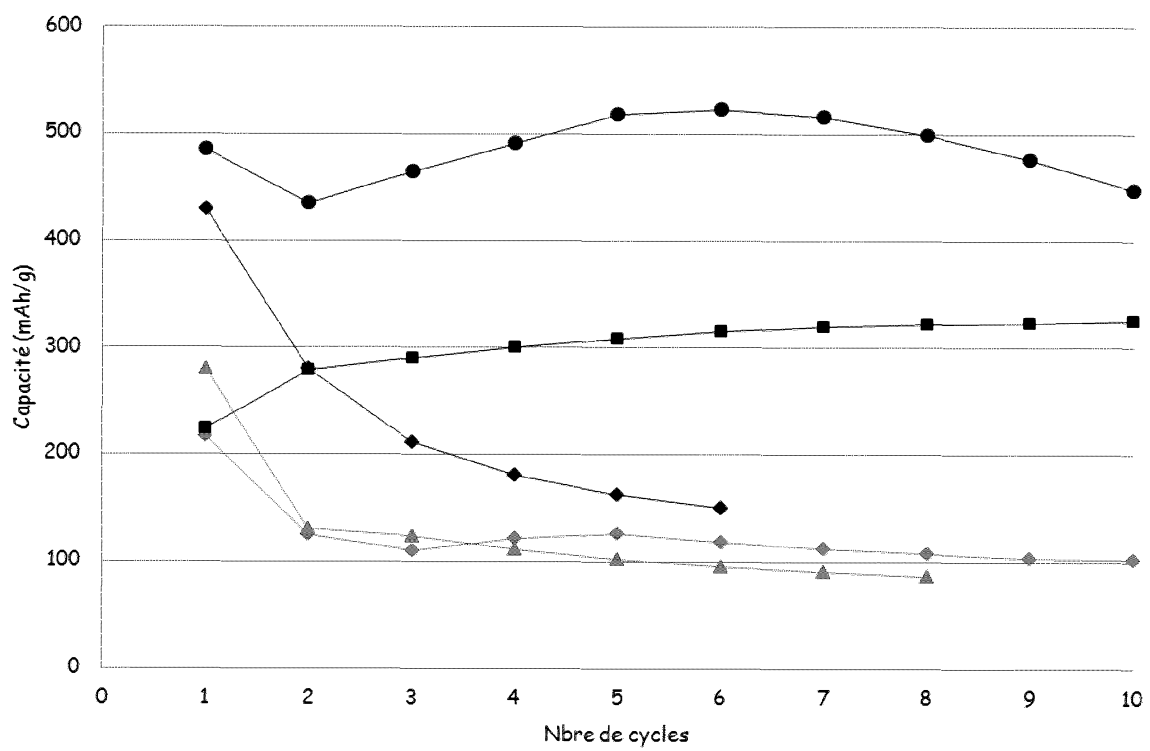


FIG.7

RAPPORT DE RECHERCHE

articles L.612-14, L.612-53 à 69 du code de la propriété intellectuelle

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

L'I.N.P.I. annexe à chaque brevet un "RAPPORT DE RECHERCHE" citant les éléments de l'état de la technique qui peuvent être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention, au sens des articles L. 611-11 (nouveau) et L. 611-14 (activité inventive) du code de la propriété intellectuelle. Ce rapport porte sur les revendications du brevet qui définissent l'objet de l'invention et délimitent l'étendue de la protection.

Après délivrance, l'I.N.P.I. peut, à la requête de toute personne intéressée, formuler un "AVIS DOCUMENTAIRE" sur la base des documents cités dans ce rapport de recherche et de tout autre document que le requérant souhaite voir prendre en considération.

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

☒ Le demandeur a présenté des observations en réponse au rapport de recherche préliminaire.

☐ Le demandeur a maintenu les revendications.

☒ Le demandeur a modifié les revendications.

☐ Le demandeur a modifié la description pour en éliminer les éléments qui n'étaient plus en concordance avec les nouvelles revendications.

☐ Les tiers ont présenté des observations après publication du rapport de recherche préliminaire.

☐ Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

La répartition des documents entre les rubriques 1, 2 et 3 tient compte, le cas échéant, des revendications déposées en dernier lieu et/ou des observations présentées.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 1 ci-après sont susceptibles d'être pris en considération pour apprécier la brevetabilité de l'invention.

☒ Les documents énumérés à la rubrique 2 ci-après illustrent l'arrière-plan technologique général.

☐ Les documents énumérés à la rubrique 3 ci-après ont été cités en cours de procédure, mais leur pertinence dépend de la validité des priorités revendiquées.

☐ Aucun document n'a été cité en cours de procédure.

1. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE SUSCEPTIBLES D'ETRE PRIS EN CONSIDERATION POUR APPRECIER LA BREVETABILITE DE L'INVENTION

NEANT

2. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE ILLUSTRANT L'ARRIERE-PLAN TECHNOLOGIQUE GENERAL

CN 101 567 437 A (UNIV XIAMEN [CN]) 28 octobre 2009 (2009-10-28)

WU F ET AL: "Electrochemical performance of sulfur composite cathode materials for rechargeable lithium batteries", CHINESE CHEMICAL LETTERS, ELSEVIER LTD, GB, vol. 20, no. 10, 1 octobre 2009 (2009-10-01), pages 1255-1258, XP026495482, ISSN: 1001-8417, DOI: 10.1016/J.CCLET.2009.04.036 [extrait le 2009-07-08]

EP 1 324 409 A2 (SAMSUNG SDI CO LTD [KR]) 2 juillet 2003 (2003-07-02)

WANG J ET AL: "Polymer lithium cells with sulfur composites as cathode materials", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 48, no. 13, 15 juin 2003 (2003-06-15), pages 1861-1867, XP004429413, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00258-5

CN 102 447 113 A (UNIV NANKAI) 9 mai 2012 (2012-05-09)

3. ELEMENTS DE L'ETAT DE LA TECHNIQUE DONT LA PERTINENCE DEPEND DE LA VALIDITE DES PRIORITES

NEANT