(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

**INSTITUT NATIONAL DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE**

COURBEVOIE

(11) **N° de publication :** ***3 142 468***

(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) **N° d'enregistrement national :** **23 13111**

(51) Int Cl[8] : ***C 01 B 19/00*** *(2024.01), C 01 B 32/05, H 01 M 4/58*

# (12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 27.11.23.

(30) **Priorité :** 07.02.20 US 16/784,703.

(43) **Date de mise à la disposition du public de la demande :** 31.05.24 Bulletin 24/22.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire :** *Ce dernier n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :** Division demandée le 27/11/23 bénéficiant de la date de dépôt du 08/02/21 de la demande initiale n° 2101194.

( ) **Demande(s) d'extension :**

(71) **Demandeur(s) :** *II-VI DELAWARE, INC Entreprise américaine* — US et *CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS (CSIC) Entreprise espagnole* — ES.

(72) **Inventeur(s) :** SEVILLA SOLIS MARTA, ARIAS ANTONIO, XU Wen-Qing, LI Xiaoming, PATKAR Shailesh et EISSLER Elgin.

(73) **Titulaire(s) :** II-VI DELAWARE, INC Entreprise américaine, CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS (CSIC) Entreprise espagnole.

(74) **Mandataire(s) :** Lavoix.

## (54) SÉLÉNIUM IMMOBILISÉ SUR DU CARBONE POREUX EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE, PROCÉDÉ DE FABRICATION ET UTILISATIONS DE SÉLÉNIUM IMMOBILISÉ DANS UNE BATTERIE RECHARGEABLE.

(57) SÉLÉNIUM IMMOBILISÉ SUR DU CARBONE POREUX EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE, PROCÉDÉ DE FABRICATION ET UTILISATIONS DE SÉLÉNIUM IMMOBILISÉ DANS UNE BATTERIE RECHARGEABLE

Dans une méthode de préparation d'un système ou d'un corps immobilisé au sélénium, un mélange sélénium - carbone - oxygène est formé. Le mélange est ensuite chauffé à une température supérieure à la température de fusion du sélénium et le mélange chauffé est ensuite refroidi à la température ambiante ou ambiante, formant ainsi le système ou le corps de sélénium immobilisé.

Figure pour l'abrégé : Aucune

FR 3 142 468 - A1

# Description

## Titre de l'invention : SÉLÉNIUM IMMOBILISÉ SUR DU CARBONE POREUX EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE, PROCÉDÉ DE FABRICATION ET UTILISATIONS DE SÉLÉNIUM IMMOBILISÉ DANS UNE BATTERIE RECHARGEABLE

### Domaine de l'invention

[0001] La présente demande concerne le domaine des batteries secondaires au lithium à haute densité d'énergie. Plus particulièrement, la demande porte sur un procédé de préparation de matériaux nano-composites de carbone-sélénium et leurs applications. La présente invention concerne également le sélénium immobilisé comprenant du sélénium et du carbone. Elle porte également sur un procédé de fabrication et sur l'utilité du sélénium immobilisé. L'une des utilisations du sélénium immobilisé est dans une batterie rechargeable. La présente invention concerne également une batterie rechargeable qui peut effectuer un cycle de décharge-charge à un rythme rapide (par exemple, à un taux de 10 C) avec un niveau minimal de perte de capacité, tout en étant capable de récupérer substantiellement ses performances électrochimiques, telles que la capacité spécifique, lorsqu'elle est chargée à faible vitesse, par exemple à un taux de 0,1 C.

### Description de l'état de la technique

[0002] Avec l'augmentation de la demande humaine en énergie, les batteries secondaires à haute densité massique d'énergie et à haute densité volumétrique d'énergie, telles que les batteries au lithium-soufre et au lithium-sélénium, ont suscité un grand intérêt. Les éléments du groupe 6A du tableau périodique, tels que le soufre et le sélénium, ont montré des mécanismes de réaction à deux électrons dans le processus de réaction électrochimique avec le lithium. Bien que la capacité spécifique massique théorique du sélénium (675 mAh/g) soit inférieure à celle du soufre (1675 mAh/g), le sélénium a une densité plus élevée (4,82 g/cm3) que le soufre (2,07 g/cm3). Par conséquent, la densité volumétrique d'énergie théorique du sélénium (3253 mAh/cm3) est proche de la densité volumétrique d'énergie théorique du soufre (3467 mAh/cm3). En même temps, comparé au soufre, qui est proche d'un matériau électriquement isolant, le sélénium est un semi-conducteur électrique et présente de meilleures propriétés de conduction électrique. Par conséquent, comparé au soufre, le sélénium peut démontrer un niveau d'activité plus élevé et une meilleure efficacité d'utilisation même à un niveau de charge plus élevé, ce qui conduit à des systèmes de batteries à haute densité d'énergie et de puissance. De plus, un composite sélénium-carbone peut présenter une amélioration supplémentaire de la conductivité électrique par rapport à un composite

soufre-carbone pour obtenir un matériau d'électrode ayant une activité plus élevée.

[0003] Comme décrit dans la publication du brevet n° CN104393304A, en faisant passer du séléniure d'hydrogène gazeux à travers une solution de dispersion de graphène, la chaleur du solvant réduit l'oxyde de graphène en graphène, tout en oxydant le séléniure d'hydrogène en sélénium. Le matériau d'électrode sélénium-graphène ainsi préparé est couplé à un système d'électrolyte à base d'éther, 1,5M de bis-trifluorométhane sulfonimide de lithium (LiTFSI) / 1,3-dioxolane (DOL) + diméthyléther (DME) (rapport de volume 1 : 1) ; la capacité spécifique de charge atteint 640 mAh/g (approchant la capacité spécifique théorique du sélénium) dans le premier cycle. Toutefois, dans le processus de charge-décharge, les ions polyséléniure se dissolvent dans l'électrolyte, montrant un degré important d'effet de navette, qui provoque en conséquence une diminution de la capacité. En même temps, les procédures de préparation du matériau brut d'oxyde de graphène utilisé dans ce processus sont compliquées et ne conviennent pas à la production industrielle.

[0004] Le brevet CN104201389B décrit un matériau de cathode pour une batterie au lithium-sélénium, utilisant un collecteur de courant en composite de carbone poreux à couches contenant de l'azote, qui a été composé avec du sélénium. Lors de la préparation du collecteur de courant composite en carbone poreux stratifié contenant de l'azote, un polymère conducteur contenant de l'azote est d'abord déposé ou développé sur la surface d'un morceau de papier et suivi d'une activation alcaline et d'une carbonisation à haute température, produisant un collecteur de courant composite en carbone poreux stratifié contenant de l'azote où une fibre de carbone constitue une structure de réseau qui se supporte elle-même. Ce collecteur de courant composite en carbone poreux stratifié contenant de l'azote est ensuite mélangé à du sélénium. Le procédé de dépôt pour préparer un polymère conducteur est compliqué et le processus de formation ou de développement du film est difficile à contrôler. Le processus de préparation est compliqué, ce qui s'accompagne de coûts élevés indésirables.

[0005] De plus, la demande d'une batterie rechargeable de longue durée, à haute densité d'énergie et à haute densité de puissance, pouvant être chargée et déchargée à un rythme rapide, ne cesse de croître dans les domaines de l'électronique, des véhicules électriques/hybrides, de l'aérospatiale/des drones, des sous-marins et d'autres applications industrielles, militaires et grand public. Les batteries lithium-ion sont des exemples de batteries rechargeables dans les applications mentionnées ci-dessus. Cependant, le besoin de meilleures performances et d'une meilleure capacité de cyclage n'a pas été comblé par les batteries au lithium-ion, car la technologie des batteries au lithium-ion est arrivée à maturité.

[0006] L'oxygène atomique a un poids atomique de 16 et a une capacité de 2 transferts d'électrons. Une batterie rechargeable au lithium-oxygène a été étudiée dans le but de

fabriquer des batteries à haute densité d'énergie. Lorsqu'une batterie comporte une cathode à oxygène qui est couplée avec du lithium ou du sodium métal comme anode, elle a la plus grande densité d'énergie stœchiométrique. Cependant, la majorité des problèmes techniques de la batterie Li//Na-Oxygène ne sont pas encore résolus.

[0007] Le soufre élémentaire fait également partie du groupe oxygène et présente la deuxième densité d'énergie la plus élevée (après l'oxygène) lorsqu'il est associé à une anode en lithium ou sodium métal. Une pile au lithium-soufre ou au sodium-soufre a été largement étudiée. Cependant, les ions polysulfures (intermédiaires) qui se forment lors du processus de décharge des batteries Li-S ou Na-S se dissolvent dans l'électrolyte et opèrent une « navette » de la cathode à l'anode. Lorsqu'ils atteignent l'anode, les anions polysulfures réagissent avec le lithium ou le sodium métal, entraînant une perte de densité d'énergie, ce qui n'est pas souhaitable pour un système de batterie. En outre, le soufre est un isolant, qui nécessite un niveau de charge élevé des matériaux en carbone pour atteindre un niveau minimal de conductivité électrique. En raison de la conductivité électrique extrêmement faible du soufre, une batterie rechargeable Li/Na-S est très difficile à décharger ou à charger à un rythme rapide.

## Résumé de l'invention

[0008] L'invention concerne un processus de préparation d'un nanomatériau de carbone bidimensionnel, qui présente un degré élevé de graphitisation. Les nanomatériaux de carbone bidimensionnels sont mélangés avec du sélénium pour obtenir un matériau composite carbone-sélénium, qui est utilisé comme matériau de cathode qui s'associe avec un matériau d'anode contenant du lithium, produisant une batterie lithium-sélénium qui a une densité d'énergie élevée et des performances électrochimiques stables. Un processus similaire peut être utilisé pour monter en outre une cellule à poche qui présente également d'excellentes propriétés électrochimiques.

[0009] L'invention concerne également un procédé de préparation du matériau composite sélénium-carbone avec des matériaux bruts facilement disponibles et des procédures de préparation simples.

[0010] Le matériau composite sélénium-carbone décrit ici peut être obtenu à partir d'un procédé de préparation qui comprend les étapes suivantes :

[0011] (1) Carboniser des sels organiques de métaux alcalins ou des sels organiques de métaux alcalino-terreux à haute température, puis les laver avec de l'acide chlorhydrique dilué ou d'autres acides, et les sécher pour obtenir un matériau carboné bidimensionnel ;

[0012] (2) Mélanger le matériau en carbone bidimensionnel obtenu à l'étape (1) avec du sélénium en solution organique, chauffer et évaporer le solvant organique, puis réaliser le mélange du sélénium avec le matériau en carbone bidimensionnel par une procédure

de montée en puissance thermique et de stabilisation à chaud à plusieurs étapes pour obtenir un composite carbone-sélénium.

[0013] À l'étape (1), le sel organique de métal alcalin peut être choisi parmi un ou plusieurs du citrate de potassium, du gluconate de potassium et du sel de sodium de l'acide de sucrose. Le sel organique de métal alcalino-terreux peut être choisi parmi l'un du gluconate de calcium et du sel de calcium de l'acide de sucrose, ou les deux. La carbonisation à haute température peut être effectuée à 600-1000° C, de préférence 700-900° C ; la durée de carbonatation est de 1-10 heures, de préférence 3-5 heures.

[0014] À l'étape (2), le solvant organique peut être choisi parmi un ou plusieurs de l'éthanol, le diméthylsulfoxyde (DMSO), le toluène, l'acétonitrile, le N,N-diméthylformamide (DMF), le tétrachlorure de carbone et l'éther diéthylique ou l'acétate d'éthyle ; la procédure de montée en puissance thermique et de stabilisation à chaud à plusieurs étapes peut être désignée comme un taux de montée en puissance de 2 à 10° C / min, de préférence 5-8° C / min, jusqu'à une température comprise entre 200 et 300° C, de préférence entre 220 et 280° C, suivi d'une stabilisation à la température pendant 3-10 heures, de préférence 3-4 heures ; puis une poursuite du chauffage jusqu'à 400-600 ° C, de préférence 430-460 ° C, suivi d'une stabilisation pendant 10-30 heures, de préférence 15-20 heures.

[0015] L'invention concerne également une batterie secondaire au lithium-sélénium qui comprend des matériaux composites carbone-sélénium. La batterie secondaire au lithium-sélénium peut en outre comprendre : une anode contenant du lithium, un séparateur et un électrolyte.

[0016] L'anode contenant du lithium peut être un ou plusieurs matériaux parmi le lithium métal, une anode en graphite lithié et une anode en silicium-carbone lithié (par l'assemblage des matériaux d'anode en graphite et en silicium-carbone et de l'anode en lithium dans une batterie à demi-cellule, et décharge pour préparer l'anode en graphite lithié et les matériaux d'anode en silicium-carbone lithié). Le séparateur (membrane) peut être une membrane disponible dans le commerce, telle que, sans s'y limiter, une membrane Celgard®, une membrane Whatman®, une membrane en cellulose ou une membrane polymère. L'électrolyte peut être un ou plusieurs parmi un électrolyte carbonate, un électrolyte éther et des liquides ioniques.

[0017] L'électrolyte carbonate peut être choisi parmi un ou plusieurs du carbonate de diéthyle (DEC), du carbonate de diméthyle (DMC), du carbonate d'éthylène (EC), du carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC) et du carbonate de propylène (PC) ; et le soluté peut être choisi parmi un ou plusieurs de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF6), du bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI), du perchlorate de lithium (LiClO4) et du bis-fluorosulfonylimide de lithium (LiFSI).

[0018] Pour la solution électrolytique d'éther, le solvant peut être choisi parmi le

1,3-dioxolane (DOL), le diméthyléther d'éthylène glycol (DME) et le diméthyléther de triéthylène glycol (TEGDME) ; et le soluté peut être choisi dans un ou plusieurs parmi l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF6), le bis(trifluorométhanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI), le perchlorate de lithium (LiClO4) et le bis(fluorosulfonyl)imide de lithium (LiFSI).

[0019] Pour les liquides ioniques, le liquide ionique peut être un ou plusieurs liquides ioniques à température ambiante [EMIm] NTf2 (sel de 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis trifluorométhane sulfonimide), [Py 13] NTf2 (sel de N-Propyl-N-méthylpyrrolidine bis trifluorométhane sulfonimide), [PP13] NTf2 (sels de N-propylméthylpipéridine alcoxy -N-Bis trifluorométhane sulfonimide) ; et le soluté peut être choisi parmi un ou plusieurs de l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF6), du bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (LiTFSI), du perchlorate de lithium (LiClO4) et du bis-fluorosulfonylimide de lithium (LiFSI).

[0020] La présente invention décrit également une batterie à cellule à poche lithium-sélénium qui comprend le matériau composite carbone-sélénium.

[0021] Par rapport à l'état de la technique, en ce qui concerne le procédé de préparation du matériau composite sélénium-carbone exposé dans le présent document, le matériau en carbone bidimensionnel présente les avantages suivants : les matières premières sont facilement disponibles à faible coût, le procédé de préparation est simple, très pratique et adapté à la production de masse, et le matériau composite sélénium-carbone obtenu présente d'excellentes propriétés électrochimiques.

[0022] Le présent document décrit également du sélénium immobilisé (un corps de sélénium immobilisé) comprenant du sélénium et un squelette de carbone. Le sélénium immobilisé comprend au moins un des éléments suivants : (a) nécessite de gagner suffisamment d'énergie pour qu'une particule de sélénium atteigne une énergie cinétique ≥9,5 kJ/mole, ≥9,7 kJ/mole, ≥9,9 kJ/mole, ≥10,1 kJ/mole, ≥10,3 kJ/mole, ou ≥10,5 kJ/mole pour échapper au système de sélénium immobilisé ; (b) une température de 490° C ou plus, ≥500° C, ≥510° C, ≥520° C, ≥530° C, ≥540° C, ≥550° C, ou ≥560° C est nécessaire pour que les particules de sélénium acquièrent suffisamment d'énergie pour échapper au système de sélénium immobilisé ; (c) le squelette carboné a une surface (avec des pores inférieurs à 20 angströms) ≥500 m2/g, ≥600 m2/g, ≥700m2/g, ≥800 m2/g, ≥900 m2/g, or ≥1,000 m2/g ; (d) le squelette carboné a une surface (pour des pores entre 20 angströms et 1 000 angströms) de 20 % ou moins, 15 % ou moins, 10 % ou moins, 5 % ou moins, 3 % ou moins, 2 % ou moins, 1 % ou moins de la surface totale.

[0023] Le présent document décrit également une cathode ou une batterie rechargeable comprenant du sélénium immobilisé. Le sélénium peut être dopé avec d'autres éléments, tels que, mais pas seulement, le soufre.

[0024] Le présent document décrit également un composite comprenant du sélénium et du carbone ayant une morphologie de plaquettes avec un rapport d'aspect ≥1, ≥2, ≥5, ≥10, ou ≥20.

[0025] Le présent document décrit également une cathode comprenant un composite comprenant du sélénium et du carbone ayant une morphologie de plaquettes avec un rapport d'aspect de ≥1, ≥2, ≥5, ≥10, ou ≥20. Le présent document décrit également une batterie rechargeable comprenant un composite de sélénium et de carbone et présentant une morphologie de plaquettes avec le rapport d'aspect susmentionné.

[0026] Le présent document décrit également une batterie rechargeable comprenant une cathode, une anode, un séparateur et un électrolyte. La batterie rechargeable peut être chargée à 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 1,5 C, 2 C, 3 C, 4 C, 5 C, 6 C, 7 C, 8 C, 9 C, 10 C ou plus rapidement. La cathode peut comprendre au moins un élément d'un groupe chalcogène tel que le sélénium, le soufre, le tellure et l'oxygène. L'anode peut comprendre au moins un élément d'un métal alcalin, des métaux alcalino-terreux et un ou plusieurs métaux du groupe III A. Le séparateur peut être composé d'un séparateur organique ou d'un séparateur inorganique dont la surface peut être optionnellement modifiée. L'électrolyte peut comprendre au moins un élément de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux et un ou plusieurs métaux du groupe III A. Le solvant de la solution électrolytique peut comprendre des solvants organiques, à base de carbonate, d'éther ou d'ester.

[0027] La batterie rechargeable peut avoir une capacité spécifique de 400 mAh/g ou plus, 450 mAh/g ou plus, 500 mAh/g ou plus, 550 mAh/g ou plus, ou 600 mAh/g ou plus. La batterie rechargeable peut être capable de subir un cyclage électrochimique de 50 cycles ou plus, 75 cycles ou plus, 100 cycles ou plus, 200 cycles ou plus, etc. La batterie rechargeable peut conserver une capacité spécifique de batterie supérieure à 30 %, supérieure à 40 %, supérieure à 50 %, supérieure à 60 %, supérieure à 70 % ou supérieure à 80 % de la capacité spécifique de deuxième décharge à une vitesse de cyclage de 0,1 C après avoir effectué un cycle de charge-décharge à taux C élevé (par exemple, 5 cycles à 0,1 C, 5 cycles à 0,2 C, 5 cycles à 0,5 C, 5 cycles à 1 C, 5 cycles à 2 C, 5 cycles à 5 C et 5 cycles à 10 C). La batterie rechargeable peut avoir un efficacité coulombienne ≥50 %, ≥60 %, ≥70 %, ≥80 %, ou ≥90 %. La batterie rechargeable peut être utilisée pour l'électronique, un véhicule électrique ou hybride, une application industrielle, une application militaire telle qu'un drone, une application aérospatiale, une application maritime, etc.

## Brève description des dessins

[0028] [Fig.1] La [Fig.1] est une photographie au microscope électronique à balayage 50 000X du matériau en carbone de l'exemple 1 ;

[0029] [Fig.2] La [Fig.2] est une courbe de charge et de décharge de 0,1 C de la batterie au lithium-sélénium de l'exemple 1 ;

[0030] [Fig.3] La [Fig.3] est une courbe de charge et de décharge de 0,1 C de la batterie au lithium-sélénium de l'exemple comparatif 2 ;

[0031] [Fig.4] La [Fig.4] est une image optique de la batterie de piles à poche de l'exemple 1 ;

[0032] [Fig.5] La [Fig.5] est une courbe de charge et de décharge de 0,05 C de la batterie de piles à poche de l'exemple 1 ;

[0033] [Fig.6] La [Fig.6] est un organigramme d'un processus de fabrication de sélénium immobilisé ;

[0034] [Fig.7] La [Fig.7] est une image au microscope électronique à balayage d'un squelette de carbone préparé par le processus de l'exemple 9 ;

[0035] [Fig.8] La [Fig.8] représente les diagrammes de diffraction des rayons X pour le squelette carboné préparé par le processus de l'exemple 9 ;

[0036] [Fig.9] La [Fig.9] est le spectre Raman du squelette de carbone qui a été préparé par le processus de l'exemple 9 ;

[0037] [Fig.10A] La [Fig.10A] est un graphique de la surface cumulée et incrémentielle du squelette carboné préparé par le processus de l'exemple 9 ;

[0038] [Fig.10B] La [Fig.10B] est un graphique des volumes de pores cumulés et incrémentiels pour le squelette carboné préparé par le processus de l'exemple 9 ;

[0039] [Fig.11A] La [Fig.11A] est un graphique de l'analyse ATG pour le sélénium immobilisé qui a été préparé par le processus de l'exemple 10 ;

[0040] [Fig.11B] La [Fig.11B] est un graphique de l'analyse ATG pour les échantillons de sélénium non immobilisé préparés par le processus de l'exemple 10 en utilisant un composite Se-Noir de carbone Super P et un composite Se-graphite ;

[0041] [Fig.11C] La [Fig.11C] est un graphique de l'analyse ATG de l'échantillon de sélénium non immobilisé préparé à l'aide du composite Se-Noir de carbone Super P ( [Fig.11B]) sous un flux de gaz argon et à des vitesses de chauffe de 16° C/min et 10° C/min ;

[0042] [Fig.11D] La [Fig.11D] est un graphique des constantes de vitesse pour le sélénium non immobilisé (ligne continue du composite Se-Noir de carbone Super P), et 2 échantillons différents de sélénium immobilisé (228-110 (ligne pointillée) et 115-82-2 (ligne pointillée)) préparés par le processus de l'exemple 10 ;

[0043] [Fig.12] La [Fig.12] est un graphique du spectre Raman du sélénium immobilisé préparé par le processus de l'exemple 10 ;

[0044] [Fig.13] La [Fig.13] est un graphique des diagrammes de diffraction des rayons X pour le sélénium immobilisé préparé par le processus de l'exemple 10 ;

[0045] [Fig.14] La [Fig.14] est une image MEB du sélénium immobilisé préparé par le

processus de l'exemple 10 ;

[0046] [Fig.15] La [Fig.15] est une vue éclatée d'une pile bouton comprenant une cathode préparée selon le processus de l'exemple 11 ou de l'exemple 13 ;

[0047] [Fig.16] La figure 16représente des graphiques des résultats des essais de cyclage pour une première pile bouton au lithium-sélénium (0,1C) ([Fig.16] - gauche) et une seconde pile bouton au lithium-sélénium (0,1C, puis 1C) ([Fig.16] - droite) du type illustré à la [Fig.15], qui ont été préparées selon le processus de l'exemple 12 ;

[0048] [Fig.17] La [Fig.17] présente des graphiques d'essais de cyclage pour une pile bouton au lithium-sélénium du type illustré à la [Fig.15], qui a été préparée selon le processus de l'exemple 12 à différentes vitesses de cyclage ;

[0049] [Fig.18] La [Fig.18] présente les graphiques des résultats de l'essai de cyclage à 0,1 C d'une pile bouton au lithium-sélénium dopé au soufre du type indiqué à la [Fig.15], fabriquée selon l'exemple 13 avec un séparateur en polymère ;

[0050] [Fig.19] La [Fig.19] présente les graphiques des résultats de l'essai de cyclage à 1 C d'une pile bouton au lithium-sélénium dopé au soufre du type indiqué à la [Fig.15], fabriquée selon l'exemple 13 avec un séparateur en polymère.

[0051] [Fig.20] La [Fig.20] présente des images MEB d'un nanomatériau de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles, produit à partir de glucose ;

[0052] [Fig.21] La [Fig.21] représente les isothermes BET N2 (a) et la distribution de la taille des pores (c) pour les nanomatériaux de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles, qui sont produits à partir du glucose ;

[0053] [Fig.22] La [Fig.22] présente des images MEB d'un nanomatériau de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles, produit à partir de moutures de soja ; et

[0054] [Fig.23] La [Fig.23] représente les isothermes BET N2 (b) et les distributions de taille des pores (d) pour les nanomatériaux de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles, qui sont produits à partir de moutures de soja.

## DESCRIPTION DE L'INVENTION

[0055] En liaison avec les exemples spécifiques, la présente invention sera décrite plus en détail ci-dessous. Sauf indication contraire, les procédés expérimentaux présentés dans les exemples suivants sont tous conventionnels ; les réactifs et les matériaux sont tous disponibles dans le commerce.

[0056] Exemple 1 :

[0057] (A) Préparation de matériau composite sélénium-carbone

[0058] Après broyage et mouture, une quantité appropriée de citrate de potassium est calcinée à 800° C pendant 5 heures dans une atmosphère inerte, puis refroidie à température ambiante. Elle est lavée à l'acide chlorhydrique dilué à un pH neutre, filtrée et séchée pour donner un nanomatériau de carbone bidimensionnel ([Fig.1]) ; selon le

rapport de masse de 50/50, il convient de peser le matériau carboné bidimensionnel et le sélénium, puis d'agiter et mélanger uniformément avec la solution de sélénium dans l'éthanol ; après évaporation du solvant, il convient de sécher le mélange dans un four sec ; le mélange séché a été chauffé à 5° C /min jusqu'à 240° C et a été stabilisé à chaud pendant 3 heures, puis a été à nouveau chauffé à 5° C /min jusqu'à 450° C, a été stabilisé à chaud pendant 20 heures et refroidi à température ambiante pour donner le matériau composite carboné au sélénium.

[0059] (B) Préparation de la cathode composite sélénium-carbone

[0060] Les composites sélénium-carbone préparés ci-dessus sont mélangés avec du noir de carbone Super P (TIMCAL) et un liant CMC / SBR (rapport en poids 1 : 1), ainsi qu'avec de l'eau par une formulation fixe par mise en pâte, revêtement, séchage et autres procédés pour obtenir une cathode composite sélénium-carbone.

[0061] (C) Assemblage d'une batterie au lithium et au sélénium

[0062] La cathode composite sélénium-carbone préparée ci-dessus a été assemblée avec un film de lithium en tant qu'anode, une membrane Celgard® en tant que séparateur et une solution de 1m de LiPF6 dans EC/DMC à titre d'électrolyte pour former une pile bouton au lithium-sélénium et une batterie à cellule à poche au lithium-sélénium ( [Fig.4]).

[0063] (D) Test de batterie au lithium-sélénium

[0064] Il convient d'utiliser un appareil de charge-décharge pour effectuer un essai de charge-décharge à courant constant sur la pile bouton au lithium-sélénium et la batterie à cellule à poche au lithium-sélénium. La plage de tension utilisée pour l'essai est comprise entre 1,0 et 3,0 V et la température d'essai est de 25° C. La capacité spécifique de décharge et le niveau du courant de charge-décharge sont calculés de manière standard sur la base de la masse de sélénium. Le courant de charge-décharge est de 0,1 C ou 0,05 C. La courbe de charge et de décharge des piles boutons en lithium-sélénium est illustrée à la [Fig.2], les résultats des essais spécifiques sont présentés dans le tableau 1 ci-dessous. Les résultats des essais sur les batteries à cellule à poche au lithium-sélénium sont présentés à la [Fig.5].

[0065] Exemple 2 :

[0066] Les conditions sont les mêmes que dans l'exemple 1, à l'exception du fait que le matériau brut carbonisé utilisé pour le carbone bidimensionnel est le citrate de sodium. Les résultats des tests de batterie sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0067] Exemple 3 :

[0068] Les conditions sont les mêmes que dans l'exemple 1, à l'exception du fait que le matériau brut carbonisé utilisé pour le carbone bidimensionnel est le gluconate de potassium. Les résultats des tests de batterie sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0069] Exemple 4 :

[0070] Les conditions sont les mêmes que dans l'exemple 1, à l'exception du fait que la carbonisation à haute température pour le matériau en carbone est de 650° C. Les résultats des tests de batterie sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0071] Exemple 5 :

[0072] Les conditions sont les mêmes que dans l'exemple 1, à l'exception du fait que le mélange séché a été chauffé à 5° C / min jusqu'à 300° C et stabilisé à cette température pendant 3 heures. Les résultats des tests de batterie sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0073] Exemple 6 :

[0074] Les conditions sont les mêmes que dans l'exemple 1, à l'exception du fait que le mélange séché a été chauffé à 5° C / min jusqu'à 240° C et stabilisé à cette température pendant 3 heures, puis a continué à être chauffé jusqu'à 600° C, et stabilisé à cette température constante pendant 20 heures. Les résultats des tests de batterie sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0075] Exemple 7 :

[0076] Les conditions sont les mêmes que dans l'exemple 1, à l'exception du fait que la batterie au lithium-Se est assemblée avec une anode en graphite lithié, au lieu du film d'anode au lithium. Les résultats des tests de batterie sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0077] Exemple 8 :

[0078] Les conditions sont les mêmes que dans l'exemple 1, à l'exception du fait que la batterie lithium-Se est assemblée avec une anode de carbone au silicium lithié, au lieu d'un film d'anode au lithium. Les résultats des tests de batterie sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0079] Exemple comparatif 1 :

[0080] Les conditions sont les mêmes que dans l'exemple 1, à l'exception de l'utilisation du polyacrylonitrile comme matériau de base. Les résultats des tests de batterie sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0081] Exemple comparatif 2 :

[0082] Les conditions sont les mêmes que dans l'exemple 1, à l'exception du fait qu'un procédé de préparation du composé en seule étape est utilisé pour préparer le composite de sélénium et de carbone. Dans cet exemple, le mélange sélénium-carbone séché a été chauffé à 5° C / min jusqu'à 500° C et stabilisé à cette température pendant 23 heures pour obtenir un matériau composite sélénium-carbone. La courbe de charge-décharge d'une batterie fabriquée à partir du matériau composite sélénium-carbone ainsi obtenu est présentée à la [Fig.3] ; les résultats des tests de batterie sont résumés dans le tableau 1 ci-dessous.

[0083] Le tableau 1 résume les résultats des tests de batterie.

[0084] [Tableaux1]

| Numération | La capacité de décharge au premier cycle (mAh/g) | La capacité de charge du premier cycle / la capacité de décharge du premier cycle (%) | La capacité au 50e cycle (mAh/g) |
|---|---|---|---|
| Exemple 1 | 1 050 | 78,1 | 756 |
| Exemple 2 | 940 | 74,6 | 672 |
| Exemple 3 | 962 | 75,3 | 683 |
| Exemple 4 | 987 | 72,1 | 680 |
| Exemple 5 | 936 | 73,2 | 653 |
| Exemple 6 | 972 | 70 | 661 |
| Exemple 7 | 836 | 72,5 | 580 |
| Exemple 8 | 910 | 73 | 600 |
| Comparatif | 635 | 55 | 350 |
| Exemple 1 | | | |
| Comparatif | 980 | 40,8 | 386 |
| Exemple 2 | | | |

[0085] Ayant ainsi décrit un procédé de préparation d'un matériau composite sélénium-carbone, on décrira un procédé de fabrication de sélénium immobilisé et l'utilisation du sélénium immobilisé, par exemple dans une batterie rechargeable.

[0086] Le sélénium est un élément du même groupe que l'oxygène et le soufre, à savoir le groupe 6 du tableau périodique des éléments. Le sélénium peut être avantageux par rapport à l'oxygène et au soufre en raison de sa conductivité électrique très élevée. Le brevet US 2012/0225352 décrit la fabrication de batteries rechargeables au Li-sélénium et au Na-sélénium, avec une bonne capacité et une bonne aptitude au cyclage. Toutefois, un certain niveau d'anions de polysélénure fait la navette entre les cathodes et les anodes de ces batteries, ce qui entraîne des performances électrochimiques supplémentaires qui doivent être considérablement améliorées pour faite l'objet d'utilisations pratiques. La littérature relative à ce domaine comprend les éléments suivants :

[0087] « Matériaux d'électrodes pour batteries rechargeable », Ali Aboulmrane et Khalil Amine, demande de brevet américain 2012/0225352, 6 septembre 2012.

[0088] « Batteries secondaires au lithium-sélénium à électrolyte ininflammable », Hui He, Bor Z. Jang, Yanbo Wang et Aruna Zhamu, demande de brevet américain

2015/0064575, 5 mars 2015.

[0089] « Solution d'électrolyte et batteries à base de soufre ou à base de sélénium avec solution d'électrolyte », Fang Dai, Mei Cai, Qiangfeng Xiao et Li Yang, demande de brevet américain 2016/0020491, 21 janvier 2016.

[0090] « Une nouvelle classe de piles rechargeables au lithium et au sodium à base de sélénium et de sélénium-soufre comme électrode positive », Ali Abouimrane, Damien Dambournet, Kerena W. Chapman, Peter J. Chupa, Wei Wang, et Khalil Amine, J. Am. Chem. Soc. 2012 134/45054508

[0091] « Une cathode de batterie au lithium-sélénium autoportante et ultra-longue durée de vie activée par une architecture hiérarchique carbone / graphène mésoporeuse 3D », Kai Han, Zhao Liu, Jingmei Shen, Yuyuan Lin, Fand Dai, et Hongqi Ye, Adv. Funct. Mater., 2015, 25, 455-463.

[0092] « Cathodes de carbone-sélénium dérivées de carbure micro et mésoporeux pour batteries lithium-sélénium haute performance », Jung Tai Lee, Hyea Kim, Marin Oschatz, Dong-Chan Lee, Feixiang Wu, Huan-Ting Lin, Bogdan Zdyrko, Wan II Chao, Stefan Kaskel, et Gleb Yushin, Energy Mater. 2014, 1400981.

[0093] Batterie au lithium-sélénium haute performance avec cathode en composite de carbone microporeux et électrolyte à base de carbonate", Chao Wu, Lixia Yuan, Zhen Li, Ziqi Yi, Rui Zeng, Yanrong Li et Yunhui Huang, Sci. China Mater. 2015 58/-97

[0094] « Nanocomposites Se-C avancés : un matériau d'électrode bifonctionnel pour les batteries Li-Se et Li-ion », Huan Ye, Ya-Xia Yin, Shuai-Feng Zhang et Yu-Guo Guo, J. Mater. Chem. A., 23 mai 2014.

[0095] « L'iodure de lithium comme additif électrolytique prometteur pour les batteries au lithium-soufre : Mécanismes avancés d'amélioration des performances », Feixiang Wu, Jung Tae Lee, Naoki Nitta, Hyea Kim, Oleg Borodin et Gleb Yushin, Adv. Mater. 2015, 27, 101-108.

[0096] « Composite Se / C comme matériau de cathode pour les batteries au lithium re-chargeables avec de bonnes performances électrochimiques », Lili Li, Yuyang Hou, Yaqiong Yang, Minxia Li, Xiaowei Wang et Yuping Wu, RSC Adv. 2014, 4, 9086-9091.

[0097] « Sélénium élémentaire pour le stockage électrochimique de l'énergie », Chun-Peng Yang, Ya-Xia Yin, et Yu-Guo Guo, J. Phys. Chem.Lett. 2015, 6, 256-266.

[0098] « Composite de carbone-sélénium mésoporeux avec une capacité de stockage supérieure de lithium et de sodium », Chao Luo, Yunhua Xu, Yujie Zhu, Yihang Liu, Shiyou Zheng, Ying Liu, Alex Langrock, et Chunsheng Wang, ACSNANO , Vol. 7, No. 9, 8003-8010.

[0099] Le présent document décrit également du sélénium immobilisé comprenant du sélénium et du carbone. Le sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium sous

forme élémentaire ou du sélénium sous forme composée. Le sélénium peut être dopé avec un autre élément, tel que, mais sans s'y limiter, le soufre. Le sélénium immobilisé permet de localiser les atomes de sélénium élémentaire qui fonctionnent correctement sur le plan électrochimique sans être « transportés » entre une cathode et une anode d'une batterie. L'immobilisation du sélénium permet à un atome de sélénium élémentaire de gagner deux électrons pendant un processus de décharge et de former un anion de séléniure à l'endroit où la molécule/l'atome de sélénium est immobilisé. L'anion séléniure peut alors émettre deux électrons au cours d'un processus de charge pour former un atome de sélénium élémentaire. Par conséquent, le sélénium immobilisé peut fonctionner comme un agent électrochimique actif pour une batterie rechargeable qui a une capacité spécifique pouvant aller jusqu'à un niveau stœchiométrique, peut avoir une efficacité Coulombienne ≥95 %, ≥98 %, ou même 100 %, et peut atteindre une capacité de cyclage durable sensiblement améliorée.

[0100] Dans une batterie fabriquée avec du sélénium immobilisé, les comportements électrochimiques des atomes de sélénium élémentaire et des anions de séléniure pendant la charge sont des processus qui fonctionnent correctement. Les squelettes de carbone possédant des liaisons carbone-carbone Sp2 ont délocalisé des électrons distribués sur un cycle aromatique conjugué à six membres à liaisons π sur des réseaux locaux de type graphène de la bande G, qui sont délimités par le carbone de la bande D. En présence d'un potentiel électrique, ces électrons délocalisés peuvent circuler avec peu ou pas de résistance électrique dans le squelette carboné. L'immobilisation du sélénium peut également comprimer les liaisons carbone-carbone Sp2 d'un squelette de carbone, ce qui entraîne des liaisons carbone-carbone plus fortes, qui peuvent améliorer la conductivité des électrons au sein du réseau du squelette de carbone. En même temps, l'immobilisation du sélénium peut également entraîner une compression des particules de sélénium, ce qui se traduit par des interactions chimiques et physiques sélénium-sélénium plus fortes, ce qui peut conduire à une amélioration de la conductivité électrique entre les particules de sélénium immobilisées. Lorsque les liaisons carbone-carbone et les liaisons Se-Se sont renforcées en raison de l'immobilisation du sélénium, les interactions carbone-sélénium sont également renforcées par la compression, en plus de la présence d'une partie de sélénium stabilisée à laquelle le squelette du carbone peut se lier. Cette partie du sélénium peut agir comme une couche d'interface pour un squelette de carbone afin d'immobiliser avec succès la partie stabilisée du sélénium. Par conséquent, les électrons peuvent circuler avec une résistance électrique minimale entre le squelette de carbone et le sélénium immobilisé, après quoi les processus de charge/décharge électrochimiques peuvent fonctionner efficacement dans une batterie rechargeable. Cela permet à la batterie rechargeable de maintenir une capacité spécifique quasi stœchiométrique et de pouvoir effectuer des cycles à presque

n'importe quel rythme, avec un faible niveau de détérioration des performances électrochimiques de la batterie.

[0101] Un squelette de carbone peut être poreux et peut être dopé avec une autre composition. La distribution de la taille des pores du squelette de carbone peut varier entre moins d'un angström et quelques microns ou une taille de pore qu'un instrument de distribution de la taille des pores peut caractériser en utilisant l'azote, l'argon, le CO2 ou un autre absorbant comme sonde moléculaire. La porosité du squelette carboné peut comprendre une distribution de la taille des pores ayant un pic dans au moins l'une des plages suivantes : entre moins d'un angström et 1000 angströms, ou entre un angström et 100 angströms, ou entre un angström et 50 angströms, ou entre un angström et 30 angströms, et ou entre un angström et 20 angströms. La porosité du squelette de carbone peut en outre comprendre des pores ayant une distribution de la taille des pores avec plus d'un pic dans les plages décrites dans l'énoncé précédent. Le sélénium immobilisé peut favoriser un squelette de carbone ayant des pores de petite taille dans lesquels les électrons peuvent être apportés et capturés rapidement avec une résistance électrique minimale, ce qui peut permettre au sélénium d'avoir un meilleur comportement électrochimique dans une batterie rechargeable. La petite taille des pores permet également d'augmenter la surface du squelette carboné sur laquelle la première partie du sélénium peut former une première couche d'interface pour la deuxième partie de l'immobilisation du sélénium. En outre, la présence dans un squelette de carbone ayant une certaine portion de pores de taille moyenne et une certaine portion de pores de grande taille peut également être bénéfique à un apport efficace d'ions lithium solvant à partir d'une masse de solvant vers une région faiblement poreuse où les ions lithium peuvent perdre des molécules de solvant coordonnées et être transportés en phase solide de séléniure de lithium.

[0102] Le volume des pores du squelette carboné peut être aussi bas que 0,01 ml/g et peut atteindre 5 ml/g, ou peut être compris entre 0,01 ml/g et 3 ml/g, ou peut être compris entre 0,03 ml/g et 2,5 ml/g, ou peut être compris entre 0,05 ml/g et 2,0 ml/g. Le volume des pores ayant une taille inférieure à 100 angströms, ou inférieure à 50 angströms, ou inférieure à 30 angströms, ou inférieure à 20 angströms peut être supérieur à 30 %, ou supérieur à 40 %, ou supérieur à 50 %, ou supérieur à 60 %, ou supérieur à 70 %, ou supérieur à 80 % du volume total des pores mesurables qui peut être mesuré en utilisant un instrument BET avec des molécules d'azote, de CO2, d'argon et d'autres sondes moléculaires gazeuses. La surface du carbone déterminée par la méthode BET peut être supérieure à 400 m2/g, ou supérieure à 500 m2/g, ou supérieure à 600 m2g, ou supérieure à 700 m2/g, ou supérieure à 800 m2/g, ou supérieure à 900 m2/g, ou supérieure à 1000 m2/g.

[0103] Le carbone peut également être sensiblement amorphe, ou il peut avoir la caracté-

ristique d'un pic très large centré sur un espacement d autour de 5 angströms.

[0104] Le carbone peut comprendre des liaisons carbone-carbone Sp2, ayant des décalages de pics Raman montrant une bande D et une bande G. Dans un exemple, les liaisons Sp2 carbone-carbone du carbone présentent une bande D centrée à 1364±100 cm-1 avec une LMH d'environ 296±50 cm-1 et une bande G centrée à 1589±100 cm-1 avec une LMH d'environ 96±50 cm-1 dans le spectre Raman. Le rapport de la surface entre la bande D et la bande G peut varier de 0,01 à 100, ou de 0,1 à 50, ou de 0,2 à 20.

[0105] Le carbone peut être d'une quelconque morphologie, à savoir, par exemple, une plaquette, une sphère, une fibre, une aiguille, un tube, une morphologie irrégulière, interconnectée, agglomérée, discrète ou une quelconque particule solide. Les plaquettes, les fibres, les aiguilles, les tubes ou une certaine morphologie ayant un certain niveau de rapport d'aspect peuvent être bénéfiques pour obtenir un meilleur contact entre les particules, ce qui se traduit par une meilleure conductivité électrique, ce qui peut améliorer les performances des batteries rechargeables.

[0106] Le carbone peut être de n'importe quelle taille de particule, avec une taille médiane de particule d'un nanomètre à quelques millimètres, ou de quelques nanomètres à moins de 1000 microns, ou de 20 nm à 100 microns.

[0107] La propriété d'un squelette de carbone peut affecter l'immobilisation du sélénium et les interactions entre la surface du squelette de carbone et les particules de sélénium peuvent affecter la performance d'une batterie rechargeable. La localisation du carbone Sp2 dans un squelette carboné peut aider à l'immobilisation du Se. Le carbone Sp2 des petits pores du squelette carboné peut être préféré, lequel peut être quantifié par le procédé de la surface NLDFT, comme le montre l'exemple 9. La surface des pores du squelette de carbone inférieurs à 20 angströms peut être ≥500 m2/g, ≥600 m2/g, ≥700 m2/g, ≥800 m2/g, ≥900 m2/g, ou ≥1000 m2/g. Les surfaces des pores du squelette carboné entre 20 angströms et 1000 angströms peuvent représenter 20 % ou moins, 15 % ou moins, 10 % ou moins, 5 % ou moins, 3 % ou moins, 2 % ou moins, ou 1 % ou moins de la surface totale du squelette carboné.

[0108] Le sélénium immobilisé peut comprendre le sélénium qui se vaporise à une température supérieure à celle du sélénium élémentaire, en se référant à la définition suivante de la vaporisation du sélénium : le sélénium élémentaire dans un composite Se-noir de carbone Super P perd 50 % de son poids à une température de 480° C ; le sélénium élémentaire dans un composite Se-Graphite perd 50 % de son poids en sélénium contenu à une température de 471° C. Le sélénium immobilisé perd 50 % de son poids à une température supérieure à 480° C, par exemple à une température ≥490° C, ≥500° C, ≥510° C, ≥520° C, ≥530° C, ≥540° C, ≥550° C, ≥560° C, ≥570° C, ou ≥580° C ou plus. Le sélénium dans le sélénium immobilisé peut nécessiter une énergie cinétique ≥9,5 kJ/mole, ≥9,7 kJ/mole, ≥9,9 kJ/mole,

≥10,1 kJ/mole, ≥10,3 kJ/mole, ou ≥10,5 kJ/mole ou plus pour surmonter les forces de liaison et/ou les forces intermoléculaires dans le système de sélénium immobilisé et pour s'échapper vers la phase gazeuse. Dans un exemple, la dernière partie du sélénium immobilisé qui se vaporise peut nécessiter une énergie cinétique ≥11 635 joules/mole (≥660° C) pour s'échapper du squelette carboné et peut être critique pour l'immobilisation du sélénium et peut fonctionner comme matériau d'interface entre le squelette carboné et la majorité des molécules de sélénium immobilisées. Par conséquent, cette partie du sélénium qui nécessite une énergie cinétique ≥11 635 joules/mole est appelée sélénium interfacial. La quantité de sélénium interfacial dans le sélénium immobilisé peut être ≥1,5 %, ≥2,0 %, ≥2,5 %, ou 3,0 % du sélénium total immobilisé.

[0109] Le sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium qui a une énergie d'activation supérieure à celle du sélénium conventionnel (non immobilisé) à surmonter pour que le sélénium s'échappe du système composite Se-C immobilisé. L'énergie d'activation pour le sélénium non immobilisé (système composite Se-noir de carbone Super P) a été déterminée à environ 92 kJ/mole selon la norme de test de laboratoire ASTM E1641-16. L'énergie d'activation du sélénium dans le sélénium immobilisé comprenant du sélénium et du carbone est ≥95 kJ/mole, ≥98 kJ/mole, ≥101 kJ/mole, ≥104 kJ/mole, ≥107 kJ/mole, ou ≥110 kJ/mole. L'énergie d'activation du sélénium dans le sélénium immobilisé comprenant du sélénium et du carbone est ≥3 %, ≥6 %, ≥9 %, ≥12 %, ≥15 % ou ≥18 % supérieure à celle du sélénium dans le composite Se-noir de carbone Super P. Le sélénium immobilisé peut être plus stable que le sélénium non immobilisé, ce qui explique que la batterie comprenant du sélénium immobilisé puisse avoir un meilleur cycle électrochimique, probablement en raison de la minimisation (ou de l'élimination) du sélénium faisant la navette entre la cathode et l'anode, résultant de l'immobilisation du sélénium dans le composite Se-C.

[0110] Le sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium qui peut être inactif ou actif en Raman, ayant généralement un pic Raman à 255±25 cm-1, à 255±15 cm-1, ou à 255±10 cm-1. L'intensité relative du pic Raman est définie comme la surface du pic Raman à 255 cm-1 par rapport à la surface du pic de la bande D du spectre Raman du carbone. Le carbone immobilisé peut comprendre du sélénium ayant une intensité relative du pic Raman ≥0,1 %, ≥0,5 %, ≥1 %, ≥3 %, ≥5 %. Le sélénium immobilisé peut contenir ≥5 % de sélénium, ≥10 % de sélénium, ≥20 % de sélénium, ≥30 % de sélénium, ≥40 % de sélénium, ≥50 % de sélénium, ≥60 % de sélénium ou ≥70 % de sélénium.

[0111] Le sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium ayant un décalage vers le rouge par rapport au pic Raman du sélénium pur. Un décalage vers le rouge est défini par une différence positive entre l'emplacement du pic Raman pour le sélénium im-

mobilisé et celui du sélénium pur. Le sélénium pur a généralement un pic Raman à environ 235 cm-1. Le sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium qui présente un décalage vers le rouge du pic Raman de ≥4 cm-1, ≥6 cm-1, ≥8 cm-1, ≥10 cm-1, ≥12 cm-1, ≥14 cm-1 ou ≥16 cm-1. Un décalage vers le rouge du pic Raman suggère qu'il existe une compression sur les particules de sélénium.

[0112] Le sélénium immobilisé peut comprendre du carbone qui peut fait l'objet d'une compression. Sous compression, les électrons peuvent circuler avec une résistance minimale, ce qui facilite l'apport rapide d'électrons au sélénium et à partir des anions de sélénium pour les processus électrochimiques en jeu pendant les processus de décharge-charge d'une batterie rechargeable. La bande D et/ou la bande G du spectre Raman pour les liaisons carbone-carbone Sp2 du squelette carboné comprenant le sélénium immobilisé peuvent présenter un décalage vers le rouge ≥1 cm-1, ≥2 cm-1, ≥3 cm-1, ≥4 cm-1 ou ≥5 cm-1.

[0113] Le sélénium immobilisé comprend du sélénium pouvant avoir une fréquence de collision plus élevée que le sélénium non immobilisé. Une fréquence de collision aussi élevée peut être due au sélénium du système Se-C immobilisé qui fait l'objet d'une compression. La fréquence de collision du sélénium dans le sélénium non immobilisé a été déterminée comme étant d'environ 2,27 x 105, selon la norme de test de laboratoire ATSM E1641-16. La fréquence de collision du sélénium dans le sélénium immobilisé comprenant du sélénium et du carbone est ≥2,5x105, ≥3,0x105, ≥3,5x105, ≥4,0x105, ≥4,5x105, ≥5,0x105, ≥5,5x105, ≥6.0x105 ou ≥8,0x105. Le sélénium immobilisé peut avoir une fréquence de collision plus élevée de ≥10 %, ≥30 %, ≥50 %, ≥80 %, ≥100 %, ≥130 %, ≥150 %, ≥180 %, ou ≥200 % que celle du sélénium non immobilisé dans le composite Se-C. Cela peut conduire à une meilleure conductivité des électrons dans le système de sélénium immobilisé en raison d'un plus grand nombre de collisions entre les espèces de sélénium. Le sélénium immobilisé dans le composite Se-C aurait également une fréquence de collision plus élevée contre la paroi de l'hôte carboné (par exemple, un squelette carboné), ce qui pourrait entraîner un meilleur apport ou une meilleure capture des électrons du squelette carboné pendant le cycle électrochimique, ce qui peut conduire à une batterie (comprenant du sélénium immobilisé) qui a des performances de cyclage améliorées, comme l'atteinte d'un plus grand nombre de cycles et/ou un cyclage à un taux C beaucoup plus élevé, ce qui est hautement souhaitable.

[0114] Le sélénium immobilisé comprend du sélénium qui a moins tendance à quitter sa matière hôte (le carbone), ayant une constante de vitesse cinétique qui est ≤1/5, ≤1/10, ≤1/50, ≤1/100, ≤1/500 ou ≤1/1000 de la constante de vitesse cinétique pour le sélénium non immobilisé/conventionnel. Dans notre exemple, le sélénium immobilisé comprend du sélénium qui a moins tendance à quitter sa matière hôte (le carbone), ayant une constante de vitesse cinétique (à 50° C) ≤1x10-10, ≤5x10-11, ≤1x10-11,

≤5x10-12 ou ≤5x10-13.

[0115] Le sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium qui peut être amorphe, tel que déterminé par des mesures de diffraction des rayons X. Un pic de diffraction ayant un espacement d d'environ 5,2 angströms est relativement plus petit ou plus faible, par exemple, 10 % plus faible, 20 % plus faible, 30 % plus faible ou 40 % plus faible, que celui du squelette de carbone.

[0116] Le sélénium immobilisé peut être préparé en mélangeant physiquement du carbone et du sélénium, puis en faisant fondre et en homogénéisant (ou en mélangeant) les molécules de sélénium pour obtenir une immobilisation du sélénium. Le mélange physique peut être obtenu par broyage à billes (sec et humide), mélange au mortier et au pilon (sec ou humide), broyage à jet, broyage horizontal, broyage par attrition, mélange à fort cisaillement dans des pâtes, mélange conventionnel des pâtes avec une lame, etc. Le mélange physique de sélénium et de carbone peut être chauffé à une température égale ou supérieure au point de fusion du sélénium et inférieure à la température de fusion du carbone. Le chauffage peut être effectué dans un environnement de gaz inerte tel que, mais sans s'y limiter, l'argon, l'hélium, l'azote, etc. L'environnement de chauffe peut comprendre de l'air ou un environnement réactif. L'immobilisation du sélénium peut être obtenue par imprégnation du sélénium dissous dans du carbone, suivie de l'évaporation du solvant. Le solvant pour dissoudre le sélénium peut comprendre un alcool, un éther, un ester, une cétone, un hydrocarbure, un hydrocarbure halogéné, un composé contenant de l'azote, un composé contenant du phosphore, un composé contenant du soufre, de l'eau, etc.

[0117] Le sélénium immobilisé peut être obtenu en faisant fondre une grande quantité de sélénium en présence de carbone, puis en éliminant l'excédent de sélénium non immobilisé.

[0118] Un système ou un corps de sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium immobilisé à ≥30 %, ≥40 %, ≥50 %, ≥60 %, ≥70 %, ≥80 %, ou ≥90 % de la quantité totale de sélénium dans le système ou le corps. Le sélénium non immobilisé peut se vaporiser à une température inférieure à celle du sélénium immobilisé.

[0119] Un système ou corps de sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium immobilisé qui est dopé avec un ou plusieurs éléments autres/supplémentaires du groupe 6 du tableau périodique, comme par exemple du soufre et/ou du tellure. Le niveau de dopant peut aller de 100 ppm en poids à 85 % du poids du système ou du corps de sélénium immobilisé.

[0120] Un exemple de processus de production de sélénium immobilisé est illustré à la [Fig.6]. Dans ce processus, le sélénium et le carbone sont mélangés ensemble (S1) dans des conditions sèches ou humides. Le mélange peut être facultativement séché sous forme de poudre (S2), puis facultativement transformé en granulés de poudre

séchée (S3). Les résultats de l'étape S1 et éventuellement des étapes S2 et S3 produisent un squelette de carbone constituant le matériau de départ pour l'étape S4. Dans l'étape S4, le sélénium est fondu dans le squelette de carbone. On laisse le sélénium fondu dans le squelette carboné sécher, produisant ainsi le sélénium immobilisé de l'étape S5. La préparation et la caractérisation du sélénium immobilisé seront décrites plus loin dans le présent document en relation avec l'exemple 10.

[0121] Le sélénium immobilisé peut être utilisé comme matériau de cathode pour une batterie rechargeable. Pour fabriquer une cathode, le sélénium immobilisé peut être dispersé dans un milieu liquide tel que, mais sans s'y limiter, de l'eau ou un solvant organique. La cathode comprenant le sélénium immobilisé peut comprendre un liant, facultativement un autre liant, facultativement un promoteur de conductivité électrique et un collecteur de charges électriques. Le liant peut être un solvant inorganique ou organique. Un liant organique peut être un produit naturel, comme par exemple la carboxyméthylcellulose (CMC), ou un produit synthétique, comme par exemple un latex de caoutchouc de type styrène-butadiène (SBR). Un promoteur de conductivité électrique peut être un type de carbone, tel que de petites particules dérivées du graphite, le graphène, les nanotubes de carbone, les nano-films de carbone, les noirs de carbone, etc. Un collecteur de charges électriques peut être, par exemple, un film d'aluminium, un film de cuivre, un film de carbone, un tissu de carbone ou d'autres films métalliques. La cathode peut être préparée par dépôt d'une ou de plusieurs pâtes contenant du sélénium immobilisé sur le collecteur de charges, suivi d'un processus de séchage classique (séchage à l'air, séchage au four, séchage au four sous vide, etc.). La ou les pâtes de sélénium immobilisé peuvent être préparées par un mélangeur à fort cisaillement, un mélangeur ordinaire, un mélangeur planétaire, un mélangeur double planétaire, un broyeur à billes, un attritionneur vertical, un broyeur horizontal, etc. La cathode comprenant du sélénium immobilisé peut être pressée ou broyée au rouleau (ou calandrée) avant son utilisation dans un ensemble de batterie.

[0122] Une batterie rechargeable comprenant du sélénium immobilisé peut comprendre une cathode comprenant du sélénium immobilisé, une anode, un séparateur et un électrolyte. L'anode peut comprendre du lithium, du sodium, du silicium, du graphite, du magnésium, de l'étain et/ou un élément ou une combinaison d'éléments appropriés et/ou souhaitables du groupe I A, du groupe II A, du groupe III A, etc. du tableau périodique des éléments (tableau périodique). Le séparateur peut comprendre un séparateur organique, un séparateur inorganique ou un séparateur à électrolyte solide. Un séparateur organique peut comprendre un polymère tel que, par exemple, le polyéthylène, le polypropylène, le polyester, un polymère halogéné, un polyéther, une polycétone, etc. Un séparateur inorganique peut comprendre une fibre de verre ou de quartz, un séparateur à électrolyte solide. Un électrolyte peut comprendre un sel de

lithium, un sel de sodium ou un autre sel, un sel du groupe I A du tableau périodique, un sel du groupe II A du tableau périodique et un solvant organique. Le solvant organique peut comprendre un composé carbonate organique, un éther, un alcool, un ester, un hydrocarbure, un hydrocarbure halogéné, un solvant contenant du lithium, etc.

[0123] Une batterie rechargeable comprenant du sélénium immobilisé peut être utilisée pour l'électronique, un véhicule électrique ou hybride, une application industrielle, une application militaire telle qu'un drone, une application aérospatiale, une application maritime, etc.

[0124] Une batterie rechargeable comprenant du sélénium immobilisé peut avoir une capacité spécifique de 400 mAh/g de quantité active de sélénium ou plus, 450 mAh/g ou plus, 500 mAh/g ou plus, 550 mAh/g ou plus, ou 600 mAh/g ou plus. Une batterie rechargeable comprenant du sélénium immobilisé peut être capable de subir un cyclage électrochimique de 50 cycles ou plus, 75 cycles ou plus, 100 cycles ou plus, 200 cycles ou plus, etc.

[0125] Une batterie rechargeable comprenant du sélénium immobilisé peut être chargée à 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 1,5 C, 2 C, 3 C, 4 C, 5 C, 6 C, 7 C, 8 C, 9 C, 10 C ou plus rapidement. Après avoir effectué un cyclage de charge-décharge à un taux C élevé pendant 30 cycles ou plus (par exemple, 5 cycles à 0,1 C, 5 cycles à 0,2 C, 5 cycles à 0,5 C, 5 cycles à 1 C, 5 cycles à 2 C, 5 cycles à 5 C et 5 cycles à 10 C), une batterie rechargeable comprenant du sélénium immobilisé peut conserver une capacité spécifique > 30 %, > 40 %, > 50 %, > 60 %, > 70 %, > 80 % de la capacité spécifique de la 2e décharge à une vitesse de cyclage de 0,1 C.

[0126] Quelques exemples sont donnés ci-dessous pour illustrer l'esprit des inventions. Toutefois, ces exemples ne doivent pas être interprétés de manière restrictive.

## EXEMPLES

### Procédé de caractérisation

[0127] Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été recueillies sur un microscope électronique à balayage Tescan Vega équipé d'un détecteur de rayons X à dispersion d'énergie (EDX).

[0128] Les spectres Raman ont été recueillis par un microscope inVia Raman de Renishaw (confocal). La spectroscopie laser Raman est la technique standard largement utilisée pour la caractérisation du carbone et du diamant, et fournit des signatures facilement distinguables de chacune des différentes formes (allotropes) de carbone (par exemple, diamant, graphite, fullerènes, etc.). Combinée à une technologie de photoluminescence (PL), elle offre un moyen non destructif d'étudier diverses propriétés du diamant, notamment la pureté de la phase, la taille et l'orientation des cristaux, le niveau et la structure des défauts, le type et la concentration des impuretés, ainsi que la contrainte

et la déformation. En particulier, la largeur (largeur à mi-hauteur ou LMH) du pic Raman d'un diamant de premier ordre à 1332 cm-1, ainsi que le rapport d'intensité Raman entre le pic du diamant et les pics graphitiques (bande D à 1350 cm-1 et bande G à 1600 cm-1), est un indicateur direct de la qualité du diamant et des autres matériaux carbonés. En outre, les niveaux de stress et de contrainte dans les grains et films de diamant ou d'autres carbones peuvent être estimés à partir du déplacement du pic Raman du diamant. Il a été rapporté que le taux de décalage du pic Raman du diamant sous contrainte hydrostatique est d'environ 3,2 cm-1/GPa, le pic se décalant vers un nombre d'ondes plus faible sous contrainte de traction et un nombre d'ondes plus élevé sous contrainte de compression. Les spectres Raman dont il est question ici ont été recueillis à l'aide d'un spectroscope inVia Raman de Renishaw avec un laser d'excitation de 514 nm. De plus amples informations sur l'utilisation de la spectroscopie Raman pour caractériser le diamant sont également disponibles dans les références (1) A. M. Zaitsev, Optical Properties of Diamond, 2001, Springer et (2) S. Prawer, R. J. Nemanich, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2004) 362, 2537-2565.

[0129] Les données relatives à la surface BET et à la distribution de la taille des pores des échantillons de carbone ont été mesurées par absorption d'azote et absorption de CO2 avec un 3Flex (Micromeritics) équipé d'un système intelligent dit « Smart VacPrep » de préparation du dégazage des échantillons. L'échantillon est généralement dégazé dans Smart Vac-Prep à 250° C pendant 2 heures sous vide avant de mesurer l'absorption du CO2 et du N2. L'absorption d'azote est utilisée pour déterminer la surface BET. Les données d'absorption d'azote et les données d'absorption du CO2 ont été combinées pour calculer la distribution de la taille des pores d'un échantillon de carbone. Pour plus de détails sur la combinaison des données d'absorption du N2 et du CO2 pour déterminer les distributions de taille des pores des matériaux carbonés, il convient de se reporter à « Dual gas analysis of microporous carbon using 2D-NLDFT heterogeneous surface model and combined adsorption data of N and CO2 », Jacek Jagiello, Conchi Ania, Jose B. Parra et Cameron Cook, Carbon 91,, 2015, page 330-337.

[0130] Les données pour l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'ATG-calorimétrie différentielle à balayage (CDB) pour les échantillons de sélénium immobilisé et les échantillons de contrôle ont été mesurées par un analyseur thermique Netzsch. L'analyse ATG a été effectuée sous un flux d'argon de ~200 ml/min à une vitesse de chauffe de 16° C/min, 10° C/min, 5° C/min, 2° C/min, 1° C /min, et d'autres vitesses de chauffe. Pour des raisons de cohérence, la quantité typique d'échantillon de sélénium immobilisé utilisée pour l'analyse ATG était d'environ 20 mg.

[0131] L'énergie d'activation et la fréquence de collision du sélénium immobilisé et du sélénium non immobilisé ont été déterminées par l'ATG selon les procédures décrites

dans la norme de test ASTM E1641-16.

[0132] Les résultats de la diffraction des rayons X pour différents échantillons de carbone, de SE-carbone et le sélénium immobilisé ont été recueillis sur un diffractomètre Philip.

[0133] Les performances de cyclage des batteries rechargeables comprenant du sélénium immobilisé ont été testées sur le testeur de cyclage de batteries Lanhe CT2001A. Les courants de charge et de décharge des batteries rechargeables comprenant du sélénium immobilisé ont été déterminés par la quantité de sélénium contenue dans le sélénium immobilisé et la vitesse de cyclage (0,1 C, 0,5 C, 1 C, 2 C, 3 C, 4 C, 5 C, 10 C, etc.).

[0134] Exemple 9 : Synthèse et caractérisation du squelette carboné.

[0135] Pour former un premier résidu, une charge de 260 g de citrate de potassium a été incluse dans un creuset et le creuset a été placé dans un tube de quartz à l'intérieur d'un four tubulaire. Un courant de gaz argon a été introduit dans le four et le four a été chauffé à 5° C/min à partir de la température ambiante (~20-22° C) jusqu'à 600° C. Le four a été maintenu à cette température pendant 60 minutes, puis le four a été arrêté et la charge a été retirée du creuset après refroidissement du four, ce qui a permis de récupérer 174,10 grammes de résidu traité. Pour former les deuxième et troisième résidus traités, le même processus décrit pour le premier résidu a été répété pour des charges de 420 et 974 grammes de citrate de potassium, séparément. Les deuxième et troisième résidus transformés pesaient respectivement 282,83 grammes et 651,93 grammes.

[0136] 1108,9 grammes de ces trois résidus traités ont été combinés ensemble dans un creuset, qui a été placé dans le tube de quartz à l'intérieur du four tubulaire et un flux de gaz argon a été injecté dans le four. Le four était chauffé à une vitesse de 5° C/min jusqu'à 800° C. Le four a été maintenu à 800° C pendant 1 heure. Le four a été laissé refroidir, puis le creuset a été retiré du tube de quartz et il a été possible de récupérer 1085,74 grammes d'un premier résidu final.

[0137] En suivant la même procédure décrite dans cet exemple (800° C), une charge de 120 grammes de résidus de potassium introduite dans le four a produit environ 77 grammes d'un deuxième résidu final (800° C).

[0138] La combinaison du premier et du deuxième résidu final a produit environ 1163 grammes d'un troisième résidu final.

[0139] Les 1163 grammes du troisième résidu final ont ensuite été mélangés à 400 ml d'eau pour former une pâte qui a été séparée de manière approximativement égale dans quatre béchers de deux litres. Le pH de chaque pâte a été mesuré à une valeur supérieure à 13. Ensuite, une solution d'acide chlorhydrique concentré a été ajoutée à chaque bécher avec une violente évolution du dioxyde de carbone, qui s'est atténuée à un pH inférieur à environ 5. Une solution d'acide chlorhydrique supplémentaire a été ajoutée pour obtenir un pH d'environ 1,9. Ensuite, les pâtes ont été filtrées et lavées

pour obtenir des gâteaux de filtration qui ont été séchés dans un four à 120° C pendant environ 12 heures, puis séchés sous vide à 120° C pendant 24 heures, donnant quatre échantillons de squelette carboné, soit un total d'environ 61,07 grammes.

[0140] Ces échantillons de squelette de carbone ont été caractérisés par MEB, XRD, Raman et BET/distribution de la taille des pores. Le résultat du MEB pour un squelette de carbone est montré en [Fig.7]. Les morphologies de surface des particules typiques du squelette carboné qui sont préparées dans le processus décrit dans cet Exemple, présentaient des morphologies de film à angles interconnectés avec une épaisseur d'échantillon comprise entre 500 nm et 100 nm et une largeur (ou longueur) comprise entre 0,5 et 2 μm, ayant donc un rapport d'aspect (défini comme le rapport de la plus grande dimension de la largeur d'échantillon (ou de la longueur du film) à l'épaisseur de l'échantillon) ≥1, par exemple un rapport d'aspect ≥5 ou plus, ou un rapport d'aspect ≥10.

[0141] Les diagrammes de diffraction des rayons X d'un squelette de carbone, présentés à la [Fig.8], montrent que le squelette de carbone est essentiellement amorphe en phase. Cependant, il montre un large pic de diffraction centré à environ 2θ d'environ 17°, indiquant un espacement d d'environ 5,21 angströms.

[0142] Les résultats de la spectroscopie de diffusion Raman pour un squelette de carbone sont présentés sur la [Fig.9], montrant le carbone Sp2 ayant une bande D à environ 1365 cm-1 (courbe 1) et une bande G à environ 1589 cm-1 (courbe 2) avec une LMH de 296 et 96 cm-1, respectivement. La bande D et la bande G présentent toutes deux un mélange de distributions gaussiennes et lorentiennes ; la bande D a une distribution gaussienne d'environ 33 % et la bande G une distribution gaussienne d'environ 61 %. Le rapport entre la surface de la bande D et la surface de la bande G est d'environ 3,5.

[0143] La surface BET d'un squelette de carbone a été mesurée à 1 205 m2/g par absorption d'azote. La surface de pore incrémentielle en fonction de la largeur de pore est tracée sur la [Fig.10A] en utilisant la méthode NLDFT, montrant une surface de pore cumulée de 1 515 m2/g. L'écart entre la surface BET et la surface NLDFT peut venir du fait que les distributions NLDFT sont calculées avec les données d'absorption de l'azote et du CO2 ; les molécules de CO2 peuvent entrer dans des pores plus petits que ceux dans lesquels les molécules d'azote peuvent entrer. La surface NLDFT dans les pores culminant à 3,48 angstroms est de 443 m2/g, à 5,33 angströms de 859 m2/g, et à 11,86 angströms (jusqu'à 20 angströms) de 185 m2/g, soit un total de 1 502 m2/g pour les pores de 20 angströms ou moins, alors que la surface NLDFT des pores entre 20 angströms et 1 000 angströms n'est que de 7,5 m2/g, et la surface des pores de 20 angströms ou plus n'est que d'environ 0,5 % de la surface totale.

[0144] La distribution de la taille des pores de l'échantillon du squelette carboné a été déterminée par l'absorption d'azote et l'absorption de CO2. Les résultats de l'absorption

de l'azote et de l'absorption du CO2 ont été combinés pour produire la distribution de la taille des pores illustrée à la [Fig.10B]. La relation entre le volume de pore incrémentiel (mL/g) et la largeur de pore (angström) montre qu'il existe trois pics majeurs situés à 3,66 angströms, 5,33 angströms et 11,86 angströms ; la relation entre le volume de pore cumulé (mL/g) et la largeur de pore (angström) montre qu'il existe environ 0,080 mL/g de pores sous le pic de 3,66 angströms, environ 0,240 mL/g de pores sous le pic de 5,33 angströms, environ 0,108 mL/g de pores sous le pic de 11,86 angströms, ayant 0,43 mL/g de pores de 20 angströms ou moins, 0,042 mL/g de pores entre 20 et 100 angströms, et un total de 0,572 mL/g de pores allant jusqu'à 1 000 angströms.

[0145] Exemple 10 : Préparation et caractérisation du sélénium immobilisé.

[0146] Il convient d'inclure 0,1206 gramme de sélénium (montrant les propriétés en masse du sélénium) dans un ensemble de mortier et pilon en agate et inclure 0,1206 gramme du squelette carboné qui a été préparé conformément à l'Exemple 9 dans ce même mortier et pilon en agate. Broyer manuellement le mélange de sélénium et de squelette de carbone pendant environ 30 minutes et transférer le mélange broyé de sélénium et de squelette de carbone dans une matrice en acier inoxydable (10 mm de diamètre). Presser le mélange dans la matrice à une pression d'environ 10 MPa pour former un granulé du mélange. Ensuite, charger le granulé dans un récipient scellé en présence d'un environnement inerte (argon) et placer le récipient scellé contenant le granulé dans un four. Chauffer le four, y compris le récipient scellé contenant le granulé, à 240° C (au-dessus de la température de fusion du sélénium) pendant, par exemple, 12 heures. Il est toutefois envisagé d'utiliser une quelconque combinaison de temps et de température, au-dessus de la température de fusion du sélénium, suffisante pour faire réagir le sélénium et le carbone, partiellement ou totalement, et former du sélénium immobilisé présentant tout ou partie des caractéristiques décrites dans la présente demande. Ensuite, décharger le granulé du récipient après avoir laissé le granulé revenir à température ambiante. Le granulé déchargé est le sélénium immobilisé du présent Exemple 10.

[0147] Le sélénium immobilisé du présent Exemple 10 a ensuite été caractérisé par ATG-CDB et ATG. Les résultats de l'analyse ATG-CDB ont été recueillis pour le sélénium immobilisé sous un flux de 200 ml/min de gaz argon à une vitesse de chauffe de 10° C/min. Il n'y a pas de pic CDB endothermique observable à des températures proches du point de fusion du sélénium (environ 230° C), ce qui indique que le sélénium immobilisé du présent Exemple 10 est différent de la forme globale des molécules/atomes de sélénium qui devraient avoir un point de fusion à environ 230° C où il devrait y avoir un pic endothermique.

[0148] Un examen a révélé que les données de l'analyse ATG-CDB pouvaient ne pas être

fiables lorsque la température de chauffe atteignait un point où les molécules de sélénium commencent à s'échapper du creuset d'échantillonnage utilisé pour l'ATG-CDB (graphite ou céramique). À cette fin, les molécules de sélénium en phase gazeuse (provenant du creuset d'échantillonnage) entrent dans le flux de gaz porteur d'argon et semblent réagir avec le porte-échantillon en platine d'ATG-CDB, faussant les comportements thermochimiques réels en jeu dans l'ATG-CDB. Les molécules de sélénium libérées du creuset d'échantillonnage réagissant avec le porte-échantillon en platine, conduisent à une perte de poids plus faible dans cette région de température. Le composite sélénium-platine dans le porte-échantillon en platine est ensuite libéré dans la phase gazeuse lorsque la température de chauffe atteint un point supérieur à 800° C. Une libération complète de sélénium peut se produire à 1000° C. Cet examen a épuisé la majeure partie de l'échantillon de sélénium immobilisé dans le présent Exemple 10. Par conséquent, un nouvel échantillon de sélénium immobilisé (~16 grammes) a été préparé en utilisant le même procédé que celui décrit dans la partie précédente du présent Exemple 10.

[0149] Les comportements thermochimiques de ce nouvel échantillon de sélénium immobilisé ont été étudiés par l'analyse ATG, qui utilise un porte-échantillon en céramique qui recouvre un très petit thermocouple utilisé pour l'analyse ATG. Les résultats de l'analyse AGT pour ce nouvel échantillon de sélénium immobilisé sont présentés à la [Fig.11A], ainsi que les résultats de l'analyse AGT ([Fig.11B]) pour les composites sélénium-carbone (fabriqués avec un composite Se-noir de carbone Super P à 50-50 et du Se-graphite (graphite broyé)), selon le même procédé que la préparation du sélénium immobilisé du présent Exemple 10. Le Super P est un noir de carbone de qualité commerciale largement utilisé dans l'industrie des batteries lithium-ion. Le graphite broyé a été préparé par broyage de graphite Poco 2020. Les données d'analyse de l'AGT sont également résumées dans le tableau 2 suivant.

[0150] [Tableaux2]

| | Comp. Se-Graphite | | Comp. Se-Super P | Se immobilisé dans l'Exemple 10 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | Température de perte de poids médiane | | | Temp. au minimum de la perte de poids la plus élevée | Temp. finale, données AGT. |
| Température de perte de poids médiane, °C | 471 | | 480 | 595 | 660 | 1000 |
| Température de perte de poids médiane, K | 744 | | 753 | 868 | 933 | 1273 |
| Énergie cinétique, Joule/Mole | 9 278 | | 9 391 | 10 825 | 11 635 | 15 876 |

[0151] Le sélénium immobilisé peut avoir une température de perte de poids initiale d'environ 400° C contre 340° C pour le composite de carbone Se-Super P et le composite de carbone Se-Graphite ; une température de perte de poids médiane pour le sélénium immobilisé peut être d'environ 595° C contre 480° C pour le composite de carbone Se-Super P et 471° C pour le composite Se-Graphite ; la perte de poids la plus élevée s'achève à environ 544° C pour le composite Se-Super P et le composite Se-Graphite, et à 660° C pour le sélénium immobilisé. Le composite de carbone Se-Super P et le composite de carbone Se-Graphite montrent une perte de poids inférieure à 0,6 % entre 560° C et 780° C, tandis que le sélénium immobilisé montre une perte de poids d'environ 2,5 % à partir du minimum de la perte de poids la plus élevée (~660° C à 1000° C). Ces résultats suggèrent que le sélénium non immobilisé (composite de carbone Se-Super P et composite de Se- graphite G) comporte ≤1,2 % du sélénium total pouvant s'échapper du composite à une température ≥560° C, tandis que le sélénium immobilisé comporte environ 5,0 % du sélénium total pouvant s'échapper du squelette de carbone à une température ≥660° C. Les détails suivants sont fournis pour donner des exemples qui permettent de comprendre les comportements thermo-chimiques. Toutefois, ces détails ne doivent pas être interprétés de manière restrictive.

[0152] En utilisant les données de la température de perte de poids moyenne de l'AGT comme exemples de comportements thermochimiques, lorsque la température de chauffage augmente, l'énergie cinétique des molécules de sélénium dans le composite

de Se-Super P et le composite de Se-Graphite augmente à un niveau auquel ces molécules de sélénium ont suffisamment d'énergie pour surmonter les interactions intermoléculaires entre les molécules de sélénium et s'échapper de la phase liquide du sélénium. L'énergie cinétique est ici égale à 3RT/2, où : R est la constante du gaz et T est la température en Kelvin.

[0153] Il a été observé que l'énergie cinétique moyenne des molécules de sélénium pour le composite de Se-Super P a été mesurée à 9 391 joules/mole lorsque les molécules de sélénium s'échappent du mélange de composite de Se-Super P. Cependant, le sélénium immobilisé doit gagner plus d'énergie pour atteindre une énergie cinétique moyenne d'environ 10 825 joules/mole permettant que le sélénium quitte le squelette carboné et que les molécules de sélénium entrent en phase gazeuse. Il est considéré que le sélénium dans le sélénium immobilisé, sous forme atomique, sous forme moléculaire, ou sous une forme quelconque, peut interagir chimiquement avec le sélénium et le squelette de carbone au-delà des interactions intermoléculaires du sélénium. En outre, la dernière partie du sélénium qui s'échappe du squelette carboné entre 660° C et 1000° C a une énergie cinétique moyenne dans la plage de 11 635 joules/mole à 15 876 joules/moles ou plus. Cela suggère que le sélénium dans le sélénium immobilisé est plus stable que le sélénium des composites sélénium-carbone classiques. Le sélénium stabilisé dans le sélénium immobilisé du présent Exemple 10 renforce la capacité du sélénium, sous forme atomique, moléculaire ou sous une forme quelconque, à rester à l'intérieur du squelette carboné pendant les processus électrochimiques, comme par exemple pendant le cycle de charge et de décharge d'une batterie rechargeable constituée avec le sélénium immobilisé. Dans un exemple, cette dernière partie de sélénium peut nécessiter une énergie cinétique ≥11 635 joules/mole (≥660° C) pour s'échapper du squelette carboné ; elle peut être critique pour l'immobilisation du sélénium et peut fonctionner comme matériau interfacial entre le squelette carboné et la majorité des molécules de sélénium immobilisées. La part de sélénium interfacial dans le sélénium immobilisé peut être ≥1,5 %, ≥2,0 %, ≥2,5 %, ou 3,0 % du sélénium total immobilisé.

[0154] La [Fig.11A] montre également les études AGT du sélénium immobilisé avec une vitesse de chauffe de 16° C/min et une température de 628° C pour la perte de poids médiane du sélénium contenu. Comme le montre la [Fig.11C], pour le composite Se-Super P, la température à la perte de poids médiane du contenu de Se est de 495° C sous une vitesse de chauffe de 16° C/min. Avec différentes vitesses de chauffe (par exemple, 16° C/min, 10° C/min, 5° C/min, 2,5° C/min et 1° C/min), l'énergie d'activation et la fréquence de collision peuvent être déterminées et calculées à l'aide de procédés connus, tels que les normes de tests ASTM E1641-16 et E2958-14. Les températures à 15 % de perte de poids pour différentes vitesses de chauffe sont

présentées dans le Tableau 3 suivant.

[0155] [Tableaux3]

| Tableau 3 | | | |
|---|---|---|---|
| β(° C/min) | Température (° C) | | |
| | Se immobilisé, préparé par le processus de l'Exemple 10 (228-110) | Se immobilisé, préparé par le processus de l'Exemple 10 (155-82-2) | Composite Se-Super P |
| 16 | 590,65 | 570,13 | 471,08 |
| 10 | 560,82 | 544,86 | 456,61 |
| 5 | 535,57 | 515,09 | 413,37 |
| 2,5 | 506,66 | 493,27 | 397,21 |
| 1 | 478,48 | 462,18 | 365,02 |
| Énergie d'activation, | | | |
| kJ/mole | 120,7 | 120,0 | 92,3 |
| Fréquence des collisions | 12,4 x 105 | 18,3 x 105 | 2,27 x 105 |

[0156] L'énergie d'activation du sélénium (non immobilisé ou conventionnel) dans le composite Se-Super P a été déterminée à 92,3 kJ/mole avec une fréquence de collisions de 2,27x105. L'énergie d'activation du sélénium immobilisé (228-110 ci-dessus) a également été déterminée comme étant de 120,7 kJ/mole avec une fréquence de collisions de 12,4x105. Un autre échantillon de sélénium immobilisé (155-82-2 ci-dessus) qui a été préparé selon les mêmes procédures que celles de l'Exemple 10, a également été mesuré et a montré une énergie d'activation de 120,0 kJ/mole et une fréquence de collisions de 18,3x105.

[0157] La constante de vitesse cinétique du sélénium est calculée à l'aide de l'équation d'Arrhenius

[0158] $-E_a / RT$

[0159] k = Ae

[0160] où k est la constante de vitesse, Ea est l'énergie d'activation, A est la fréquence des collisions, R est la constante de gaz et T est la température en Kelvin.

[0161] Concernant la [Fig.11D], avec l'énergie d'activation et la fréquence de collision déterminées ci-dessus, la constante de vitesse cinétique a été calculée à l'aide de l'équation d'Arrhenius à différentes températures. La [Fig.11D] montre que le sélénium

non immobilisé (composite Se-Super P - ligne continue) a une constante de vitesse beaucoup plus élevée que celle du sélénium immobilisé (228-110 (ligne pointillée) et 115-82-2 (ligne de traits)), par exemple, environ quatre ordres de grandeur plus élevés à 35 °C et environ trois ordres de grandeur plus élevés à 100° C. À titre d'exemple, à 50 °C, la constante de vitesse du sélénium non immobilisé (Super P) est de 2,668x10-10, alors que le sélénium immobilisé a une constante de vitesse de 7,26x10-14 (155-82-2) et de 3,78x10-14 (228-110). Le sélénium qui a une constante de vitesse cinétique plus faible a moins tendance à quitter le matériau hôte (carbone), ce qui peut conduire à une meilleure performance de cyclage de la batterie.

[0162] La [Fig.12] montre le spectre du sélénium immobilisé avec des pics Raman de la bande D à 1368 cm-1 et de la bande G à 1596 cm-1, avec un rapport de la surface de la bande D à la surface de la bande G de 2,8. Par rapport au spectre Raman du squelette carboné illustré à la [Fig.9], l'immobilisation du sélénium déplace les deux pics Raman vers un nombre d'ondes plus élevé, soit un décalage vers le rouge d'environ 3 cm-1 pour la bande D et un décalage vers le rouge de 7 cm-1 pour la bande G, ce qui suggère que la force de liaison du carbone Sp2 dans le squelette carboné est renforcée, avec un décalage vers le rouge d'environ 4 cm-1 pour la bande D et un décalage vers le rouge d'environ 8 cm-1 pour la bande G. Dans le même temps, le rapport entre la surface de la bande D et la surface de la bande G a également diminué, passant d'environ 3,4 à 2,8, ce qui suggère que soit la bande D s'affaiblit relativement, soit la bande G se renforce relativement. Une bande G plus forte peut être souhaitable, car la bande G peut se rapporter à un type de carbone qui permet au squelette carboné de conduire plus facilement les électrons, ce qui peut être souhaitable pour les performances électrochimiques lorsqu'il est utilisé dans une batterie rechargeable. Le sélénium massique ou pur présente généralement un très fort décalage du pic Raman à environ 235 cm-1. Pour le sélénium immobilisé, le spectre Raman de la [Fig.12] montre un large pic Raman à environ 257 cm-1 (~12,7 % de la surface de la bande G) et une large bosse nouvelle à environ 500 cm-1 (environ 3,0 % de la surface de la bande G). On pense que l'immobilisation du sélénium modifie les caractéristiques Raman à la fois pour le squelette de carbone et le sélénium, tous les pics Raman étant déplacés vers un nombre d'ondes plus élevé, ce qui suggère que tant les liaisons carbone-carbone Sp2 pour le squelette de carbone que les liaisons sélénium-sélénium du sélénium font l'objet d'une compression.

[0163] La compression résultant de l'immobilisation du sélénium renforce à la fois les liaisons Sp2 carbone-carbone pour le squelette du carbone et les liaisons Se-Se pour le sélénium, créant ainsi des interactions sélénium-sélénium et carbone-sélénium plus fortes. Il faudrait donc plus d'énergie cinétique au sélénium pour surmonter la plus grande force de la liaison Se-Se et les plus fortes interactions carbone-sélénium, ce qui

explique les observations de l'analyse AGT du sélénium immobilisé par rapport au composite Se-Super P et au composite Se-Graphite.

[0164] De plus, sous compression, le squelette de carbone aurait alors une meilleure capacité à conduire les électrons au niveau des liaisons ; et sous compression, les atomes ou molécules de sélénium auraient également une meilleure capacité de conduction des électrons.

[0165] Un sélénium stabilisé pour le sélénium immobilisé, ainsi qu'une conductivité électronique accrue à travers le squelette carboné et le sélénium peuvent être souhaitables dans les processus électrochimiques, comme par exemple, une capacité spécifique améliorée pour la substance active avec un niveau minimal de navette, une capacité de cyclage améliorée en raison de l'immobilisation, une capacité de charge et décharge à une vitesse plus élevée, etc. Toutefois, cela ne doit pas être interprété dans un sens restrictif.

[0166] Les diagrammes de diffraction des rayons X pour le sélénium immobilisé préparé conformément à l'Exemple 10 et présentés à la [Fig.13] montrent une diminution de l'intensité du large pic de diffraction sur le squelette carboné avec un espacement d d'environ 5,21 angströms, seulement environ 1/3 de l'intensité, ce qui suggère que le sélénium immobilisé rend le squelette carboné encore plus désordonné, ou provoque une destruction plus importante de l'ordre du squelette carboné. À titre d'exemple, il a été observé que cela est dû au fait que les forces de compression sont appliquées sur les liaisons Sp2 carbone-carbone.

[0167] La [Fig.14] reprend l'image MEB pour le sélénium immobilisé qui a été préparée conformément à l'Exemple 10, montrant des morphologies de film, tout comme l'image de la [Fig.7] pour le squelette de carbone. Bien qu'il y ait environ 50 % de sélénium immobilisé dans le squelette de carbone, il n'y a pas de particules de sélénium observables sur les surfaces du squelette de carbone, sauf que les connexions entre les films ont été détruites, engendrant des rapports d'aspect élevés pour de nombreux films plats. Ces morphologies en films peuvent être très souhaitables pour former un revêtement orienté et aligné dans le sens des films plats, créant des contacts surface contre surface qui conduisent à une amélioration de la conductivité électrique entre les films, pouvant se traduire par des performances électriques supérieures dans les processus électrochimiques, comme dans une batterie rechargeable.

**Exemple 11 : Préparation de cathode au Se**

[0168] Dans un mortier et un pilon, inclure 56 mg du sélénium immobilisé qui a été préparé conformément à l'Exemple 10 ; 7,04 mg de Super P ; 182 μL de solution de carboxyméthylcellulose (CMC) (qui contient 1 mg de CMC sèche pour chaque 52 μL de solution CMC) ; 21,126 μL de dispersion de latex SBR (qui contient 1 mg de latex SBR sec pour chaque 6,036 μL de dispersion de latex SBR) ; et 200 μL d'eau

déionisée. Broyer les particules, les liants et l'eau manuellement pendant 30 minutes pour produire une pâte de cathode. La pâte de cathode a ensuite été appliquée sur une face d'un morceau de substrat électriquement conducteur, par exemple un film, et séchée à l'air. À titre d'exemple, le substrat ou le film conducteur peut être un film d'aluminium (Al). Toutefois, cela ne doit pas être interprété dans un sens restrictif puisque l'utilisation d'un quelconque matériau électriquement conducteur approprié et/ou souhaitable, d'une quelconque forme, est envisagée. Pour les besoins exclusifs de la description, l'utilisation de film d'Al pour former une cathode de sélénium sera décrite ici. Toutefois, cela ne doit pas être interprété dans un sens restrictif.

[0169] La feuille d'Al revêtue de pâte a ensuite été placée dans un four de séchage et chauffée à une température de 55° C pendant 12 heures, ce qui a donné une cathode de sélénium composée d'une feuille de sélénium immobilisé séchée sur une face du film d'Al, l'autre face du film d'Al n'ayant pas de revêtement (aluminium nu).

[0170] La cathode de sélénium a ensuite été coupée en disques cathodiques, chacun ayant un diamètre de 10 mm. Certains de ces disques cathodiques étaient utilisés comme cathodes pour les batteries rechargeables.

[0171] Exemple 12 : Assemblage et test des batteries rechargeables Li-Se

[0172] Les disques cathodiques de l'Exemple 11 ont été utilisés pour assembler des piles boutons rechargeables Li-Se de la manière décrite dans l'exemple suivant et illustré à la [Fig.15]. Dans cet exemple, un disque cathodique de 10 mm de diamètre 4 de l'Exemple 11 a été placé sur une base 2 d'une pile bouton en acier inoxydable 2032 qui fonctionne comme le boîtier positif de la pile (le « boîtier positif » de la [Fig.15]) avec la feuille de sélénium immobilisé 5 orientée vers le haut, à l'écart de la base 2 du boîtier positif et avec la face d'Al nu orientée vers la base 2 du boîtier positif et en contact avec celle-ci. Ensuite, un séparateur de batterie 6 (19 mm de diamètre et 25 microns d'épaisseur) a été placé sur le dessus du disque cathodique 4 en contact avec la feuille de sélénium immobilisé 5. À titre d'exemple, le séparateur de batterie 6 peut être un séparateur organique, ou un séparateur inorganique, ou un séparateur d'électrolyte solide. Le séparateur organique peut être un polymère, par exemple, le polyéthylène, le polypropylène, le polyester, un polymère halogéné, un polyéther, une polycétone, etc. Le séparateur inorganique peut être fabriqué à partir de fibres de verre et/ou de quartz.

[0173] Ensuite, 240 µl d'électrolyte 7 comprenant du LiPF6 (1M) dans du solvant de carbonate d'éthylène (CE) et de carbonate de diméthyle (DMC) (50-50 en poids) ont été introduits dans le boîtier positif 2, puis un disque en film de lithium 8 (15,6 mm de diamètre et 250 microns d'épaisseur) a été placé sur un côté du séparateur 6 opposé au disque de cathode 4. Ensuite, une douille en acier inoxydable (SS) 10 a été placée sur un côté du disque en film de lithium 8 opposé au séparateur 6, puis un ou plusieurs

disques en mousse 12 fabriqués, par exemple, en nickel ont été placés sur un côté de la douille SS 10 opposé au disque en film de lithium 8. Le film de lithium 8, la douille SS 10 et/ou le disque en mousse 12 peuvent servir d'anode. Enfin, un boîtier 14 en acier inoxydable 2032, destiné à servir de pôle négatif de la pile bouton (le « boîtier négatif » de la [Fig.15]), a été placé sur un côté du ou des disques en mousse de nickel 12, en face de la douille SS 10 et sur le bord du boîtier positif 2. Le boîtier positif 2 et le boîtier négatif 14 ont ensuite été scellés ensemble sous haute pression, par exemple à 1 000 psi. Le scellement des boîtiers positif et négatif (2, 14) sous haute pression a également eu pour effet de comprimer ensemble les éléments empilés qui comprennent (de bas en haut dans la [Fig.15]) le disque cathodique 4, le séparateur 6, le film de lithium 8, la douille SS 10 et le(s) disque(s) en mousse de Ni 12. Plus d'une douzaine de piles boutons ont été assemblées à l'aide des séparateurs de batterie décrits ci-dessus et des séparateurs en fibre de verre. Les piles boutons assemblées ont ensuite été testées dans les conditions suivantes.

[0174] Certaines des piles boutons assemblées ont été testées à des taux de charge-décharge de 0,1 C et 1 C en utilisant un testeur de batteries Lanhe CT2001A. Chaque pile bouton a été testée dans les conditions suivantes : (1) repos pendant 1 heure ; (2) décharge à 1V ; (3) repos pendant 10 minutes ; (4) charge à 3V ; (5) repos pendant 10 minutes ; répétition des étapes (2) à (5) pour répéter le test de cyclage.

[0175] La [Fig.16] (à gauche) décrit les résultats des tests de cyclage (313 cycles à un taux de charge-décharge de 0,1 C) pour une pile bouton fabriquée suivant l'Exemple 12 en utilisant la cathode préparée conformément à l'Exemple 11, lesquels montrent une excellente stabilité de cyclage avec une capacité spécifique de 633,7 mAh/g après 313 cycles, représentant une rétention de 93,4 % de la capacité spécifique initiale. La capacité spécifique à première décharge était supérieure à la valeur stœchiométrique, peut-être en raison de certaines réactions secondaires sur les surfaces de la cathode et de l'anode. À partir du deuxième cycle, la capacité spécifique a d'abord diminué avec le cycle ; cependant, la capacité spécifique a légèrement augmenté, passant d'environ 30 cycles à environ 120 cycles, avant de rester stable à environ 180 cycles, puis de diminuer. La [Fig.16] (à droite) montre également une excellente stabilité de cycle (100 cycles à 0,1 C, puis 500 cycles à 1 C) pour une autre pile bouton ayant une capacité spécifique de 462,5 mAh/g au 600e cycle, soit une rétention de 66,0 % de la capacité du 2e cycle à 0,1 C ou une rétention de 80,3 % de la capacité du 105e cycle à 1 C. L'efficacité coulombienne peut être $\geq$ 95 %, $\geq$ 98 %, ou atteindre 100 %, ce qui suggère qu'il n'y avait pas de quantité détectable de sélénium faisant la navette entre la cathode et l'anode. Il est pensé que cette performance électrochimique est due au sélénium immobilisé dans la cathode, qui empêche le sélénium de se dissoudre et de passer de la cathode 14 à l'anode 2.

[0176] La [Fig.17] montre les résultats des tests de cyclage à différentes vitesses de cyclage décharge-charge (entre 0,1 C et 10 C) pour une pile bouton qui a été assemblée avec un séparateur de polymère décrit dans l'Exemple 12. Les protocoles de test étaient similaires aux tests décrits ci-dessus, à l'exception des vitesses de cyclage (0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 2 C, 5 C et 10 C) ; cinq cycles de charge et de décharge ont été effectués pour chaque vitesse C ; puis la vitesse de cyclage a été ramenée à un cycle de 0,1 C. À la vitesse de 0,1 C, la batterie présentait une capacité spécifique proche de la valeur stœchiométrique. En outre, la batterie a montré une bonne stabilité de cyclage pour des vitesses de cyclage de 0,2 C, 0,5 C, 1 C et 2 C. La batterie présentait également une capacité de charge et de décharge rapide, avec un cycle de 56 % de la capacité stœchiométrique au taux 10C, bien qu'elle ait montré une capacité spécifique décroissante au fil des cycles. En d'autres termes, à la vitesse de 10C, la batterie a mis 3,3 minutes pour se charger et se décharger sur la base d'une capacité de 56 % de la valeur stœchiométrique. Avec une telle vitesse de cycle, une batterie conventionnelle ne devrait pas survivre.

[0177] La batterie Li-Se comprenant du sélénium immobilisé peut récupérer sa capacité spécifique à 670 mAh/g, soit 98 % de sa pleine capacité lorsqu'elle est utilisée à une vitesse de 0,1 C au début du test. Il est considéré que (1) la stabilisation du sélénium dans la cathode de sélénium immobilisé empêche que le sélénium ne quitte le squelette de carbone, évitant ainsi que le sélénium ne fasse la navette entre la cathode et l'anode pendant le cyclage, ce qui permet à la batterie d'avoir une meilleure performance de cyclage ; (2) les liaisons carbone-carbone Sp2 et les interactions squelette carboné, liaisons sélénium-sélénium et carbone-sélénium peuvent être soumis à une compression de nature à entraîner une conductivité électrique supérieure dans le squelette carboné, dans les particules de sélénium et entre les interfaces carbone et sélénium, ce qui peut aider à obtenir les performances de cyclage observées à des taux C élevés.

[0178] Le corps de sélénium immobilisé comprenant du sélénium et du carbone préparé conformément aux principes décrits ici peut présenter une ou plusieurs des caractéristiques suivantes :

[0179] (a) une énergie cinétique nécessaire à une particule de sélénium pour s'échapper du sélénium immobilisé peut être ≥ 9,5 kJ/mole, ≥ 9,7 kJ/mole, ≥ 9,9 kJ/mole, ≥ 10,1 kJ/mole, ≥ 10,3 kJ/mole, ou ≥ 10,5 kJ/mole ;

[0180] (b) la température requise pour qu'une particule de sélénium puisse s'échapper du sélénium immobilisé peut être ≥ 490° C, ≥ 500° C, ≥ 510° C, ≥ 520° C, ≥ 530° C, ≥ 540° C, ≥ 550° C, ou ≥ 560° C ;

[0181] (c) le carbone peut avoir une surface (pour les pores de moins de 20 angströms) ≥ 500 m2/g, ≥600 m2/g, ≥ 700 m2/g, ≥ 800 m2/g, ≥ 900 m2/g, ou ≥ 1 000 m2/g ;

[0182] (d) le carbone peut avoir une surface (pour des pores entre 20 angströms et

1000 angströms) ≤ 20 %, ≤ 15 %, ≤ 10 %, ≤ 5 %, ≤ 3 %, ≤ 2 %, ≤ 1 % de la surface totale ;

[0183] (e) le carbone et/ou le sélénium peuvent être soumis à compression. Les avantages du sélénium immobilisé lorsque le carbone et/ou le sélénium sont soumis à compression par rapport à un système carbone-sélénium où le carbone et/ou le sélénium ne font pas l'objet d'une compression peuvent inclure : un flux d'électrons amélioré, une résistance réduite au flux d'électrons, ou les deux, ce qui peut faciliter l'apport d'électrons au sélénium et à partir des anions de sélénium pendant la charge et la décharge d'une batterie rechargeable dont la cathode est constituée de sélénium immobilisé ;

[0184] (f) le sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium qui a une énergie d'activation supérieure à celle du sélénium conventionnel (non immobilisé) afin que le sélénium s'échappe du système composite Se-C immobilisé. À titre d'exemple, l'énergie d'activation du sélénium non immobilisé (système composite Se-Super P) a été déterminée à 92 kJ/mole, selon la méthode ASTM E1641-16. En revanche, à titre d'exemple, l'énergie d'activation du sélénium dans le sélénium immobilisé comprenant du sélénium et du carbone peut être ≥ 95 kJ/mole, ≥ 98 kJ/mole, ≥ 101 kJ/mole, ≥ 104 kJ/mole, ≥ 107 kJ/mole, ou ≥ 110 kJ/mole. Dans un autre exemple, l'énergie d'activation du sélénium dans le sélénium immobilisé comprenant du sélénium et du carbone peut être ≥ 3 %, ≥ 6 %, ≥ 9 %, ≥ 12 %, ≥ 15 %, ou ≥ 18 % supérieure à celle du sélénium présent dans le composite Se-Super P ;

[0185] (g) le sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium qui a une fréquence de collision plus élevée que le sélénium non immobilisé. À titre d'exemple, la fréquence de collision pour le sélénium non immobilisé a été déterminée comme étant de 2,27 x 105, selon la norme de test ATSM E1641- 16. En revanche, dans un exemple, la fréquence de collision pour le sélénium dans le sélénium immobilisé, comprenant du sélénium et du carbone, peut être ≥ 2,5x105, ≥ 3,0x105, ≥ 3,5x105, ≥ 4,0x105, ≥ 4,5x105, ≥ 5.0x105, ≥ 5,5x105, ≥ 6,0x105, ou ≥ 8,0x105. Le sélénium immobilisé peut avoir une fréquence de collision ≥10 %, ≥ 30 %, ≥ 50 %, ≥ 80 %, ≥ 100 %, ≥ 130 %, ≥ 150 %, ≥ 180 % ou ≥ 200 % comparé au sélénium non immobilisé dans un composite Se-C ; et

[0186] (h) le sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium dont la constante de vitesse cinétique est ≤ 1/5, ≤ 1/10, ≤ 1/50, ≤ 1/100, ≤ 1/500, ou ≤ 1/1000 de la constante de vitesse cinétique pour le sélénium non immobilisé/conventionnel. À titre d'exemple, le sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium ayant une constante de vitesse cinétique (à 50° C) ≤ 1 x 10-10, ≤ 5x 10-10, ≤ 1 x 10-11, ≤ 5 x 10-12, ou ≤ 5 x 10-13.

[0187] Avec le carbone et/ou le sélénium du sélénium immobilisé sous compression, la bande D et/ou la bande G du spectre Raman pour les liaisons C-C Sp2 du carbone (ou du squelette de carbone défini par ledit carbone) présent dans le sélénium immobilisé

peuvent montrer un décalage vers le rouge (positif), par exemple, ≥ 1 cm-1, ≥ 2 cm-1, ≥ 3 cm-1, ≥ 4 cm-1 ou ≥ 5 cm-1 par rapport à une base carbone.

[0188] Le carbone et/ou le sélénium du sélénium immobilisé étant sous compression, le sélénium peut présenter un décalage vers le rouge (positif) par rapport au pic Raman du sélénium pur (235 cm-1), par exemple ≥ 4 cm-1, ≥ 6 cm-1, ≥ 8 cm-1, ≥ 10 cm-1, ≥ 12 cm-1, ≥ 14 cm-1 ou ≥ 16 cm-1, ce décalage vers le rouge pouvant suggérer une compression sur les particules de sélénium.

[0189] Le sélénium immobilisé peut être une forme élémentaire de sélénium et/ou une forme composée de sélénium.

[0190] Le sélénium immobilisé comprenant du sélénium et du carbone peut également être dopé avec un ou plusieurs éléments supplémentaires du groupe 6 du tableau périodique (ci-après, « élément(s) G6 supplémentaire(s) »), y compris, par exemple, sans limitation, le soufre et/ou le tellure. Le niveau de dopant peut aller de 100 ppm en poids à 85 % du poids total du sélénium immobilisé. À titre d'exemple, le sélénium immobilisé peut comprendre 15 % à 70 % de carbone et 30 % à 85 % de sélénium et, facultativement, un ou plusieurs éléments G6 supplémentaires. À titre d'exemple, le sélénium immobilisé peut comprendre (1) 15 % - 70 % de carbone et (2) 30 % - 85 % de sélénium + un ou plusieurs éléments G6 supplémentaires. Dans le mélange comprenant du sélénium plus un ou plusieurs éléments G6 supplémentaires, le ou les éléments G6 supplémentaires peuvent constituer entre 0,1 % et 99 % du mélange et le sélénium peut constituer entre 1 % et 99,9 % du mélange. Toutefois, ces plages de sélénium et d'élément(s) G6 supplémentaire(s) ne doivent pas être interprétées de manière restrictive.

[0191] Le sélénium immobilisé peut comprendre ≥ 5 % de sélénium, ≥ 10 % de sélénium, ≥ 20 % de sélénium, ≥ 30 %, ≥ 40 % de sélénium, ≥ 50 % de sélénium, ≥ 60 % de sélénium, ou ≥ 70 % de sélénium ou plus.

[0192] Le sélénium immobilisé peut éventuellement inclure un autre élément, comme par exemple du soufre, du tellure, etc.

[0193] Le sélénium immobilisé peut être inactif ou actif en Raman. S'il est actif en Raman, le sélénium immobilisé peut avoir une intensité Raman relative de pointe à 255±25 cm-1, à 255±15 cm-1, ou à 255±10 cm-1.

[0194] Le sélénium immobilisé peut comprendre du sélénium ayant une intensité Raman relative de pointe ≥ 0,1 %, ≥ 0,5 %, ≥ 1 %, ≥ 3 %, ou ≥ 5 % ; ici, l'intensité Raman relative de pointe est définie comme la surface du pic Raman à 255 cm-1 par rapport à la surface du pic en bande D du spectre Raman du carbone.

[0195] Le carbone composant le sélénium immobilisé peut servir de squelette carboné pour l'immobilisation du sélénium. Le squelette carboné peut avoir des liaisons Sp2 carbone-carbone avec une bande D Raman située à 1365 ± 100 cm-1 et une bande G

située à 1589 ± 100 cm-1 ; une bande D située à 1365 ± 70 cm-1 et une bande G située à 1589 ± 70 cm-1 ; une bande D située à 1365 ± 50 cm-1 et une bande G située à 1589 + 50 cm-1 ; une bande D située à 1365 + 30 cm-1 et une bande G située à 1589 + 30 cm-1, ou une bande D située à 1365 ± 20 cm-1 et une bande G située à 1589 + 20 cm-1.

[0196] Le carbone du sélénium immobilisé peut comprendre des liaisons Sp2 carbone-carbone, ayant des pics Raman avec une bande D et une bande G. Le rapport de la surface entre la bande D et la bande G peut varier de 0,01 à 100, de 0,1 à 50, ou de 0,2 à 20.

[0197] Le carbone du sélénium immobilisé peut comprendre des liaisons Sp2 carbone-carbone, ayant des pics Raman avec une bande D et une bande G. Chacune des bandes D et G peut avoir un décalage vers un nombre d'ondes plus élevé -1, ≥ 2 cm-1, ou plus.

[0198] Le carbone du sélénium immobilisé peut être dopé avec un ou plusieurs autres éléments du tableau périodique.

[0199] Le carbone du sélénium immobilisé peut être poreux. La distribution de la taille des pores du squelette de carbone peut varier entre un angström et quelques microns. La distribution de la taille des pores peut avoir au moins un pic situé entre un angström et 1000 angströms, entre un angström et 100 angströms, entre un angström et 50 angströms, entre un angström et 30 angströms, ou entre un angström et 20 angströms. La porosité du squelette de carbone peut avoir des distributions de taille de pore avec plus d'un pic dans les gammes précédentes.

[0200] Le carbone du sélénium immobilisé peut avoir un volume de pores compris entre 0,01 ml/g et 5 ml/g ; entre 0,01 ml/g et 3 ml/g ; entre 0,03 ml/g et 2,5 ml/g ; ou entre 0,05 ml/g et 2,0 ml/g.

[0201] Le carbone du sélénium immobilisé peut comprendre un volume de pores (dont la taille est < 100 angströms, < 50 angströms, < 30 angströms, ou < 20 angströms) qui peut être > 30 %, > 40 %, > 50 %, > 60 %, > 70 % ou > 80 % du volume total mesurable des pores.

[0202] Le carbone du sélénium immobilisé peut comprendre une surface > 400 m2/g, > 500 m2/g, > 600 m2/g, > 700 m2/g, > 800 m2/g, > 900 m2/g, ou > 1000 m2/g.

[0203] Le carbone du sélénium immobilisé peut être amorphe et peut avoir un large pic centré à un espacement d d'environ 5,2 angströms.

[0204] Le carbone du sélénium immobilisé peut être de n'importe quelle morphologie, plaquette, sphère, fibre, aiguille, tubulaire, irrégulier, interconnecté, aggloméré, discret ou toute particule solide. Une plaquette, une fibre, une aiguille, un tube ou une certaine morphologie ayant un certain rapport d'aspect peut être bénéfique pour obtenir un meilleur contact entre les particules se traduisant par une conductivité électrique accrue (par comparaison au sélénium immobilisé ayant un rapport d'aspect différent), ce qui

peut être bénéfique pour une cellule électrochimique, telle qu'une batterie rechargeable.

[0205] Le carbone du sélénium immobilisé peut être de n'importe quelle taille de particule, ayant une taille médiane de particule entre 1-9 nanomètres et 2 millimètres, entre 1-9 nanomètres à < 1000 microns, ou entre 20 nanomètres à 100 microns.

[0206] Le sélénium immobilisé peut être amorphe, par exemple, comme déterminé par diffraction des rayons X. Le pic de diffraction du sélénium immobilisé, qui peut avoir un espacement d d'environ 5,2 angströms, peut être plus faible que celui du squelette carboné, par exemple 10 % plus faible, 20 % plus faible, 30 % plus faible ou 40 % plus faible.

[0207] À titre d'exemple, une méthode de préparation du sélénium immobilisé peut inclure :

[0208] (a) un mélange physique de carbone et de sélénium. Le mélange physique peut être obtenu par broyage à billes (sec et humide), mélange au mortier et au pilon (sec ou humide), broyage à jet, broyage horizontal, broyage par attrition, mélange à fort cisaillement des pâtes, mélange conventionnel des pâtes avec une lame, etc. ;

[0209] (b) le mélange physique de carbone et de sélénium de l'étape (a) peut être chauffé à la température de fusion du sélénium ou à une température supérieure. Le chauffage du mélange de carbone et de sélénium peut se produire en présence d'un environnement de gaz inerte tel que, mais sans s'y limiter, l'argon, l'hélium, l'azote, etc. ;

[0210] (c) optionnellement, l'homogénéisation ou le mélange du carbone chauffé et du sélénium pour obtenir l'immobilisation du sélénium ; et

[0211] (d) le refroidissement du sélénium immobilisé de l'étape (c) à la température ambiante ou à la température de la pièce.

[0212] Dans un autre exemple, le sélénium immobilisé peut être préparé par dissolution du sélénium sur du carbone suivie d'une évaporation. Le solvant pour dissoudre le sélénium peut être un alcool, un éther, un ester, une cétone, un hydrocarbure, un hydrocarbure halogéné, un composé contenant de l'azote, un composé contenant du phosphore, un composé contenant du soufre, de l'eau, etc.

[0213] Dans un autre exemple, le sélénium immobilisé peut être préparé en faisant fondre du sélénium sur du carbone, puis en enlevant le sélénium non immobilisé supplémentaire ou excédentaire.

[0214] À titre d'exemple, une méthode de fabrication du sélénium immobilisé peut inclure :

[0215] (a) le mélange du sélénium et du carbone dans des conditions sèches ou humides ;

[0216] (b) le séchage facultatif du mélange de l'étape (a) à une température élevée ;

[0217] (c) la granulation facultative du mélange séché de l'étape (b) ;

[0218] (d) la fusion du sélénium dans le carbone pour produire le sélénium immobilisé.

[0219] Le sélénium immobilisé peut être utilisé comme matériau de cathode pour une batterie rechargeable. La cathode peut comprendre un liant organique ou inorganique. Le liant inorganique peut être un produit naturel, comme par exemple le CMC, ou un

produit synthétique, comme par exemple le latex de type styrène-butadiène (SBR). La cathode peut inclure un promoteur de conductivité électrique optionnel, comme par exemple des petites particules dérivées du graphite, du graphène, des nanotubes de carbone, des nanoparticules de carbone, des carbones noirs, etc. Enfin, la cathode peut inclure un collecteur de charge comme, par exemple, un film d'aluminium, un film de cuivre, un film de carbone, un tissu de carbone ou d'autres films métalliques.

[0220] La méthode de fabrication de la cathode peut comprendre l'application d'une pâte immobilisée contenant du sélénium sur le collecteur de charges, suivie du séchage du collecteur de charges recouvert de pâte (par exemple, séchage à l'air, séchage au four, séchage au four sous vide, etc. Le sélénium immobilisé peut être dispersé dans la pâte, qui peut être préparée par un mélangeur à haut cisaillement, un mélangeur ordinaire, un mélangeur planétaire, un mélangeur double planétaire, un broyeur à billes, un attritionneur vertical, un broyeur horizontal, etc. La pâte peut ensuite être revêtue sur le collecteur de charge, puis séchée à l'air ou sous vide. La cathode revêtue peut ensuite être pressée ou broyée au rouleau (ou calandrée) avant d'être utilisée dans une batterie rechargeable.

[0221] Une batterie rechargeable peut être fabriquée en utilisant le sélénium immobilisé décrit ici. La batterie rechargeable peut comprendre une cathode comprenant le sélénium immobilisé, une anode et un séparateur séparant l'anode et la cathode. L'anode, la cathode et le séparateur peuvent être immergés dans un électrolyte comme, par exemple, le LiPF6. L'anode peut être composée de lithium, de sodium, de silicium, de graphite, de magnésium, d'étain, etc.

[0222] Le séparateur peut être composé d'un séparateur organique, d'un séparateur inorganique ou d'un séparateur à électrolyte solide. Un séparateur organique peut comprendre un polymère tel que, par exemple, le polyéthylène, le polypropylène, le polyester, un polymère halogéné, un polyéther, une polycétone, etc. Le séparateur inorganique peut comprendre une fibre de verre ou de quartz, ou un séparateur à électrolyte solide.

[0223] L'électrolyte peut comprendre un sel de lithium, un sel de sodium ou un autre sel des groupes IA, IIA et IIIA, dans un solvant organique. Le solvant organique peut comprendre un composé carbonate organique, un éther, un alcool, un ester, un hydrocarbure, un hydrocarbure halogéné, un solvant contenant du lithium, etc.

[0224] La batterie rechargeable peut être utilisée pour l'électronique, un véhicule électrique ou hybride, une application industrielle, une application militaire telle qu'un drone, une application aérospatiale, une application maritime, etc.

[0225] La batterie rechargeable peut avoir une capacité électrochimique $\geq$ 400 mAh/g de quantité active de sélénium, $\geq$ 450 mAh/g de quantité active de sélénium, $\geq$ 500 mAh/g de quantité active de sélénium, $\geq$ 550 mAh/g de quantité active de

sélénium, ou ≥ 600 mAh/g de quantité active de sélénium.

[0226] La batterie rechargeable peut subir un cycle électrochimique de ≥ 50 cycles, ≥ 75 cycles, ≥ 100 cycles, ≥ 200 cycles, etc.

[0227] La batterie rechargeable peut être chargée à 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 1,5 C, 2 C, 3 C, 4 C, 5 C, 6 C, 7 C, 8 C, 9 C, 10 C ou plus rapidement.

[0228] La batterie rechargeable peut conserver une capacité thermique de > 30 %, > 40 %, > 50 %, > 60 %, > 70 %, ou > 80 % de la capacité thermique de 2e décharge à une vitesse de cyclage de 0,1 C, après avoir effectué un cycle de charge-décharge à taux C élevé (5 cycles à 0,1 C, 5 cycles à 0,2 C, 5 cycles à 0,5 C, 5 cycles à 1 C, 5 cycles à 2 C, 5 cycles à 5 C et 5 cycles à 10 C).

[0229] La batterie rechargeable peut avoir une efficacité coulombienne ≥ 50 %, ≥ 60 %, ≥ 70 %, ≥ 80 %, ≥ 90%, ou jusqu'à environ 100 %.

[0230] L'efficacité colorimétrique d'une batterie est définie par le rapport suivant :

[0231] $r = \frac{Q_{out}}{Q_{in}}$

[0232] Où $^{c}$ est l'efficacité coulombienne (%)

[0233] $Q_{out}$ est la quantité de charge qui sort de la batterie pendant un cycle de décharge.

[0234] $Q_{in}$ est la quantité de charge qui entre dans la batterie pendant un cyclede charge.

[0235] La batterie rechargeable peut être chargée à 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 1,5 C, 2 C, 3 C, 4 C, 5 C, 6 C, 7 C, 8 C, 9 C, 10 C ou plus rapidement. Un taux C est une mesure de la vitesse à laquelle une batterie est déchargée par rapport à sa capacité maximale. Par exemple, un taux de 1 C signifie que le courant de décharge déchargera toute la batterie en 1 heure. Par exemple, pour une batterie d'une capacité de 100 ampères-heures, cela équivaut à un courant de décharge de 100 ampères. Un taux de 5 C pour cette même batterie serait de 500 A, et un taux de 0,5 C serait de 50 A.

[0236] La cathode de la batterie rechargeable peut comprendre un ou plusieurs éléments d'un groupe de chalcogènes tels que le sélénium, le soufre, le tellure et l'oxygène.

[0237] L'anode de la batterie rechargeable peut comprendre au moins un élément de métal alcalin, de métaux alcalino-terreux et de métaux du groupe IIIA.

[0238] Le séparateur de la batterie rechargeable peut être un séparateur organique ou un séparateur inorganique.

[0239] L'électrolyte de la batterie rechargeable peut comprendre au moins un élément de métaux alcalins, de métaux alcalino-terreux et de métaux du groupe IIIA, le solvant de l'électrolyte pouvant comprendre un solvant organique, à base de carbonate, d'éther ou d'ester.

[0240] La batterie rechargeable peut avoir une capacité spécifique ≥ 400 mAh/g, ≥ 450 mAh/g, ≥ 500 mAh/g, ≥ 550 mAh/g, ou ≥ 600 mAh/g.

[0241] La batterie rechargeable peut subir un cyclage électrochimique de ≥ 50 cycles, ≥ 75

cycles, ≥ 100 cycles, ≥ 200 cycles, etc.

[0242] La batterie rechargeable peut avoir une capacité spécifique de > 30 %, > 40 %, > 50 %, > 60 %, > 70 %, ou > 80 % de la capacité spécifique de 2e décharge à un taux de vitesse de cyclage de 0,1 C, après avoir effectué un cycle de charge-décharge à taux C élevé (5 cycles à 0,1 C, 5 cycles à 2 C, 5 cycles à 5 C, 5 cycles à 1 C, 5 cycles à 2 C, 5 cycles à 5 C et 5 cycles à 10 C).

[0243] La batterie rechargeable peut avoir un efficacité coulombienne ≥ 50 %, ≥ 60 %, ≥ 70 %, ≥ 80 %, ou ≥ 90%.

[0244] Le présent document décrit également un composite comprenant du sélénium et du carbone, ledit composite pouvant avoir une morphologie de plaquettes avec un rapport d'aspect de ≥ 1, ≥ 2, ≥ 5, ≥ 10, ou ≥ 20.

[0245] Le sélénium du composite peut être amorphe, par exemple, comme déterminé par diffraction des rayons X. Le pic de diffraction du sélénium peut avoir un espacement d d'environ 5,2 angströms qui peut être plus faible que celui d'un squelette carboné, par exemple 10 % plus faible, 20 % plus faible, 30 % plus faible ou 40 % plus faible.

[0246] À titre d'exemple, la méthode de préparation du composite peut inclure :

[0247] (a) le mélange physique du carbone et du sélénium. Le mélange physique peut être obtenu par broyage à billes (sec et humide), mélange au mortier et au pilon (sec ou humide), broyage à jet, broyage horizontal, broyage par attrition, mélange à fort ci-saillement des pâtes, mélange conventionnel des pâtes avec une lame, etc. ;

[0248] (b) le carbone et le sélénium physiquement mélangés de l'étape (a) peuvent être chauffés à la température de fusion du sélénium ou à une température supérieure et ledit chauffage peut se produire en présence d'un environnement de gaz inerte tel que, par exemple, l'argon, l'hélium, l'azote, etc.

[0249] (c) le carbone et le sélénium chauffés de l'étape (b) peuvent être homogénéisés ou mélangés pour aider à l'immobilisation du sélénium.

[0250] Dans un autre exemple, le composite peut être préparé par dissolution du sélénium sur du carbone suivie d'une évaporation. Le solvant pour dissoudre le sélénium peut être un alcool, un éther, un ester, une cétone, un hydrocarbure, un hydrocarbure halogéné, un composé contenant de l'azote, un composé contenant du phosphore, un composé contenant du soufre, de l'eau, etc.

[0251] Le composite peut être préparé en faisant fondre du sélénium sur (ou dans) du carbone, puis en enlevant le sélénium non immobilisé supplémentaire ou excédentaire.

[0252] À titre d'exemple, un procédé de fabrication du composite peut inclure :

[0253] (a) le mélange du sélénium et du carbone dans des conditions sèches ou humides ;

[0254] (b) le séchage facultatif du mélange de l'étape (a) à une température élevée ;

[0255] (c) la granulation facultative du mélange séché de l'étape (b) ;

[0256] (d) la fusion du sélénium dans le carbone pour produire le sélénium immobilisé.

[0257] Le composite peut être utilisé comme matériau de cathode pour la cathode d'une batterie rechargeable. La cathode peut comprendre un liant organique ou inorganique. Le liant inorganique peut être un produit naturel, comme par exemple le CMC, ou un produit synthétique, comme par exemple le latex de type styrène-butadiène (SBR). La cathode peut inclure un promoteur de conductivité électrique optionnel, comme par exemple des petites particules dérivées du graphite, du graphène, des nanotubes de carbone, des nanoparticules de carbone, des carbones noirs, etc. Enfin, la cathode peut inclure un collecteur de charge électrique comme, par exemple, un film d'aluminium, un film de cuivre, un film de carbone, un tissu de carbone ou d'autres films métalliques.

[0258] La méthode de fabrication de la cathode peut comprendre l'application d'une pâte immobilisée contenant du sélénium sur le collecteur de charges, suivie du séchage du collecteur de charges recouvert de pâte (par exemple, séchage à l'air, séchage au four, séchage au four sous vide, etc. Le sélénium immobilisé peut être dispersé dans la pâte, qui peut être préparée par un mélangeur à haut cisaillement, un mélangeur ordinaire, un mélangeur planétaire, un mélangeur double planétaire, un broyeur à billes, un attritionneur vertical, un broyeur horizontal, etc. La pâte peut ensuite être revêtue sur le collecteur de charge, puis séchée à l'air ambiant ou sous vide. La cathode revêtue peut ensuite être pressée ou broyée au rouleau (ou calandrée) avant d'être utilisée dans une batterie rechargeable.

[0259] Une batterie rechargeable peut être fabriquée en utilisant le composite décrit ci-dessus. La batterie rechargeable peut être chargée à 0,1 C, 0,2 C, 0,5 C, 1 C, 1,5 C, 2 C, 3 C, 4 C, 5 C, 6 C, 7 C, 8 C, 9 C, 10 C ou plus rapidement.

[0260] <u>Exemple 13 : Préparation de sélénium immobilisé dopé au soufre, d'une électrode et de ses batteries.</u>

[0261] En suivant les principes et les procédures décrits dans l'exemple 10, 5 pour cent atomique (% at) de sélénium, 20 %at de sélénium, 35 %at de sélénium, et 50 %at de sélénium ont été remplacés séparément par du soufre dans la synthèse du sélénium dopé au soufre immobilisé, détaillée dans le tableau 4 suivant. Des échantillons de sélénium immobilisé dopé au soufre ont été synthétisés avec le squelette carboné préparé conformément aux principes et procédures décrits dans l'exemple 9.

[0262] [Tableaux4]

| Identification des échantillons | Se, %at. | Se, %at. | Se, % en poids | S, % en poids |
|---|---|---|---|---|
| Se95S5 | 95 | 5 | 97,9 | 2,1 |
| Se80S20 | 80 | 20 | 90,8 | 9,2 |
| Se65S35 | 65 | 35 | 82,1 | 17,9 |
| Se50S50 | 50 | 50 | 71,1 | 28,9 |

[0263] Les échantillons de sélénium immobilisé dopé au soufre ainsi préparés ont ensuite été utilisés pour préparer un certain nombre de cathodes 4 comprenant du sélénium immobilisé dopé au soufre conformément aux principes et procédures décrits dans l'exemple 11 pour le sélénium immobilisé.

[0264] Les cathodes ainsi préparées comprenant du sélénium immobilisé dopé au soufre dans cet exemple ont ensuite été utilisées pour préparer des piles boutons conformément aux principes et procédures décrits dans l'exemple 12.

[0265] Les piles boutons assemblées dans cet exemple ont ensuite été testées dans le testeur de piles décrit dans l'exemple 12, en suivant les protocoles de test également décrits dans l'exemple 12, à des taux de vitesse de cyclage en charge et en décharge de 0,1 C et 1 C.

[0266] Les résultats du cyclage électrochimique au taux de vitesse de cyclage de 1 C pour les batteries à piles boutons comprenant une cathode composée de sélénium immobilisé dopé au soufre, fabriquée avec un échantillon de sélénium immobilisé dopé au soufre (Se50S50 dans le tableau 4) sont présentés à la [Fig.18] avec une capacité de décharge de 821 mAh/g au 2e cycle et une efficacité coulombienne constante de ≥ 95 %, typiquement de ≥ 98 % (pouvant aussi être considérée comme satisfaisante) et allant jusqu'à 100 %.

[0267] Si l'on suppose que le sélénium a une capacité spécifique stœchiométrique de 675 mAh/g à la de vitesse de cyclage de 0,1 C, alors la capacité spécifique du soufre serait estimée à environ 1 178 mAh/g (ce qui est considéré comme bon pour le soufre). Une efficacité coulombienne de ≥ 95 %, de ≥ 98 % ou allant jusqu'à 100 % indique qu'il n'y a pas de quantité significative de soufre qui fait la navette entre la cathode et l'anode. Les espèces de soufre dans la batterie au sélénium immobilisé dopé au soufre fonctionnent bien dans un électrolyte comprenant du carbonate. En règle générale, le soufre ne devrait pas fonctionner correctement dans une batterie Li-S dont l'électrolyte est un carbonate ; une batterie Li-S classique utilise généralement un électrolyte à base d'éther. L'électrolyte à base de carbonate est généralement utilisé dans les batteries lithium-ion actuelles. L'électrolyte à base de carbonate est plus économique et

beaucoup plus largement disponible sur le marché, par rapport à l'électrolyte à base d'éther.

[0268] Les résultats du cyclage électrochimique au taux de vitesse de cyclage de 1 C pour les batteries à piles boutons comprenant une cathode composée de sélénium immobilisé dopé au soufre, fabriquée avec un échantillon de sélénium immobilisé dopé au soufre (Se50S50 dans le tableau 4) sont présentés à la [Fig.19] avec une capacité de décharge de 724 mAh/g au 2e cycle et une efficacité coulombienne constante de ≥ 95 %, typiquement de ≥ 98 % et allant jusqu'à 100 %.

[0269] Si l'on suppose que le sélénium a une capacité spécifique de 625 mAh/g au taux de cycle de 1 C, alors la capacité spécifique du soufre serait estimée à environ 966 mAh/g (ce qui est également inattendu). Le soufre est un isolant et a une très faible conductivité électrique. En règle générale, une batterie Li-S ne peut pas bien fonctionner à une vitesse de cyclage rapide, comme à une vitesse de 1 C.

[0270] Comme on peut le voir, lorsqu'il est utilisé comme matériau de cathode dans une batterie rechargeable, le sélénium immobilisé dopé au soufre permet de surmonter deux problèmes fondamentaux associés aux batteries Li-S, à savoir l'effet de navette et la faible fréquence de cyclage. Une fois ces deux problèmes résolus, une batterie comprenant une cathode composée de sélénium immobilisé dopé au soufre peut avoir une densité d'énergie et une densité de puissance élevées dans des applications réelles.

[0271] Comme on peut le voir, dans un exemple, un système ou un corps immobilisé de sélénium dopé au soufre peut être formé par la méthode comprenant les étapes suivantes : (a) mélanger le sélénium, le carbone et le soufre pour former un mélange sélénium - carbone - soufre ; (b) chauffer le mélange de l'étape (a) à une température supérieure à la température de fusion du sélénium ; et (c) faire refroidir le mélange chauffé de l'étape (b) à la température ambiante ou à la température de la pièce, formant ainsi le corps immobilisé en sélénium dopé au soufre.

[0272] Le corps de sélénium immobilisé dopé au soufre de l'étape (c) peut comprendre du sélénium et du soufre dans un corps de squelette en carbone.

[0273] L'étape (a) peut se dérouler dans des conditions sèches ou humides.

[0274] L'étape (b) peut comprendre l'homogénéisation ou le mixage du mélange.

[0275] L'étape (a) peut comprendre la formation du mélange sélénium - carbone - soufre dans un corps. L'étape (b) peut comprendre le chauffage du corps à une température supérieure à la température de fusion du sélénium. L'étape (c) peut comprendre l'étape consistant à provoquer ou à attendre un refroidissement du corps à la température ambiante ou à la température de la pièce.

[0276] L'étape (b) peut comprendre le chauffage du mélange pendant une durée suffisante pour que le sélénium, le carbone et le soufre réagissent totalement ou partiellement.

[0277] Dans un autre exemple, une méthode de préparation d'un système ou d'un corps de

sélénium immobilisé dopé au soufre peut comprendre : (a) former un squelette carboné ; et (b) faire fondre le sélénium et le soufre dans le squelette carboné.

[0278] Dans un autre exemple, une méthode de formation d'un système ou d'un corps de sélénium immobilisé dopé au soufre peut comprendre : (a) mélanger le sélénium, le carbone et le soufre ; et (b) après l'étape (a), dissoudre le sélénium et le soufre sur le carbone, formant ainsi le système ou le corps de sélénium immobilisé dopé au soufre.

[0279] Le solvant pour dissoudre le sélénium et le soufre peut être un alcool, un éther, un ester, une cétone, un hydrocarbure, un hydrocarbure halogéné, un composé contenant de l'azote, un composé contenant du phosphore, un composé contenant du soufre, ou de l'eau. Le solvant peut être ajouté à un ou plusieurs éléments parmi le sélénium, le soufre ou le carbone avant l'étape (a), pendant l'étape (a) ou pendant l'étape (b).

[0280] La méthode peut en outre inclure en (c) l'élimination de l'excès de sélénium non immobilisé, de soufre non immobilisé, ou des deux, du système ou du corps de sélénium immobilisé dopé au soufre.

[0281] Le présent document décrit également une batterie rechargeable comprenant : une cathode composée de sélénium dopé au soufre immobilisé, disposée sur un substrat électriquement conducteur ; un séparateur disposé en contact direct avec le substrat électriquement conducteur, et en contact avec le sélénium dopé au soufre immobilisé ; et une anode espacée de la cathode par le séparateur.

[0282] La batterie rechargeable peut en outre comprendre l'anode espacée du séparateur par du lithium. À titre d'exemple, le lithium peut se présenter sous la forme d'un film de lithium.

[0283] La batterie rechargeable peut en outre comprendre la cathode, le séparateur, l'anode et le lithium immergé dans un électrolyte.

[0284] Dans la batterie rechargeable, le sélénium immobilisé dopé au soufre peut comprendre un mélange sélénium-carbone-soufre, dans lequel le sélénium et le soufre ont été fondus dans le carbone.

[0285] Dans la batterie rechargeable, le séparateur peut être constitué d'une matière organique, d'une matière inorganique ou d'un électrolyte solide.

[0286] La batterie rechargeable peut avoir un efficacité coulombienne de $\geq 95$ %.

[0287] Ayant ainsi décrit une méthode de préparation d'un matériau composite sélénium-carbone, une méthode de fabrication de sélénium immobilisé et l'utilisation du sélénium immobilisé, par exemple, dans une batterie rechargeable, une méthode de fabrication de sélénium immobilisé dans un carbone poreux avec la présence d'un niveau souhaitable d'espèces d'oxygène et l'utilisation du sélénium immobilisé dans une batterie rechargeable seront décrites ci-dessous.

[0288] Il convient de noter que le sélénium est un des chalcogènes comprenant le soufre, le sélénium, le tellure, etc. Les descriptions relatives au sélénium dans la présente com-

munication sont également applicables au reste des éléments chalcogènes tels que le soufre et le tellure.

[0289] Dans la présente invention, les atomes ou molécules de sélénium sont immobilisés, soit sous leur forme oxydée en tant qu'élément (à l'état chargé dans une batterie rechargeable), soit sous leur forme réduite en tant que séléniure (à l'état déchargé dans une batterie rechargeable). Les atomes de sélénium sont localisés à l'intérieur des pores d'un carbone poreux, ce qui permet aux réactions électrochimiques d'une batterie rechargeable de se dérouler correctement pendant le processus de décharge et pendant le processus de charge. Au cours du processus de décharge, un atome de sélénium élémentaire (neutre, Se) au niveau de la cathode est réduit et gagne deux électrons pour devenir un anion séléniure (Se2-), existant généralement sous forme de sel, le séléniure de lithium, Li2Se, et toujours localisé au niveau de la cathode. L'énergie chimique du processus de décharge est effectivement convertie en énergie électrique pour la batterie rechargeable, avec un niveau minimum de conversion en chaleur en raison de la présence de la résistance électrique interne intrinsèque de la batterie. Pendant le processus de charge d'une batterie rechargeable, l'énergie électrique est également convertie efficacement en énergie chimique grâce à laquelle un anion séléniure sous forme de Li2Se au niveau de la cathode est oxydé et perd deux électrons pour former un atome de sélénium élémentaire qui est toujours localisé au niveau de la cathode. Si le sélénium n'est pas immobilisé dans un carbone poreux, des espèces intermédiaires de sélénium (généralement sous forme de polyséléniure, Sen2-) peuvent se former en cathode pendant le processus de réduction/oxydation électrochimique (ReDox) et se dissoudre dans un électrolyte liquide du système de batterie. L'espèce de polyséléniure intermédiaire dissoute est ensuite transportée dans l'électrolyte liquide de la cathode à l'anode, en passant par un séparateur de batterie, où elle trouve du lithium métallique, réagit avec les atomes de lithium métallique et forme un sel composé de lithium et de sélénium à la surface de l'anode de lithium. L'énergie chimique générée par les réactions des espèces de lithium et de sélénium intermédiaire sur l'anode est convertie en chaleur et non en énergie électrique, ce qui est hautement indésirable. En outre, le sel de sélénium formé sur l'anode peut alors être reconverti en anion polyséléniure, même partiellement, qui est ensuite dissous dans l'électrolyte de la batterie, et transporté à nouveau vers la cathode où il consomme de l'énergie électrique supplémentaire en gagnant des électrons et se réduit à nouveau en sélénium élémentaire. La conversion de l'énergie électrochimique du sélénium en chaleur ou la consommation d'énergie électrique supplémentaire n'est pas souhaitable, même si la batterie rechargeable peut être recyclée, en raison d'un rendement de recyclage indésirablement faible. Il convient de noter qu'une batterie dont l'efficacité de cyclage est indésirablement faible ne fonctionne souvent pas correctement pendant un nombre de cycles

souhaitable.

[0290] Par conséquent, la présente invention montre que l'immobilisation du sélénium dans un squelette de carbone poreux est souhaitable pour obtenir un cyclage approprié sur une batterie rechargeable comprenant une anode de lithium, une cathode de sélénium, un séparateur et un électrolyte. Le sélénium est immobilisé dans un carbone poreux et possède une énergie d'activation qui, dans un exemple, peut être ≥ 95 kJ/mole, ≥ 98 kJ/mole, ≥ 101 kJ/mole, ≥ 104 kJ/mole, ≥ 107 kJ/mole, ou ≥ 110 kJ/mole. L'interaction du sélénium et du carbone dans le sélénium immobilisé comprenant le sélénium et le carbone poreux est souvent plus fréquente, ayant une fréquence de collision, par exemple, ≥ 2,5x105, ≥ 3,0x105, ≥ 3,5x105, ≥ 4,0x105, ≥ 4,5x105, ≥ 5,0x105, ≥ 5,5x105, ≥ 6,0x105, ou ≥ 8,0x105. La constante de vitesse cinétique (à 50° C) du sélénium immobilisé comprenant du sélénium et du carbone poreux est, par exemple, ≤ 1x10-10, ≤ 5x10-11, ≤ 1x10-11, ≤ 5x10-12, ou ≤ 5x10-13. Le squelette de carbone joue un rôle important dans l'immobilisation correcte du sélénium. Le carbone ayant une certaine microporosité (taille des pores de 20 angströms ou moins) est intéressant pour confiner spatialement le sélénium à l'intérieur des micropores du squelette du carbone afin d'obtenir l'immobilisation du sélénium avec les niveaux souhaitables d'énergie d'activation, de fréquence de collision et de constante de vitesse cinétique. La présence de certaines quantités de mésoporosité (taille des pores comprise entre 20 et 500 angströms) et/ou de macroporosité (taille des pores supérieure à 500 angströms) dans le squelette carboné est également souhaitable pour la réussite du transport des ions lithium dans la cathode pendant le processus de décharge de la batterie et hors de la cathode pendant le processus de charge de la batterie, bien qu'elle ne soit pas critique pour l'immobilisation du sélénium. La quantité de microporosité, de mésoporosité ou de macroporosité est généralement caractérisée par la quantité de volume des pores (ml) par unité de poids (g) du squelette carboné. Des niveaux élevés de porosité, y compris la microporosité, la mésoporosité et la macroporosité, peuvent être nécessaires pour confiner spatialement un niveau élevé de sélénium dans le carbone poreux. Plus le sélénium est chargé dans le squelette carboné poreux (par gramme de base), plus l'énergie chimique et l'énergie électrique peuvent être interconverties pendant les processus de cyclage d'une batterie rechargeable.

[0291] Les quantités de microporosité du carbone poreux pour l'immobilisation du sélénium peuvent être >0,3 mL/g, ≥0,4 mL/g, ou ≥0,5 mL/g. Les quantités totales de porosité, y compris la microporosité, la mésoporosité et la macroporosité sont ≥0,4 mL/g, ≥0,5 mL/g et ≥0,6 mL/g. Le pourcentage de microporosité par rapport à la porosité totale, y compris la microporosité, la mésoporosité et la microposorité, se situe entre 50 et 99 %, 55 et 97 %, et 60 et 95 %.

[0292] Un chemin court est préférable pour le transport du lithium entre la masse de

l'électrolyte et l'endroit où le sélénium est immobilisé dans les micropores, tandis que la présence de mésoporosité et de macroporosité peut être importante pour le transport réussi des ions lithium à l'intérieur et à l'extérieur afin d'accéder au sélénium qui est immobilisé dans les micropores, permettant aux processus électrochimiques de fonctionner correctement pendant les processus de décharge et de charge d'une batterie rechargeable. L'une des dimensions des particules de carbone poreux peut préférer être petite, éventuellement ≤5 μm, ≤2 μm, ≤1 μm, ≤0.5 μm, ou ≤0.2 μm ; la particule de carbone peut être de taille relativement importante avec des parois minces inter-connectées, ou peut être petite par rapport à la particule dans son ensemble. La dimension du carbone poreux peut être caractérisée par un microscope électronique à balayage, un microscope électronique à transmission, un microscope optique, un analyseur de taille de particules à diffusion laser, etc.

[0293] Le sélénium est immobilisé dans l'espace des micropores de la particule de carbone poreuse qui a une porosité incluant la microporosité, la mésoporosité et la macro-porosité. Le sélénium est immobilisé par de fortes interactions entre le squelette du sélénium et du carbone à l'intérieur des pores du carbone poreux. Le carbone poreux à grande surface peut avoir des sites plus actifs où le sélénium interagit avec le squelette du carbone. Le carbone poreux préfère avoir une surface BET ≥600 m2/g, ≥800 m2/g, ≥1000 m2/g, ≥1200 m2/g, ou ≥1400 m2/g.

[0294] Le sélénium est efficacement immobilisé dans le carbone poreux par des interactions chimiques entre les espèces de sélénium et la surface du squelette carboné. Les groupes fonctionnels liés à l'oxygène dans le carbone poreux pourraient être les espèces clés qui déterminent de fortes interactions chimiques avec le sélénium. Ces fortes interactions chimiques peuvent entraîner une immobilisation efficace du sélénium, ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie d'activation, une diminution de la constante de vitesse cinétique et/ou une augmentation de la fréquence des collisions. Pour atteindre le niveau souhaitable d'interactions chimiques entre les atomes de carbone du squelette et les atomes ou molécules de sélénium, les quantités de groupes ou espèces liés à l'oxygène en tant qu'interfaces entre le carbone et le sélénium dans le carbone poreux peuvent devoir être suffisamment élevées pour que l'immobilisation du sélénium soit efficace pour une batterie rechargeable qui peut fonctionner correctement dans les processus de décharge électrochimique et de cycle de charge. Les quantités d'espèces liées à l'oxygène ou au groupe fonctionnel de l'oxygène, peuvent être caractérisées par les quantités d'oxygène contenues dans le carbone poreux, analysées par un analyseur d'oxygène (tel que l'analyseur d'oxygène LECO). La teneur en oxygène du carbone poreux peut également être caractérisée par d'autres instruments qui fonctionnent de manière similaire aux instruments LECO, par exemple, la désorption programmée en fonction de la température (ou analyse thermogravimétrique dite « AGT ») avec un

détecteur de gaz tel que, mais sans s'y limiter, un spectromètre de masse, un détecteur de conductivité thermique, etc.

[0295] Le carbone poreux pour l'immobilisation du sélénium doit préférablement avoir les quantités de contenu en oxygène ≥2 %, ≥3 %, ≥ 5%, ou mieux encore ≥7 %.

[0296] Les espèces d'oxygène dans le carbone poreux peuvent être catégorisées et caractérisées par la désorption programmée en fonction de la température (DPT), typiquement des espèces d'oxygène formant du CO2, des espèces d'oxygène formant du CO, et des espèces d'oxygène formant de l'eau. Dans un flux de gaz inerte tel que l'hélium, l'azote ou l'argon comme gaz porteur, l'échantillon de carbone poreux est chauffé à une température programmée à un taux de chauffage défini, jusqu'à une température pouvant atteindre 1 000° C. Les espèces d'oxygène présentes dans l'échantillon de carbone poreux sont détruites à différentes températures, formant du CO2, du CO et/ou de l'eau, qui sont élués par le gaz porteur. Pour le carbone poreux qui est utilisé pour l'immobilisation du sélénium, le rapport entre les quantités d'oxygène liées à la formation de CO2 et les quantités d'oxygène liées à la formation de CO peut être compris entre 0,05 et 0,95, 0,15 et 0,85, ou 0,2 et 0,8 ; la quantité d'oxygène liée à la formation de CO2 peut être supérieure à ≥2 %, ≥3 %, ≥5 %, ou de préférence ≥7 % ; la quantité d'oxygène liée à la formation de CO peut être supérieure à ≥ 2%, ≥3 %, ≥ 5%, ou de préférence ≥7 % ; la quantité d'oxygène liée à la formation d'eau peut être supérieure à ≥ 2%, ≥ 3%, ≥5%, ou préférence ≥7 %.

[0297] Sur l'autre aspect, la densité des espèces d'oxygène (micro-mole par mètre carré, ou µmole/m2) du carbone du squelette peut être critique pour atteindre un niveau suffisant d'interactions chimiques entre la surface du carbone et les atomes de sélénium, ce qui entraîne une immobilisation satisfaisante du sélénium pour le bon fonctionnement d'une batterie rechargeable. Le carbone poreux pour l'immobilisation du sélénium préfère avoir les quantités de contenu en oxygène ≥0,8 µmole/m2, ≥1,0 µmole/m2, ≥1,2 µ mole/m2, ≥1,4 µmole/m2, ou de préférence ≥1,6 µmole/m2 ; ou la quantité d'oxygène liée à la formation du CO2 est ≥0,8 µmole/m2, ≥1,0 µmole/m2, ≥1,2 µmole/m2, ≥1,4 µmole/m2 ou de préférence ≥1,6 µmole/m2 ; ou la quantité d'oxygène liée à la formation de CO est ≥0,8 µ mole/m2, ≥1,0 µ mole/m2, ≥1.2 µmole/m2, ≥1,4 µmole/m2 ou de préférence ≥1,6 µmole/m2.

[0298] La présence de quantités adéquates d'espèces d'oxygène dans le carbone du squelette semble jouer un rôle essentiel dans la stabilité à l'oxydation du composite Se-C. Dans les conditions ambiantes, le composite Se-C qui est constitué d'un squelette de carbone avec de faibles quantités d'espèces d'oxygène semble être facile à oxyder dans les conditions ambiantes ; le matériau frais de ce composite Se-C montre des comportements température-gravimétrie similaires à ceux du composite Se-C avec un squelette de carbone ayant des quantités adéquates d'espèces d'oxygène. Cependant, il

a été surprenant de découvrir que les composites Se-C fabriqués avec de faibles quantités d'espèces d'oxygène, vieillis dans des conditions ambiantes pendant environ deux ans et trois mois, présentent une perte de poids exothermique importante à des températures d'environ 200-250° C, la perte de poids totale du composite Se-C étant supérieure à la quantité de sélénium qui a été chargée sur le carbone lorsque ceux-ci ont été fraîchement fabriqués. Dans un autre exemple, l'importance de la perte de poids à ces températures semble être en bonne corrélation avec la quantité de squelette carboné dans les composites Se-C : plus les quantités de squelette carboné sont élevées, plus la perte de poids exothermique est importante à des températures comprises entre 200° C et 250° C. Dans un autre exemple, la teneur en oxygène des composites Se-C vieillis (27 mois) fabriqués avec un squelette carboné comportant de faibles quantités d'espèces oxygénées augmente jusqu'à environ 24 %. Dans un autre exemple, il est également intéressant de noter que la densité des composites Se-C vieillis qui ont été fabriqués à partir d'un squelette carboné comportant de faibles quantités d'espèces oxygénées est considérablement réduite. Sans limiter la portée ou l'esprit de la présente invention, la perte de poids exothermique peut être liée à l'oxydation du composite carbone-sélénium par l'espèce d'oxygène ambiant (oxygène du milieu et/ou humidité dans les conditions ambiantes), et/ou à l'oxydation du carbone assistée par l'espèce d'oxygène ambiant par le sélénium élémentaire, les deux aboutissant à la formation de l'espèce de carbone oxydée ; l'oxydation du composite Se-C peut se produire près de l'embouchure des pores du composite ; l'espèce de carbone oxydé nouvellement formée près des bouches pores peut former une porosité fermée ; la porosité fermée n'est alors pas accessible aux molécules de sondage de l'hélium gazeux pendant les mesures de densité, ce qui entraînerait une diminution de la densité pour les échantillons de composite Se-C vieillis qui ont été fabriqués avec un squelette de carbone ayant une faible quantité d'espèces d'oxygène. Les produits de dé-composition des espèces de carbone oxydées à des températures comprises entre 200° C et 250° C sous un gaz porteur inerte tel que l'argon ou l'azote peuvent être liés au carbone, au sélénium et/ou à l'oxygène, par exemple au dioxyde de carbone, au monoxyde de carbone, au diséléniure de carbone, à l'oxysélénure de carbone, etc. Il convient également de noter que le squelette carboné autonome contenant de faibles quantités d'espèces d'oxygène est stable dans les conditions ambiantes. Le carbone et/ ou le sélénium présent dans le composite Se-C qui est fait avec un squelette de carbone ayant de faibles quantités d'espèces d'oxygène semblent être susceptibles d'être attaqués par les espèces d'oxygène se trouvant dans l'environnement, de même que le sélénium. Une telle instabilité d'oxydation peut très bien se traduire par de mauvaises performances de cyclage électrochimique d'une batterie rechargeable au Li-Se ; il est possible que le squelette de carbone soit lentement oxydé par le sélénium élémentaire

dans les environnements de cyclage électrochimique, tout comme dans les environnements ambiants. Il n'est pas souhaitable d'obtenir la formation d'espèces de carbone oxydé dans un composite Se-C. La quantité de sélénium dans l'espèce de carbone oxydée peut ne pas participer au cycle électrochimique d'une batterie rechargeable, ce qui entraîne une perte permanente de la capacité spécifique d'une batterie rechargeable. Le squelette de carbone joue également un rôle clé, outre le fait d'accueillir le sélénium pour son immobilisation, en fournissant une voie de conduction électrique pour (1) l'apport d'électrons à partir du circuit externe au sélénium élémentaire pendant le processus de décharge et (2) la capture d'électrons des anions de sélénium ($Se^{2-}$) au circuit externe pendant le processus de charge. Si des quantités partielles de carbone sont oxydées par le sélénium élémentaire, formant des espèces de carbone oxydé, la résistivité électrique du squelette du carbone peut augmenter considérablement, de sorte que la voie de conduction électrique nécessaire à l'apport et à la capture des électrons au cours de chaque cycle électrochimique est partagée, atteignant finalement un niveau tel que la batterie rechargeable ne fonctionnerait pas correctement, sans parler des pertes d'énergie électrique et d'énergie chimique en chaleur, ce qui n'est en effet pas souhaitable pour une batterie rechargeable au regard des aspects (1) de faible efficacité énergétique et (2) de gestion thermique.

[0299] En revanche, le composite Se-C qui est fabriqué avec un squelette de carbone ayant un niveau adéquat d'espèces d'oxygène ne montre aucun changement dans les comportements de l'analyse thermogravimétrique (AGT) entre l'échantillon frais et l'échantillon vieilli dans des conditions ambiantes pendant environ deux ans et demi ; il n'y a pas de perte de poids exothermique à une température d'environ 200-250 °C ; la perte de poids totale indiquée par l'AGT est similaire au niveau de la charge en sélénium (en poids) lorsqu'il est fraîchement produit ; il n'y a pas de gain de teneur en oxygène et il n'y a pas de diminution de la densité. Par conséquent, un composite Se-C avec un squelette de carbone ayant des quantités adéquates d'espèces d'oxygène atteint d'une manière ou d'une autre un niveau d'immobilisation satisfaisant du sélénium en appliquant de fortes interactions chimiques entre le carbone et le sélénium avec les espèces d'oxygène interfaciales, améliorant la stabilité à l'oxydation du composite Se-C.

[0300] L'immobilisation efficace du sélénium dans le squelette carboné peut être obtenue par la présence de quantités adéquates d'espèces d'oxygène dans le composite Se-C, éventuellement sous forme d'espèces interfaciales qui permettent de fortes interactions chimiques entre le squelette carboné et le sélénium (sous n'importe quelle forme chimique). Les quantités d'espèces d'oxygène souhaitables dans le composite sélénium-carbone immobilisé peuvent dépendre du niveau d'espèces d'oxygène dans la source du squelette carboné et du niveau de charge en sélénium (en poids) dans le composite Se-

C. Pour une charge de sélénium de 50 % ou moins, la quantité d'espèces d'oxygène dans le composite Se-C est ≥0,63 mmol/g, ≥0,94 mmol/g, ≥1,56 mmol/g, ou ≥2,19 mmol/g ; pour une charge de sélénium entre 50 % et 60 % (y compris 60 %), la quantité d'espèces d'oxygène dans le composite Se-C est ≥0,5 mmol/g, ≥0,75 mmol/g, ≥1,25 mmol/g, ou ≥1,75 mmol/g ; pour une charge de sélénium de 60 % ou plus, la quantité d'espèces d'oxygène dans le composite Se-C est ≥0,31 mmol/g, ≥0,47 mmol/g, ≥0,78 mmol/g, ou ≥1,09 mmol/g.

[0301] Il convient de noter que les quantités adéquates d'espèces d'oxygène dans le composite Se-C ne sont pas liées aux espèces d'oxygène impliquées dans la perte de poids exothermique à des températures comprises entre 200° C et 250° C. L'oxygène lié à la perte de poids exothermique à des températures entre 200° C et 250° C peut très bien résulter de la post-oxydation du composite Se-C dans les conditions ambiantes par des espèces d'oxygène comme l'oxygène et/ou l'humidité de l'air.

[0302] La quantité d'espèces d'oxygène dans le carbone poreux est généralement générée au cours d'un processus de fabrication de carbone poreux, comprenant généralement un processus de carbonisation dans lequel le précurseur est converti en carbone, généralement à une température inférieure à 700° C, de préférence inférieure à 650° C, de préférence inférieure à 600° C, suivi d'un processus d'activation au cours duquel le carbone est transformé en carbone poreux, généralement à une température supérieure à 700° C, de préférence supérieure à 750° C, voire à environ 800° C ou plus. La quantité de porosité du carbone poreux dépend du degré d'activation. Le degré d'activation est contrôlé par la température et le temps d'activation avec différents produits chimiques d'activation tels que la vapeur d'eau, le CO2, une base (comme NaOH, KOH, etc.), un sel (comme K2CO3, Na2CO3, ZnCl2, etc.). Plus les conditions d'activation sont sévères, plus la porosité du carbone poreux augmente. L'activation à une température plus élevée, par exemple autour de 1 000 ° C, et/ou pendant une certaine période de temps permet d'obtenir un carbone poreux ayant un niveau de porosité plus élevé, ce qui est souhaitable. Cependant, l'activation à une température plus élevée et/ou pendant une période plus longue entraîne une perte plus importante d'espèces d'oxygène pour un carbone poreux se traduisant par un niveau plus faible d'espèces d'oxygène dans le carbone poreux, ce qui n'est pas souhaitable. Un niveau plus élevé d'espèces d'oxygène peut être préservé pour le carbone poreux par son activation à une température relativement plus basse et/ou pendant une période de temps plus courte pouvant entraîner une porosité plus faible, ce qui n'est pas souhaitable. Le présent exposé examine l'esprit de l'invention concernant la culmination à la fois des quantités de porosité et de la quantité d'espèces d'oxygène pour le carbone poreux en vue de l'immobilisation du sélénium avec un niveau de charge de sélénium convenablement élevé, avec un niveau d'immobilisation adéquatement élevé caractérisé par

une énergie d'activation élevée, une fréquence de collision élevée ou un niveau déprimé de la constante de vitesse cinétique.

[0303] Comme décrit dans le paragraphe précédent, l'activation à une température d'activation plus élevée et/ou pendant une période plus longue entraîne une perte plus importante d'espèces d'oxygène. Une des approches compromises peut être activée à une température relativement basse, par exemple, autour de 800° C et moins, et pendant une période relativement plus longue, par exemple, 10 minutes ou plus. La présente invention comprend également des post-traitements du carbone poreux avec un niveau de porosité adéquatement élevé résultant d'un processus d'activation sévère, qui conduit à une augmentation des quantités d'espèces d'oxygène dans le carbone poreux. Ce carbone poreux renforcé par des espèces d'oxygène a alors des niveaux souhaitables à la fois de porosité et de quantité d'espèces d'oxygène, comme décrit dans les paragraphes précédents.

[0304] Le carbone poreux peut être post-traité avec un agent oxydant. L'agent oxydant peut être un produit chimique contenant de l'oxygène. Le ou les post-traitements du carbone poreux peuvent être effectués en phase liquide, ou en phase gazeuse. Les post-traitements en phase liquide de carbone poreux peuvent être effectués en milieu aqueux. Les post-traitements en phase liquide du carbone poreux peuvent également être effectués dans un solvant organique qui peut être de nature hydrophobe ou hydrophile. Des post-traitements en phase liquide de carbone poreux peuvent également être effectués dans des conditions de fusion du sel.

[0305] Les post-traitements de carbone poreux peuvent être transportés dans le liquide à une température relativement basse, par exemple, au point d'ébullition du milieu liquide ou à une température inférieure. Sous une pression élevée supérieure à la pression atmosphérique, la température de post-traitement peut être supérieure au point d'ébullition atmosphérique du milieu liquide. Sous vide, la température de post-traitement peut devoir être inférieure au point d'ébullition atmosphérique du milieu liquide.

[0306] L'agent oxydant peut être l'acide nitrique, le peroxyde d'hydrogène, un sel de persulfate (par exemple, le persulfate d'ammonium, de sodium ou de potassium), un sel de manganèse, de vanadium, de chrome ou un autre élément apparenté à un métal de transition dont l'état de valence d'oxydation élevé permet la réduction. L'agent oxydant peut être de l'oxygène, de l'ozone ou un peroxyde organique.

[0307] Les post-traitements du carbone poreux dans un environnement aqueux peuvent être effectués dans des conditions acides, neutres ou de base en termes de pH.

[0308] Le carbone poreux post-traité peut être lavé et séché. Le carbone poreux séché après traitement peut être traité ultérieurement à une température élevée (par exemple, ≥ 150 ° C, ≥ 200 ° C ou ≥ 250 ° C) dans des conditions statiques, un flux de gaz, de préférence un gaz inerte. Ce traitement thermique peut rééquilibrer la répartition des

espèces d'oxygène liées à la formation de CO2, des espèces d'oxygène liées à la formation de CO et des espèces d'oxygène liées à la formation de H2O.

[0309] Les post-traitements du carbone poreux peuvent augmenter la quantité d'espèces d'oxygène par ≥30 %, ≥50 %, ≥100 %, ou ≥150 %.

[0310] Il peut être plus souhaitable d'effectuer l'immobilisation du sélénium à une température qui préserve les espèces d'oxygène qui peuvent servir de site critique qui renforce les interactions chimiques du squelette de sélénium et de carbone. La température de fusion du sélénium dans les pores du carbone poreux peut être égale ou supérieure au point de fusion du sélénium. Le dopage avec d'autres éléments tels que le S, le Te ou d'autres impuretés permet d'abaisser le point de fusion du sélénium.

[0311] Le sélénium (avec ou sans dopant) peut être chargé sur le squelette carboné par une méthode d'imprégnation. Le sélénium peut être dissous dans un solvant, formant ainsi une solution de sélénium. La solution de sélénium est ensuite imprégnée sur un carbone poreux, puis le solvant est éliminé par évaporation, laissant le sélénium à l'intérieur du carbone poreux. Ce processus d'imprégnation peut être répété afin d'obtenir une charge de sélénium suffisante. Cette méthode peut également abaisser considérablement la température de chargement du sélénium sur le carbone poreux à un niveau inférieur au point de fusion du sélénium.

[0312] La source de production du carbone poreux pour l'immobilisation du sélénium peut provenir de sources de carbone renouvelables, par exemple, mais sans s'y limiter, la biomasse, comme le sucre, le glucose, l'amidon, les protéines, la mouture de soja, les noix, les coquilles (de noix, de riz, de blé, etc.), les fibres et la sciure de bois, ou toute source de carbone liée à la nature. La source de production du carbone poreux pour l'immobilisation du sélénium peut être un sel qui comprend du carbone, comme décrit dans les sections précédentes. La source de production du carbone poreux pour l'immobilisation du sélénium peut être un acide qui comprend du carbone, comme l'acide citrique, l'acide gluconique, l'acide tannique. La source de carbone peut également provenir d'un produit chimique, par exemple un polyol, ou d'un polymère comme le polyacryonitrile ou le polyphénol.

[0313] **Description du processus de fabrication du carbone.**

[0314] Le matériau en carbone décrit ici peut être obtenu à partir d'une méthode de préparation qui comprend les étapes suivantes :

[0315] (1) Mélanger les différents ingrédients : sel inerte, agent activateur et précurseur de carbone. Le processus de mélange peut comprendre un procédé de broyage à billes ou un procédé de lyophilisation d'une solution des différents ingrédients

[0316] (2) Carboniser le mélange dans une atmosphère inerte à haute température, puis le laver à l'eau chaude pour éliminer les sels inorganiques, et le sécher pour obtenir un matériau poreux tridimensionnel comprenant de fines couches de carbone incurvées et

interconnectées.

[0317] Dans l'étape (1), le sel inerte peut être choisi parmi le chlorure de potassium, le chlorure de sodium ou le carbonate de sodium. L'agent activateur peut être choisi parmi le carbonate de potassium, le bicarbonate de potassium ou l'oxalate de potassium. Le précurseur de carbone peut être choisi parmi les sources de carbone renouvelables décrites ci-dessus. Dans l'étape (2), la carbonisation à haute température peut être effectuée à 800-900 ° C, de préférence à 800-850 ° C ; le temps de carbonisation est de 1-8 heures, de préférence de 1-4 heures.

[0318] La présente invention incarne deux procédés principaux de fabrication de carbone poreux interconnecté à parois minces, à savoir le carbone auto-assemblé et le carbone exo-assemblé.

[0319] Le processus d'auto-assemblage peut impliquer l'utilisation d'un sel qui comprend du carbone et qui peut être carbonisé, par exemple, le citrate de potassium, le gluconate de potassium, le tartrate de potassium, le citrate de calcium, le citrate de sodium, etc. Lorsque le sel est chauffé, il passe d'abord par un processus de fusion qui accompagne la décomposition, formant de l'eau, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone, des hydrocarbures légers et certaines huiles collantes et malodorantes de type goudron qui peuvent être des hydrocarbures oxygénés ; au fur et à mesure de la décomposition, le cation du sel original peut se trouver sous une forme soluble avec un anion de carbonate et/ou d'oxalate nouvellement formé et/ou une autre forme de sel ; lorsque la concentration des anions carbonate, bicarbonate, oxalate et/ou autres nouvellement formés atteint un point de saturation de la solubilité, les conditions de sursaturation des anions carbonate, bicarbonate, oxalate et/ou autres nouvellement formés commencent à se mettre en place au fur et à mesure que le processus de décomposition progresse. Il convient de noter que la sursaturation de la solubilité d'un sel est quasi-stable sur le plan thermodynamique ; lorsqu'elle atteint un point de sursaturation qui n'est plus stable sur le plan cinétique, elle entraîne la cristallisation du sel de carbonate, de bicarbonate, d'oxalate et/ou d'un autre anion nouvellement formé. Un sel de carboxylate organique comprenant un groupe hydroxyle (par exemple, citrate de potassium, gluconate de potassium, tartrate de potassium, etc.) peut être un inhibiteur de cristallisation ; un tel inhibiteur de cristallisation permet de développer un niveau plus élevé de sursaturation, ce qui conduit généralement à une grande population de cristallites de petite taille. Le sel nouvellement cristallisé de carbonate, de bicarbonate ou sous toute autre forme, peut avoir une taille de particules très uniforme. Au fur et à mesure que la décomposition se poursuit avec l'augmentation de la température et/ou du temps, la viscosité de la masse fondue peut augmenter, ce qui peut recouvrir uniformément la surface des cristallites nouvellement formés de carbonate, bicarbonate, oxalate et/ou d'autres formes de sel. Puis le carbone finit par se solidifier sur les surfaces des cris-

tallites nouvellement formées. Ce processus d'assemblage du carbone est décrit dans la présente description comme un processus d'auto-assemblage, un processus de carbonisation. La température pour le processus d'auto-assemblage peut être inférieure à 700° C. Ce processus d'auto-assemblage thermique peut être réalisé en augmentant la température à un rythme constant ou à un rythme variable. Le processus d'auto-assemblage peut également être réalisé en maintenant une température de chauffe constante ou une stabilisation à « chaud » à une température inférieure ou égale à 700° C.

[0320] Lorsque la température augmente, le carbone auto-assemblé et nouvellement formé à parois minces tridimensionnelles interconnectées, subit un processus d'activation par les cristallites nouvellement constituées qui jouent le rôle d'agent chimique d'activation. Par exemple, le processus d'activation peut être essentiellement basé sur la réaction redox à haute température entre le carbone et les cristallites nouvellement formés tels que K2CO3 (provenant du citrate de potassium comme matériau de base), $K_2CO_3 + C \rightarrow K_2O + 2CO$, qui a lieu à environ 700° C ou plus. La consommation de carbone peut entraîner la génération de porosité (en particulier, de microporosité) dans le carbone, conduisant à la formation d'un carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles. La température d'activation peut atteindre 1100° C. La vitesse de montée en puissance peut être inférieure à 1° C /min jusqu'à 100° C/min. Un flux de gaz porteur inerte, par exemple, l'azote ou l'argon, peut être utilisé pour le processus de fabrication de carbone poreux. Un gaz réactif, tel que le CO2 et la vapeur, peut également être utilisé séparément ou conjointement pour et pendant l'activation.

[0321] Il peut y avoir une réaction supplémentaire ou secondaire contribuant à la génération de la porosité du carbone. Certains de ces processus de réaction peuvent comprendre : i) la gazéification du carbone par le CO2 produit pendant le processus de carbonisation et/ou d'activation, ii) la réduction des oxydes métalliques par le carbone (par exemple, $K_2O + C \rightarrow CO + 2\ K$), iii) l'intercalation de certaines espèces métalliques nouvellement formées (par exemple, K) dans des couches de carbone, ou iv) un effet catalytique associé aux cations, ce qui est particulièrement pertinent dans le cas du potassium. La gazéification du carbone ($C+CO_2 = 2\ CO$)est particulièrement pertinente, car le$CO_2$ généré par la décomposition du $K_2CO_3$ n'ayant pas réagi ($K_2CO_3 \rightarrow K_2O + CO_2$) se produit lentement à une température supérieure à 800-850° C.

[0322] Le processus d'exo-assemblage peut impliquer l'utilisation de particules exogènes, par exemple, un agent d'activation (par exemple, un sel de métal alcalin et de carbonate, tel que $K_2CO_3$, un hydroxyde de métal alcalin, tel que KOH), éventuellement avec un sel inerte (par exemple, KC1, NaCl, etc.) pour générer des quantités abondantes de porosité à partir d'une source de carbone. Les particules exogènes

peuvent être mélangées à la source de carbone avant la carbonatation ou après la carbonisation, plus préférablement, avant l'étape de carbonisation. Ce mélange de particules exogènes et de la source de carbone peut être obtenu par mélange physique, éventuellement suivi d'un broyage mécanique, ou par recristallisation de la source de carbone avec la substance chimique de la particule exogène à partir d'une solution aqueuse, d'une pâte aqueuse ou d'un équivalent en utilisant un milieu liquide organique. Le processus de séchage pour la recristallisation peut se faire par évaporation, séchage à l'air, séchage au four, séchage par pulvérisation ou lyophilisation.

[0323] Lorsque le mélange est chauffé dans le cadre du processus d'exo-assemblage, il se produit une carbonisation-activation de la source de carbone sur une particule de sel servant de matrice, comme cela a été décrit dans les paragraphes précédents concernant un procédé à température ambiante. Pendant le processus de carbonisation, la source de carbone peut d'une certaine manière fondre et se décomposer au fur et à mesure que la température augmente et que le temps passe, formant des produits secondaires tels que le CO2, le CO, l'eau, les hydrocarbures légers et certains hydrocarbures lourds collants et gluants. La viscosité de la masse fondue peut augmenter et la masse fondue peut, éventuellement, s'enrober et se solidifier à la surface des particules exogènes, formant un revêtement de carbone à parois minces interconnectées à la surface des particules exogènes. Lorsque la température continue à augmenter, le processus d'activation se déclenche et donne lieu à la porosité, qui peut être essentiellement basée sur la réaction d'oxydoréduction à haute température, par exemple $K2CO3 + C \rightarrow K2O + 2CO$, qui se produit à une température d'environ 700° C ou plus.

[0324] À titre d'exemple, lorsque les particules exogènes comprennent éventuellement un sel inerte, par exemple KC1, le point de fusion d'un agent chimique d'activation tel que K2CO3 est abaissé de 891° C à environ 630° C par exemple. En raison de la formation d'un système KCl-K2CO3 en phase liquide à une température d'environ 630° C, l'activation du carbone à parois minces interconnectées peut être considérablement accélérée, peut-être en raison de la réactivité accrue du K2CO3 avec les éléments carbonisés (carbone à parois minces interconnectées), éventuellement par des contacts plus intimes entre l'agent chimique d'activation (comme le K2CO3 en l'espèce) et la surface du carbone à parois minces interconnectées. Cela pourrait suggérer que le processus d'auto-assemblage avec des particules exogènes comprenant un agent chimique d'activation et, éventuellement, un sel inerte, pourrait en effet être une stratégie plus viable pour réaliser la synthèse d'un carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles avec des quantités suffisantes de porosité, tout en préservant des quantités adéquates d'espèces incluant de l'oxygène (activation dans des conditions moins sévères, c'est-à-dire à une température d'activation plus basse). En même temps, la surface du carbone peut être isolée par la phase liquide du système

KCI-K2CO3 fondu, empêchant la réaction secondaire du CO2 formé et du carbone poreux à parois minces interconnectées formé en limitant éventuellement la diffusion des molécules gazeuses deCO2 créées à la surface du carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnel solidifié, ce qui est souhaitable pour atteindre une performance plus élevée du carbone poreux à parois minces interconnectées. En outre, la phase liquide « monolithique » du système KCI-K2CO3 fondu peut également limiter la diffusion gazeuse des gaz émis comme les volatils de carbone, ce qui peut entraîner une possibilité de leur redéposition sur le carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles et une augmentation de la performance du carbone poreux à parois minces interconnectées, ce qui est souhaitable.

[0325] Exemple 14. Nanomatériau de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles : fabrication et caractérisation du carbone --- par un processus d'exo-assemblage : lyophilisation du mélange aqueux de source du carbone comme le glucose, de l'agent chimique d'activation comme le K2CO3 et, optionnellement, du sel inerte comme le KCl.

[0326] Après avoir dissous dans de l'eau distillée des quantités appropriées de KCl, de K2CO3 et de glucose, la solution a été congelée avec de l'azote liquide (-196° C), puis transférée dans un lyophilisateur et lyophilisée à une température de -50° C et à une pression de 0,06 mbar, ce qui a donné un mélange solide de KC1, de K2CO3 et de glucose. Le mélange solide est ensuite carbonisé à 850° C pendant une heure à une atmosphère inerte, puis refroidi à température ambiante, suivi d'un lavage à l'eau distillée chaude, d'une filtration et d'un séchage, ce qui produit un nanomatériau de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnels, comme le montre la [Fig.20].

[0327] La surface du nanomatériau de carbone poreux à paroi mince tridimensionnelle interconnectée dérivé du glucose a été mesurée à 2 316 m2/g avec un volume total de pores de 1,04 cm3/g et un volume des micropores de 0,90 cm3/g, dont environ 86 % des pores sont décrits comme microporosité et environ 14 % comme méso et macroporosité. L'isotherme d'adsorption de N2 et la distribution des tailles de pores du nanomatériau de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles sont illustrés à la [Fig.21].

[0328] Dans un autre exemple, la mouture de soja est utilisée à la place du glucose. Comme le montre la [Fig.22], la structure macroscopique du nanomatériau de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles dérivé de la farine de soja est similaire à celle du glucose. Toutefois, ce matériau a une surface de 2 613 m2/g/g, un volume de pores de 1,42 cm3/g et un volume de micropores de 1,0 cm3/g, dont environ 70 % des pores sont décrits comme microporosité et environ 30 % comme méso et macroporosité. L'isotherme d'adsorption de N2 et la distribution de la taille des pores de ce matériau sont présentés à la [Fig.23]. La quantité de mésoporosité de cette

matière dérivée de la farine de soja est plus élevée que celle dérivée du glucose.

| **[Table 5]** | | | | |
|---|---|---|---|---|
| **Carbone** | **Précurseur** | **Agent d'activation/ d'assemblage** | **Rapport de pondération précurseur/ KCL/K2CO3** | **Température de carbonisation (°C)** |
| SM-K-800 | | KC1 | 1/6,7/0 | 800 |
| SM-CK-800 | Soja | K2CO3 | 1/0/1 | 800 |
| SM-800 | mouture | KCI+K2CO3 | 1/6,7/1 | 800 |
| SM-850 | | KCI+K2CO3 | 1/6,7/1 | 850 |
| G-K-800 | | KC1 | 1/6,7/1 | 800 |
| G-CK-800 | Glucose | K2CO3 | 1/0/1 | 800 |
| G-800 | | KCI+K2CO3 | 1/6,7/1 | 800 |
| G-850 | | KCI+K2CO3 | 1/6,7/1 | 850 |

| **Carbone** | **Propriétés de texture** | | |
|---|---|---|---|
| | Sbet (m2g-1) | VP (cm3g-1) | Vmicro (cm3g-1) |
| SM-K-800 | 470 | 0,38 | 0,16 |
| SM-CK-800 | 2650 | 1,22 | 1,04 |
| SM-800 | 2580 | 1,19 | 0,98 |
| SM-850 | 2613 | 1,42 | 1,00 |
| G-K-800 | 335 | 0,16 | 0,12 |
| G-CK-800 | 1443 | 0,58 | 0,53 |
| G-800 | 2000 | 0,81 | 0,71 |
| G-850 | 2316 | 1,04 | 0,90 |

| **Carbone** | **Composition chimique (% en poids)** | | | |
|---|---|---|---|---|
| | C | O | N | |
| SM-K-800 | 75,4 | 15,7 | 7,8 | |
| SM-CK-800 | 91,0 | 7,9 | 0,73 | |
| SM-800 | 93,6 | 5,6 | 0,46 | |
| SM-850 | 93,7 | 5,6 | 0,36 | |

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| G-K-800 | | | | |
| G-CK-800 | | | | |
| G-800 | 92,7 | 6,8 | 0,14 | |
| G-850 | 93,6 | 5,9 | 0,19 | |

[0329] Le tableau 5 ci-dessus présente plusieurs exemples différents de nanomatériaux de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles fabriqués par un procédé d'exo-assemablge pour différentes combinaisons de précurseurs, d'agent d'activation/assemblage, de rapport de pondération précurseur/agent d'activation/assemblage et de rapport de carbonisation - ce qui donne les différentes combinaisons de propriétés de texture et de composition chimique indiquées, où Vbet = surface apparente, Vp = volume total des pores et Vmicro = volume des micropores.

[0330] Exemple 15 : Nanomatériau de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles : Capacités et performances.

[0331] Les nanomatériaux de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles de l'exemple 14 peuvent être utilisés comme électrodes dans des condensateurs électrochimiques. L'électrode comprend un liant organique, qui peut être, par exemple, du PTFE ou du PVDF. En option, l'électrode comprend également un promoteur de la conductivité électrique comme, par exemple, le carbone noir, le graphène, les nanotubes de carbone, etc. Dans un exemple typique, on prépare un mélange de 85 % en poids de substance active, de 10 % en poids de liant et de 5 % de promoteur de conductivité électrique.

[0332] La méthode de fabrication des électrodes peut inclure la préparation d'une pâte des différents composants ou de leur mélange sec dans un mortier. La pâte peut être déposée sur un collecteur de courant ou peut être façonnée en électrodes autoportantes comme des électrodes en forme de disque. Les électrodes peuvent ensuite être pressées ou broyées au rouleau avant d'être utilisées dans un condensateur électrochimique.

[0333] Un condensateur électrochimique symétrique peut être assemblé à l'aide des électrodes décrites ci-dessus. Deux électrodes de même masse et de même épaisseur peuvent être utilisées. Les collecteurs de courant peuvent être en or, en acier inoxydable, en aluminium, en nickel, etc., selon l'électrolyte utilisé.

[0334] L'électrolyte peut être une solution aqueuse acide telle que l'acide sulfurique ou chloridrique, une solution basique telle que l'hydroxyde de sodium ou l'hydroxyde de potassium, un sel tel que le sulfate de lithium, le sulfate de sodium, le sulfate de potassium, etc, ou une solution organique comme un liquide ionique tel que le 1-éthyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, le 1-butyl-3-méthylimidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide, le tétrafluo-

roborate d'éthyl-3-méthylimidazolium, le tétrafluoroborate du 1-butyl-3-méthylimidazolium, le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide du 1-butyl-1-méthylpyrrolidinium, etc., ou un liquide ionique pur tel que mentionné ci-dessus.

[0335] Le condensateur électrochimique peut être chargé à 0,2 A/g, 0,5 A/g, 1 A/g, 5 A/g, 10 A/g, 20 A/g, 50 A/g ou plus rapidement. Les condensateurs électrochimiques assemblés ont été testés en utilisant un potentiostat contrôlé par ordinateur. Les tests consistaient en des expériences de voltampérométrie cyclique (VC), des études spectroscopique d'impédance électrochimique (EIS) et des tests de cyclage charge/décharge galvanostatique (CD). La tension de la cellule peut aller jusqu'à 1 V dans une solution acide ou basique, jusqu'à 1,5 V dans une solution saline aqueuse et jusqu'à 3 V dans une solution d'électrolyte liquide organique et ionique.

[0336] À titre d'exemple, une solution de 1 M H2SO4 est utilisée comme électrolyte. Le condensateur électrochimique fabriqué à partir d'un nanomatériau de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles dérivé du glucose (appelé à base de glucose) a une capacitance électrique de 57 F/g à 0,2 A/g et le condensateur électrochimique fabriqué à partir de nanomatériau de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles à base de mouture de soja a une capacité de 60 F/g. À une densité de courant ultra-large de 110 A/g, la capacité électrique est de 24 et 31 F/g respectivement.

[0337] Dans un autre exemple, une solution de 1 M Li2SO4 est utilisée comme électrolyte. Le condensateur électrochimique à base de glucose a une capacité de cellule de 37 F/g à 0,2 A/g et le condensateur électrochimique à base de mouture de soja de 39 F/g. À une densité de courant de 20 A/g, la capacité électrique est respectivement de 25 et 29 F/g.

[0338] Dans un autre exemple, une solution d'EMImTFSI dans de l'acétonitrile (1/1 % en poids) est utilisée comme électrolyte. Le condensateur électrochimique à base de glucose a une capacité électrique de 36 F/g à 0,2 A/g et le condensateur électrochimique à base de mouture de soja de 39 F/g. À une densité de courant de 30 A/g, la capacité électrique est de 28 et 30 F/g respectivement.

[0339] La figure X8 montre un diagramme de type Ragone des condensateurs électrochimiques avec les différents électrolytes. La robustesse des condensateurs électrochimiques a été testée par des cycles de longue durée à 5-10 A/g sur plus de 5 000 cycles.

[0340] Exemple 16 Nanomatériau de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles : fabrication de carbone par un procédé de chauffage à l'air libre, mélange (éventuellement suivi d'un broyage) de la source de carbone telle que le sucre, le glucose, la mouture de soja ou la sciure, de l'agent chimique d'activation comme le

$K_2CO_3$ et, optionnellement, du sel inerte comme le KCl.

[0341] Des quantités appropriées d'une source de carbone comme le sucre, le glucose, la mouture de soja, la sciure (par exemple, la sciure de pin, de cerise ou de chêne), un agent chimique d'activation comme le $K_2CO_3$ et optionnellement, un sel de type inerte ont été pesées dans un appareil à inclusion, puis ont fait l'objet d'un mélange physique qui peut impliquer un broyage mécanique et ont ensuite fait l'objet d'un transfert dans un creuset qui peut être en céramique, en acier, en acier inoxydable, etc. Sous un flux de gaz inerte (qui est également facultatif), le mélange est chauffé à une vitesse progressive inférieure à 100° C/min, éventuellement à une température de stabilisation à chaud égale ou inférieure à 700° C pendant la durée nécessaire à la carbonisation, ou directement à une température d'activation égale ou supérieure à 700° C, et il est maintenu à cette température pendant ma durée nécessaire à l'activation. Tout au long du processus de montée en puissance, la source de carbone passe par un processus de carbonisation par décomposition en CO, $CO_2$, eau, hydrocarbures légers, et hydrocarbures lourds et huileux gluants. Au cours du processus d'activation, du CO, du $CO_2$, de l'eau et du carbone volatils peuvent continuer à se former.

[0342] Après activation, le mélange est mixé avec de l'eau et, éventuellement, neutralisé avec un acide comme l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc. La pâte de carbone est ensuite filtrée et lavée avec de l'eau à un niveau qui a un faible niveau de conductivité électrique, par exemple, moins de 5000 µS/cm, moins de 3000 µS/cm, moins de 1000 µS/cm, et, éventuellement avec une eau déionisée ou distillée, à une conductivité inférieure à 300 µS/cm, moins de 100 µS/cm, ou même moins de 50 µS/cm. Les éléments filtrés peuvent être séchés dans un four pour éliminer l'eau.

[0343] Les nanomatériaux de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles qui en résultent ont ensuite été caractérisés par leur teneur en oxygène, leur MEB, leur XRD, leur Raman, leur ATG-CDB, leur surface BET $N_2$ et$CO_2$ et la distribution de la taille des pores.

[0344] Le tableau 5 suivant montre l'analyse élémentaire de nanomatériaux de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles, tels que le 237-8 (carbone auto-assemblé synthétisé à partir de citrate de potassium), le 237-51A (carbone auto-assemblé à partir de citrate de potassium), le SKK2 (carbone de source exogène) et des carbones commerciaux tels que le Elite C disponible chez Calgon Carbon de Pittsburgh en Pennsylvanie aux États-Unis, le YP-50 disponible chez Kruray Co. Ltd d'Osaka au Japon, le carbone noir de Ketjen est disponible auprès de Lion Specialty Chemicals Co. Ltd. de Tokyo au Japon et le Maxsorb disponible auprès de Kansai Coke and Chemicals Co. Ltd. de Hyogo au Japon.

| [Table 6] | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Identification des échantillons | ANALYSE ÉLÉMENTAIRE (% en poids) | | | | |
| | C | 0 | H | N | S |
| ELITE C | 97,54 | 1,19 | 0,45 | 1,05 | 0,08 |
| YP-50F | 97,96 | 1,46 | 0,60 | 1,08 | 0,02 |
| KETJEN | 98,56 | 0,33 | 0,28 | 0,97 | 0,10 |
| MAXSORB | 96,99 | 1,33 | 0,28 | 1,36 | 0,01 |
| 237-8 | 87,62 | 9,29 | 0,57 | 1,24 | 0,01 |
| 237-51A | 87,84 | 9,90 | 0,40 | 1,12 | 0,02 |
| SKK2 | 94,30 | 5,25 | 0,31 | 0,14 | - |
| 237-101D | | 12 % | | | |

[0345] Le tableau 6 ci-dessus montre deux groupes de carbone, dont l'un est constitué de nanomatériaux de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles, tels que le 237-8 (carbone auto-assemblé synthétisé à partir de citrate de potassium), le 237-51A (carbone exo-assemblé synthétisé à partir du glucose), le 237-101D (carbone auto-assemblé synthétisé à partir de citrate de potassium) et le SKK2 (carbone étranger synthétisé à partir de sucre) qui ont une teneur en oxygène supérieure à 1,5 % en poids, plus de 2,0 % en poids, plus de 3 % en poids ou plus de 4,0 % en poids. Les études de recherche en rayons X montrent que les matériaux en carbone du tableau ci-dessus sont tous amorphes. Les études Raman montrent que les matériaux carbonés du tableau ci-dessus sont également de nature amorphe, montrant la signature Raman du carbone amorphe diffusant à la fois au pic D et au pic G.

[0346] Le carbone poreux à parois minces interconnectées préparé est ensuite utilisé pour préparer l'immobilisation du sélénium. Des quantités appropriées de sélénium et de carbone sont mélangées ensemble comme décrit précédemment, puis le sélénium est fondu dans le carbone poreux à parois minces interconnectées en présence d'une teneur élevée en espèces d'oxygène, produisant le sélénium immobilisé de la présente invention. Il convient de se reporter à la description précédente pour le procédé de fabrication du sélénium immobilisé en présence d'une teneur élevée d'espèces d'oxygène donnant le sélénium immobilisé de la présente invention. Il convient de se reporter à la description précédente pour le procédé de fabrication du sélénium immobilisé faisant l'objet de la présente divulgation. Le sélénium immobilisé est ensuite caractérisé par les analyses de la teneur en oxygène, XRD, Raman, MEB, ATG-CDB, etc.

[0347] Tableau d'analyse de la teneur en oxygène du sélénium immobilisé dans des nano-

matériaux de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles qui a une teneur en oxygène supérieure à 1,5 % en poids, supérieure à 2,0 % en poids, supérieure à 3 % en poids ou supérieure à 4,0 % en poids par rapport au composite carbone-sélénium immobilisé qui est préparé avec des carbones commerciaux qui ont une teneur en oxygène inférieure à 1,5 %, inférieure à 2,0 % en poids, inférieure à 3 % en poids ou inférieure à 4,0 % en poids.

[Table 7]

| Identification du carbone | C-Se ID | 0 (%) |
|---|---|---|
| Elite C | 115 | 24 |
| Max sorb MSP20X | 259 | 14 |
| Ketjen 600JD | 352 | 0,47 |
| 237-8 | 301 | 2,6 |
| 237-51A | 366 | 3,1 |
| 237-67 | 426 | 4,9 |
| 237-101D | 483 | 4,8 |
| SKK-2 | 385 | 4,8 |

[0348] Le tableau 7 ci-dessus montre deux groupes différents de sélénium immobilisé : un groupe (appelé groupe I, à savoir Ketjen 600JD, 237-8, 237-51A, 237-67, 237-10ID et SKK-2) ayant une teneur en oxygène qui est approximativement la moitié de la teneur en oxygène des nanomatériaux de carbone poreux à paroi mince interconnectés en trois dimensions, allant de 1 % à 10 %, de 1,5 à 9 %, ou de 2 à 8 %, un autre groupe (appelé groupe II, à savoir Elite C et Maxsorb MSP20X) ayant une teneur en oxygène qui est au moins cinq fois supérieure à la teneur en oxygène du carbone, ou supérieure à 8 %, supérieure à 9 %, ou supérieure à 10 %. Il convient de noter que le carbone de Ketjun est un carbone non poreux, dont le composite carbone-sélénium est considéré comme du sélénium non immobilisé ; sa teneur en oxygène reste donc très faible, inférieure à 1 %.

[0349] Les espèces d'oxygène du groupe I du sélénium immobilisé peuvent jouer des rôles critiques en tant que groupes chimiques interfaciaux dans l'immobilisation du sélénium, permettant de fortes interactions entre

[0350] le carbone et le sélénium, ce qui entraîne un tassement plus serré des atomes ou des espèces de sélénium à l'intérieur des pores des nanomatériaux de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles, tel que mis en évidence par une

fréquence de collision accrue, comme le montrent les exemples de la présente divulgation. Ces interactions entre le squelette du carbone et les atomes de sélénium ou les espèces chimiques de sélénium, peuvent également être mises en évidence par une densité intrinsèque plus élevée.

[0351] Par exemple, un échantillon de sélénium immobilisé qui est fabriqué à partir de nanomatériaux de carbone poreux à parois minces interconnectées tridimensionnelles, par exemple du carbone auto-assemblé synthétisé à partir de citrate de potassium, dans un rapport de 50-50 (en poids) entre le carbone et le sélénium. Il a été surprenant de découvrir que sa densité était de 3,42 g/cm3. Il convient de noter que le sélénium a une densité de 4,819 g/cm3. En utilisant 4,819 g/cm3, la densité du carbone dans le composite du sélénium immobilisé est calculée à environ 2,8 g/cm3. Il convient également noter que le diamant a une densité de 3,5 g/cm3, le graphite a une densité d'environ 2,3 g/cm3 et le carbone amorphe a une densité typique d'environ 2,0 g/cm3.

[0352] Le sélénium immobilisé est ensuite utilisé pour fabriquer une cathode d'une batterie rechargeable en mélangeant des quantités appropriées de sélénium immobilisé, un milieu aqueux ou organique et au moins un liant, comme décrit précédemment, suivi d'un revêtement sur un collecteur de charge, par exemple une feuille d'aluminium, ce qui donne une cathode comprenant du sélénium immobilisé. Il convient de se reporter à la description précédente pour le processus de fabrication d'une cathode comprenant du sélénium immobilisé dans la présente divulgation.

[0353] La cathode ainsi obtenue, composée de sélénium immobilisé, est ensuite utilisée pour assembler une batterie rechargeable avec une anode, par exemple, du lithium, un séparateur, un électrolyte. Il convient de se reporter à la description précédente pour le processus d'assemblage d'une batterie rechargeable comprenant une cathode comportant du sélénium immobilisé dans la présente divulgation.

[0354] L'échantillon de carbone ainsi obtenu peut être utilisé dans un processus de fabrication d'électrodes pour un condensateur ou pour une batterie rechargeable.

[0355] Les exemples ont été décrits en se référant aux chiffres qui les accompagnent. Des modifications et des altérations seront apportées aux autres à la lecture et à la compréhension des exemples précédents. En conséquence, les exemples précédents ne doivent pas être interprétés comme limitant la divulgation.

# Revendications

[Revendication 1] Procédé de préparation d'un corps de sélénium immobilisé comprenant :
(a) former un mélange comprenant du sélénium et un carbone poreux auto-assemblé ;
(b) chauffer le mélange de l'étape a) à une température supérieure à la température de fusion du sélénium ; et
(c) refroidir le mélange chauffé à l'étape (b) jusqu'à la température ambiante, formant ainsi le corps de sélénium immobilisé,
dans lequel le carbone auto-assemblé est fabriqué par un procédé qui comprend :
la carbonisation d'un sel par fusion jusqu'à ce que la sursaturation des anions dans la matière fondue forme un sel cristallisé dans la masse fondue ;
augmenter la viscosité de la masse fondue jusqu'à ce que la masse fondue recouvre les surfaces des cristallites du sel cristallisé ; et
solidifier le carbone dans la masse fondue à la surface des cristallites.

[Revendication 2] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le carbone poreux auto-assemblé comprend des espèces d'oxygène.

[Revendication 3] Procédé selon la revendication 1, comprenant en outre, avant l'étape (a), soumettre le carbone poreux auto-assemblé à un processus post-traitement pour augmenter la quantité d'espèces d'oxygène dans le carbone auto-assemblé.

[Revendication 4] Procédé selon la revendication 3, dans lequel le processus post-traitement consiste à faire réagir le carbone poreux auto-assemblé avec un agent oxydant.

[Revendication 5] Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'agent oxydant comprend au moins l'un des éléments suivants :

- de l'acide nitrique ;
- du peroxyde d'hydrogène ;
- un peroxyde organique ;
- de l'oxygène ; et/ou
- de l'ozone.

[Revendication 6] Procédé selon la revendication 4, dans lequel l'agent oxydant comprend au moins l'un des éléments suivants dans un environnement aqueux :

- du persulfate d'ammonium ;

- du persulfate de sodium ;
- du persulfate de potassium ;
- un sel de manganèse ;
- un sel de vanadium ; et/ou
- un sel de chrome.

[Revendication 7] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le mélange comprend en outre du soufre.

[Revendication 8] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le mélange comprend en outre du tellure.

[Revendication 9] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le mélange comprend en outre du soufre et du tellure.

[Revendication 10] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le sel carbonisé comprend un anion carbonate.

[Revendication 11] Procédé selon la revendication 10, dans lequel le sel carbonisé est du carbonate de potassium.

[Revendication 12] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le sel comprend un anion citrate.

[Revendication 13] Procédé selon la revendication 12, dans lequel le sel est du citrate de potassium, du citrate de calcium ou du citrate de sodium.

[Revendication 14] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le sel comprend un anion gluconate.

[Revendication 15] Procédé selon la revendication 14, dans lequel le sel est du gluconate de potassium.

[Revendication 16] Procédé selon la revendication 1, dans lequel le sel comprend un anion tartrate.

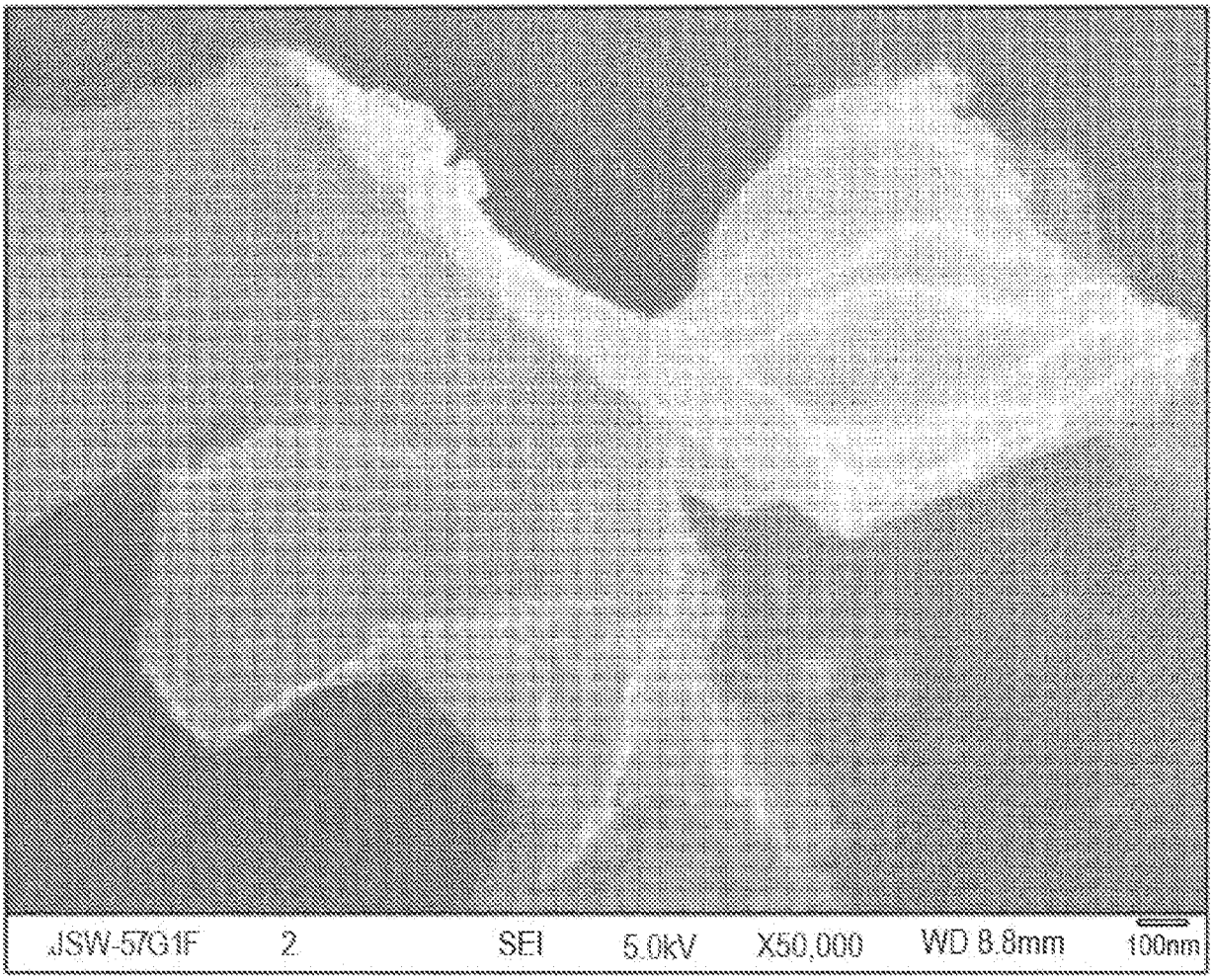
[Revendication 17] Procédé selon la revendication 16, dans lequel le sel est du tartrate de potassium.

[Revendication 18] Procédé selon la revendication 12, dans lequel le sel comprend un anion bicarbonate.

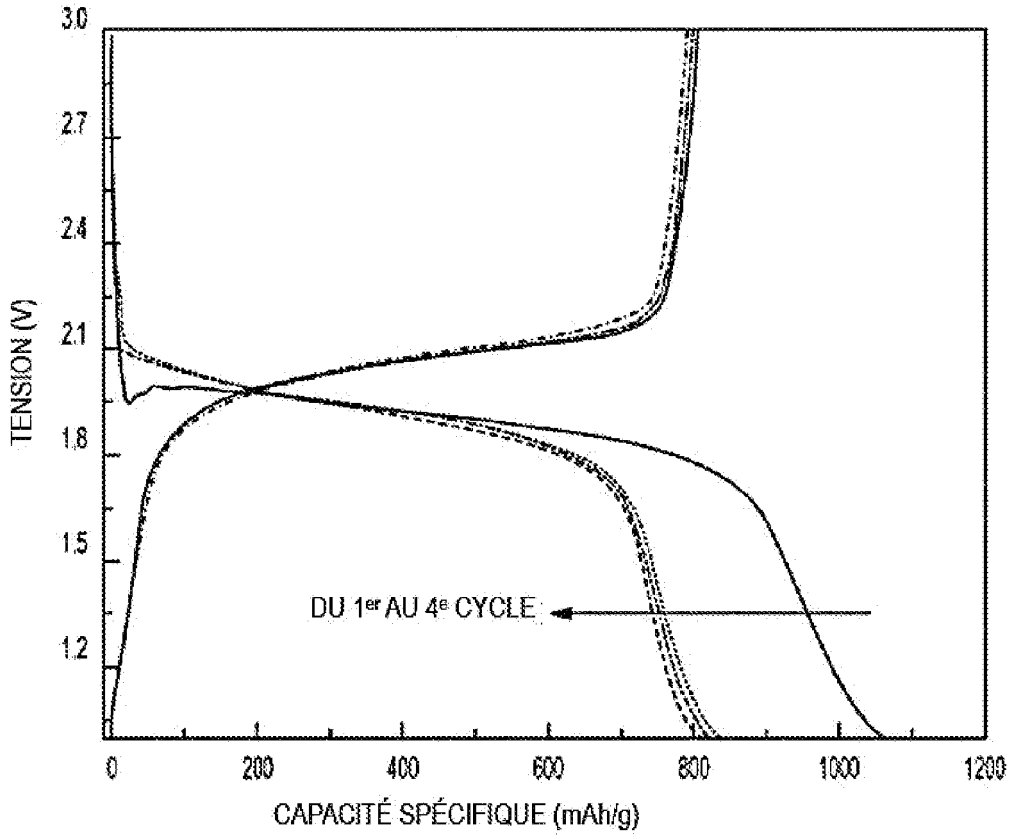
[Revendication 19] Procédé selon la revendication 12, dans lequel le sel comprend un anion oxalate.

[Revendication 20] Corps de sélénium immobilisé, le corps de sélénium immobilisé étant produit par un procédé selon la revendication 12.

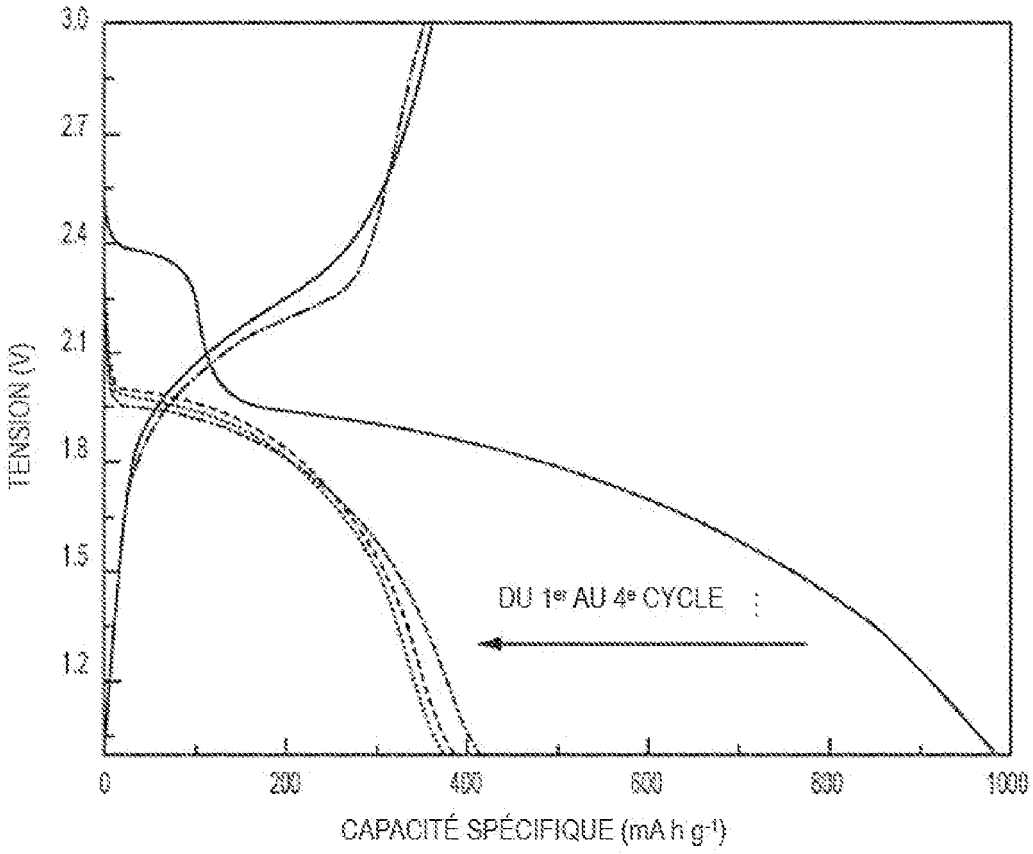
[Fig. 1]


JSW-5/G1F
2
SEI
5.0kV
X50,000
WD 8.8mm
100nm

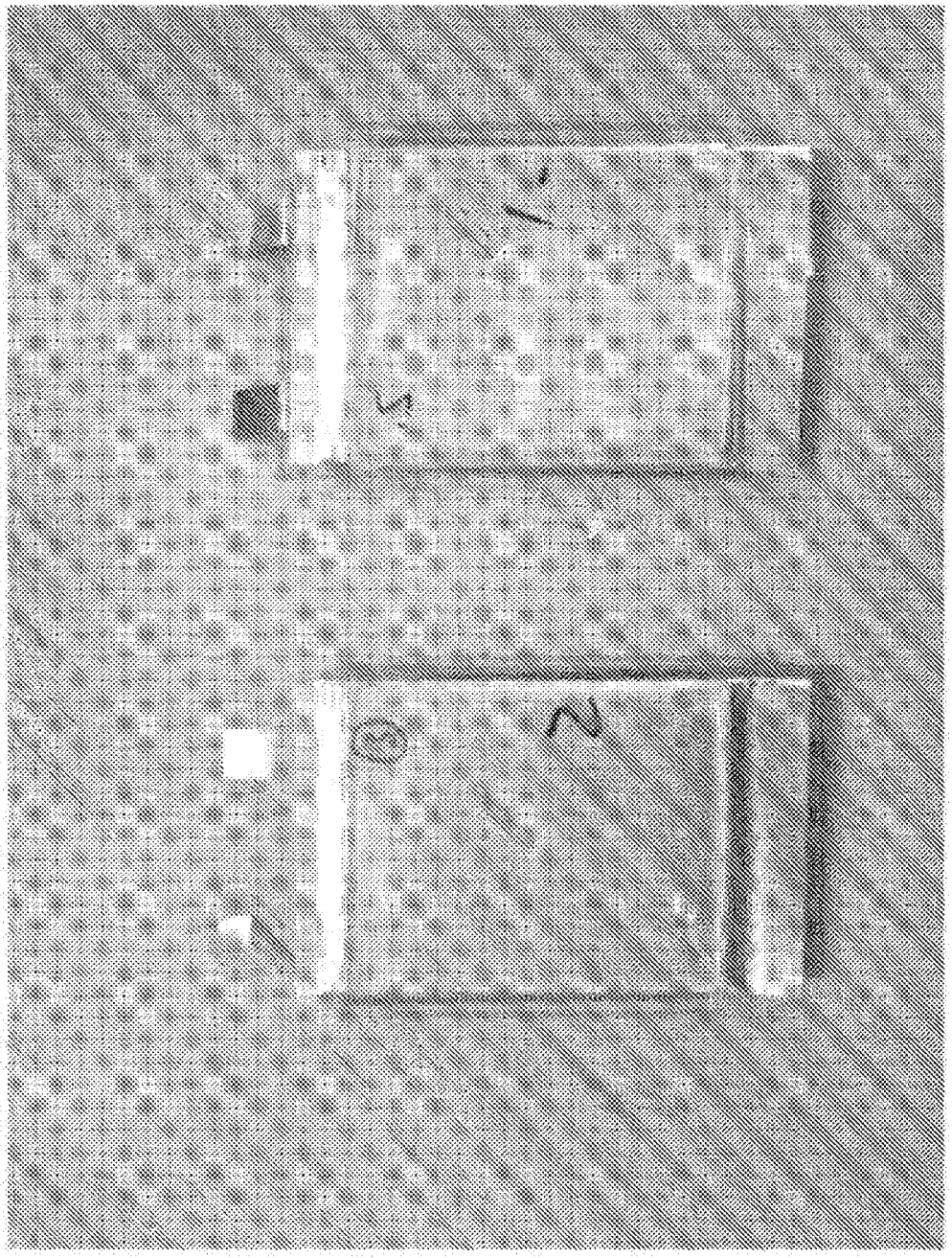
[Fig. 2]


3.0
2.7
2.4
2.1
1.8
1.5
1.2
TENSION (V)
DU 1er AU 4e CYCLE
0
200
400
600
800
1000
1200
CAPACITÉ SPÉCIFIQUE (mAh/g)

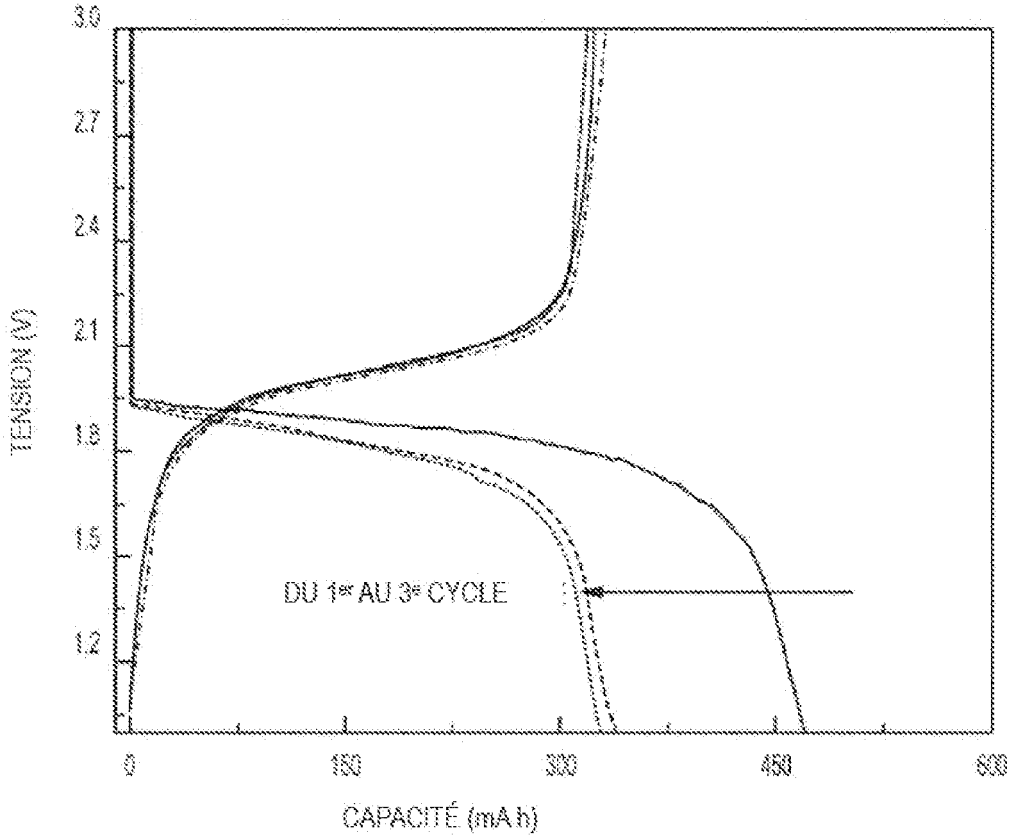
[Fig. 3]


3.0
2.7
2.4
2.1
1.8
1.5
1.2
TENSION (V) MOINS LI
DU 1er AU 4e CYCLE
0
200
400
600
800
1000
CAPACITÉ SPÉCIFIQUE (mA h g-1)

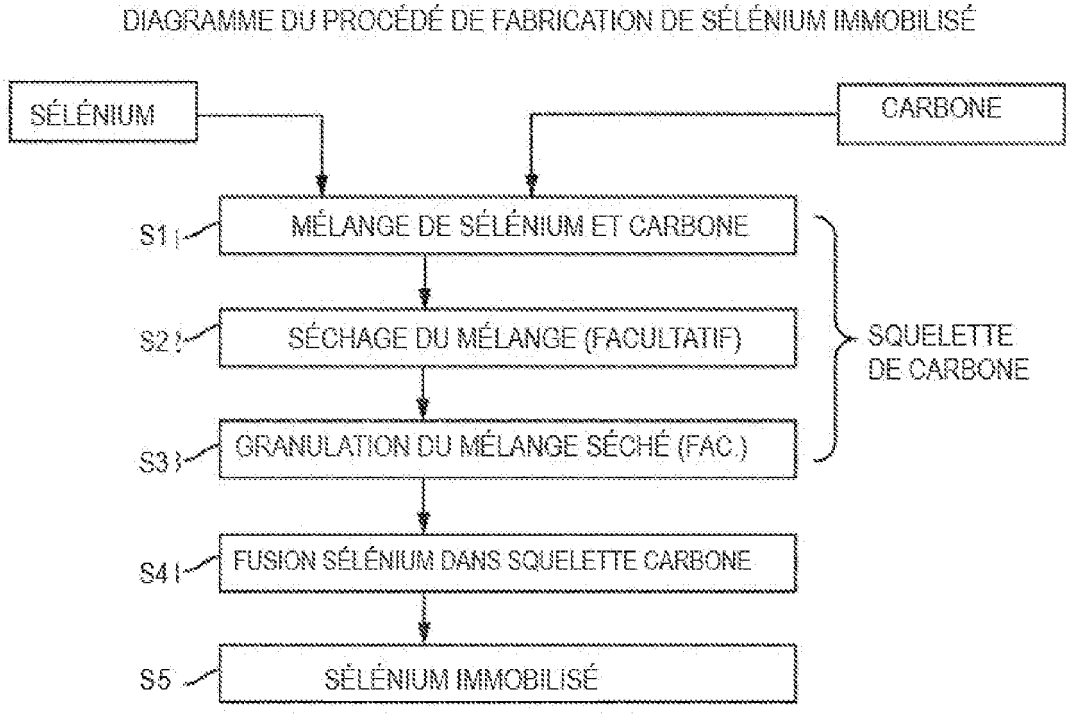
[Fig. 4]



[Fig. 5]

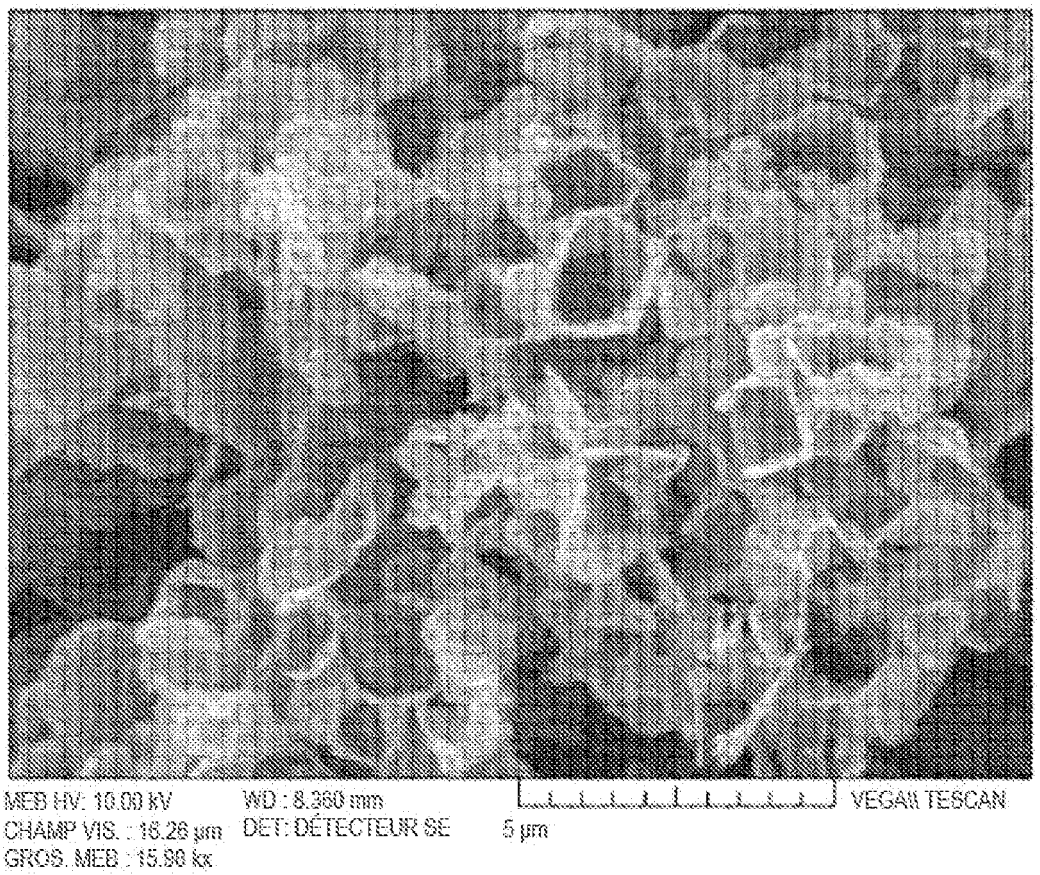

3.0
2.7
2.4
2.1
1.8
1.5
1.2
TENSION (V)
DU 1er AU 3e CYCLE
0
150
300
450
600
CAPACITÉ (mA h)

[Fig. 6]


DIAGRAMME DU PROCÉDÉ DE FABRICATION DE SÉLÉNIUM IMMOBILISÉ
SÉLÉNIUM
CARBONE
S1
MÉLANGE DE SÉLÉNIUM ET CARBONE
S2
SÉCHAGE DU MÉLANGE (FACULTATIF)
S3
GRANULATION DU MÉLANGE SÉCHÉ (FAC.)
SQUELETTE DE CARBONE
S4
FUSION SÉLÉNIUM DANS SQUELETTE CARBONE
S5
SÉLÉNIUM IMMOBILISÉ

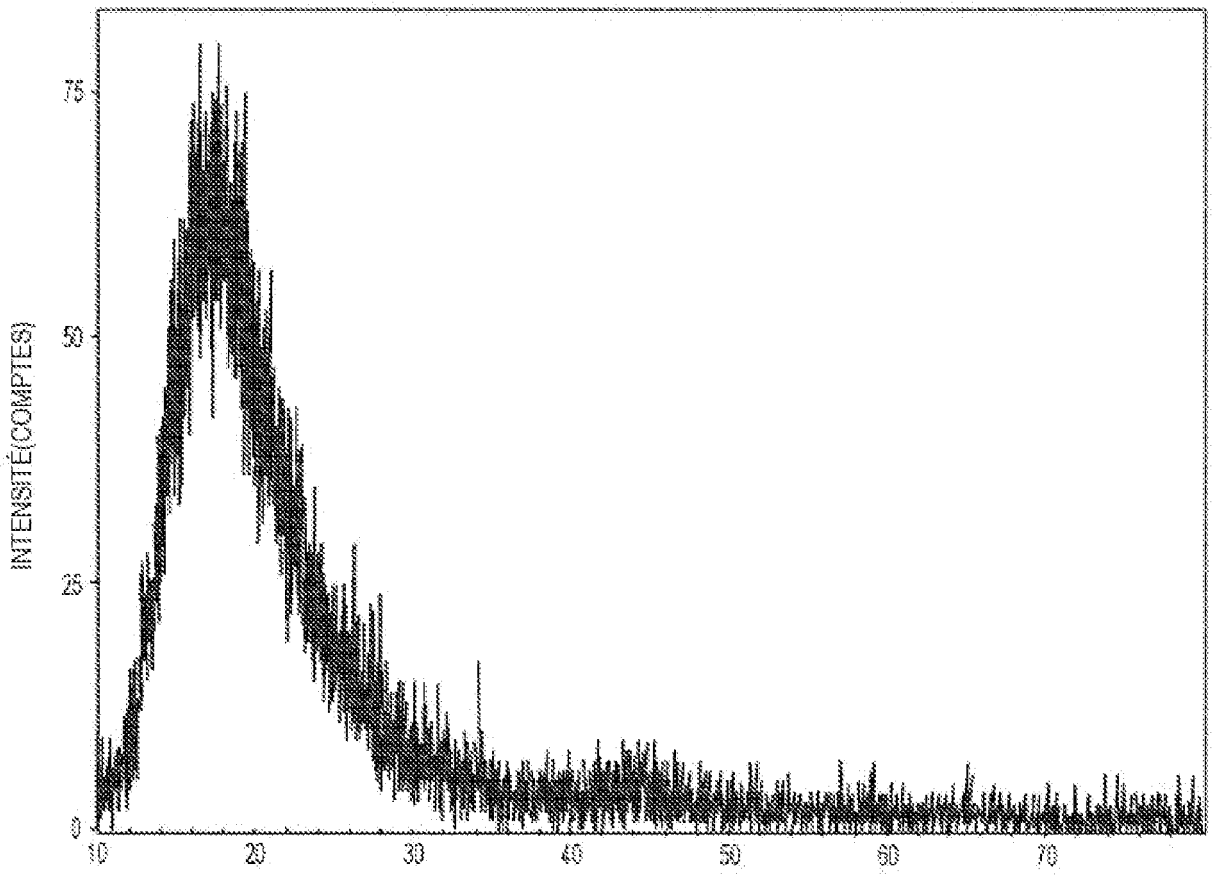
[Fig. 7]

IMAGE AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE A BALAYAGE DU SQUELETTE CARBONE PRÉPARÉ PAR LE PROCÉDÉ DE L'EXEMPLE 9.




[Fig. 8]

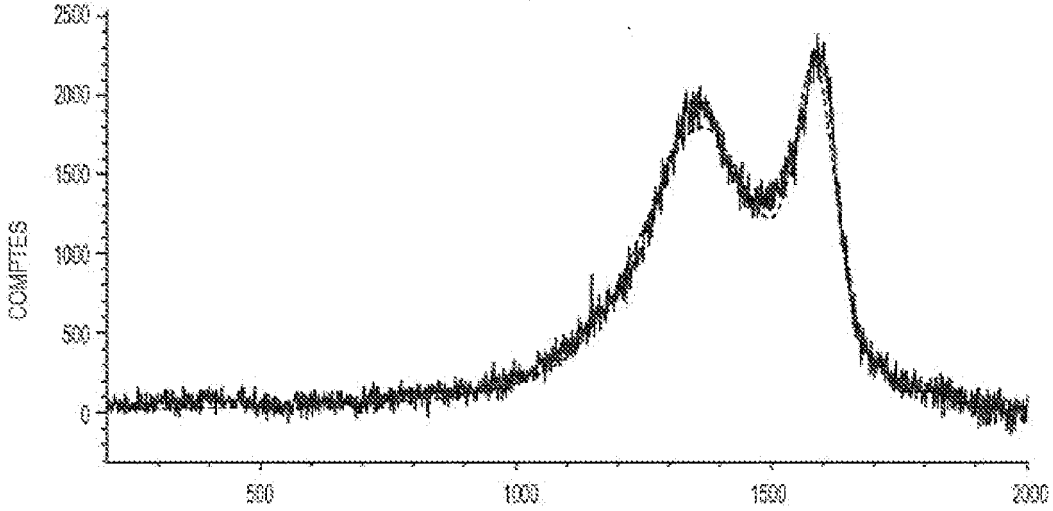
DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X DU SQUELETTE CARBONE PRÉPARÉ PAR LE PROCÉDÉ DE L'EXEMPLE 9.



[Fig. 9]

SPECTRE RAMAN DU SQUELETTE CARBONE PRÉPARÉ PAR LE PROCÉDÉ DE L'EXEMPLE 9

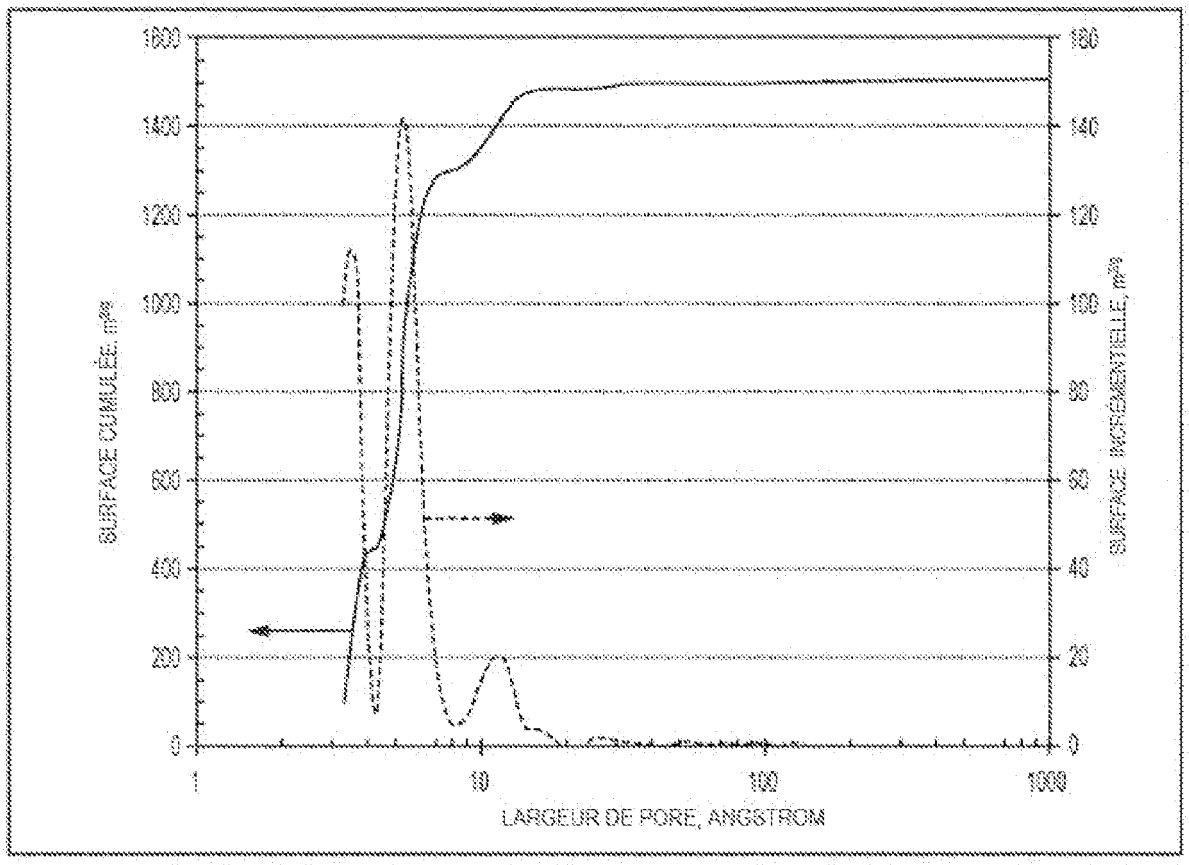
- LASER EXCITATON 514 nm, MKOBJECTIVE.
- COURBE DES RÉSULTATS PRÉSENTÉS EN TABLEAU CI-DESSOUS
  - COURBE 1:PIC D A 1355cm$^{-1}$.
  - COURBE 2:PIC G A 1589cm$^{-1}$.
- COURBES AVEC PICS DE FORME MIXTE (NON 100% GAUSSIEN COMME DANS LA LITTÉRATURE).



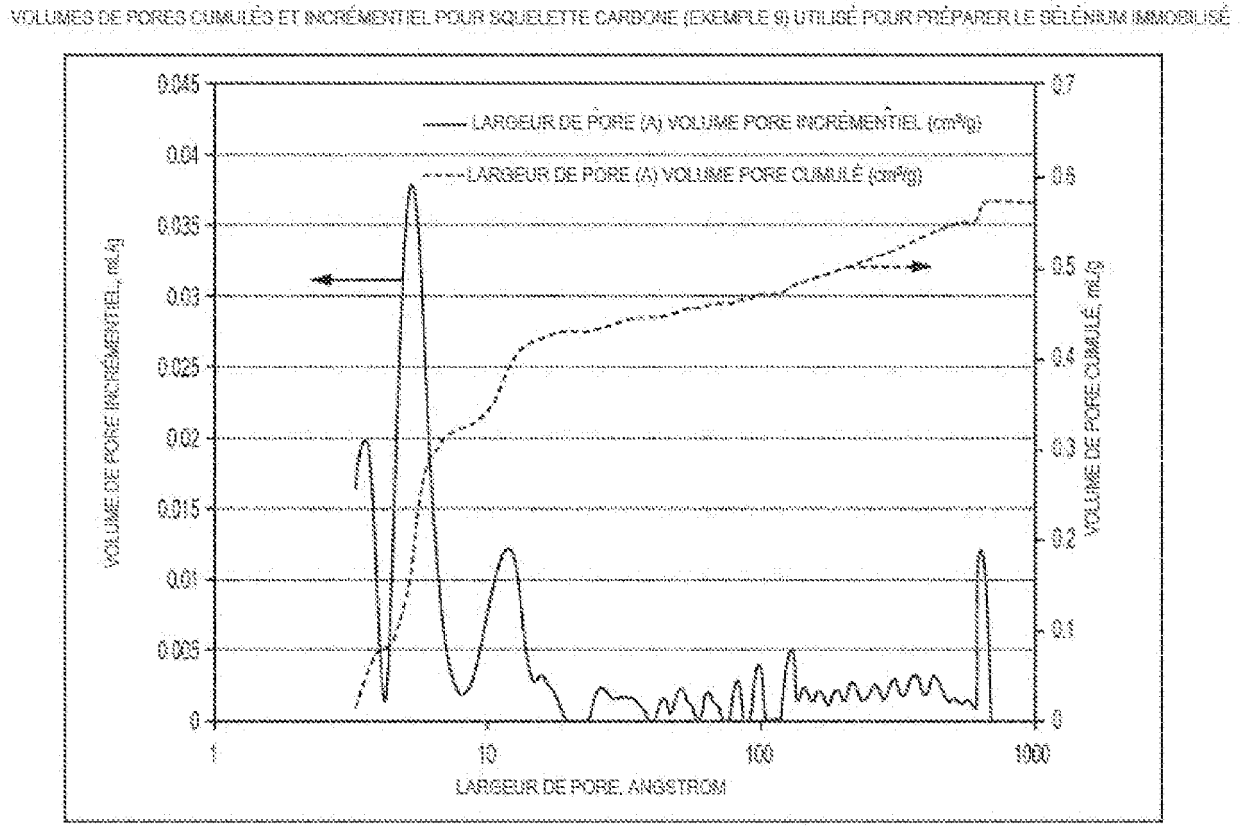

| COURBE | CENTRE | LARGI | HAUTHT | % GAUSSIEN | TYPE | SURF. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| COURBE 1 | 1354.56 | 286.014 | 1783.51 | 32.2917 | MIXTE | 742970 |
| COURBE 2 | 1598.76 | 96.3424 | 1731.24 | 61.1159 | MIXTE | 218383 |

[Fig. 10A]

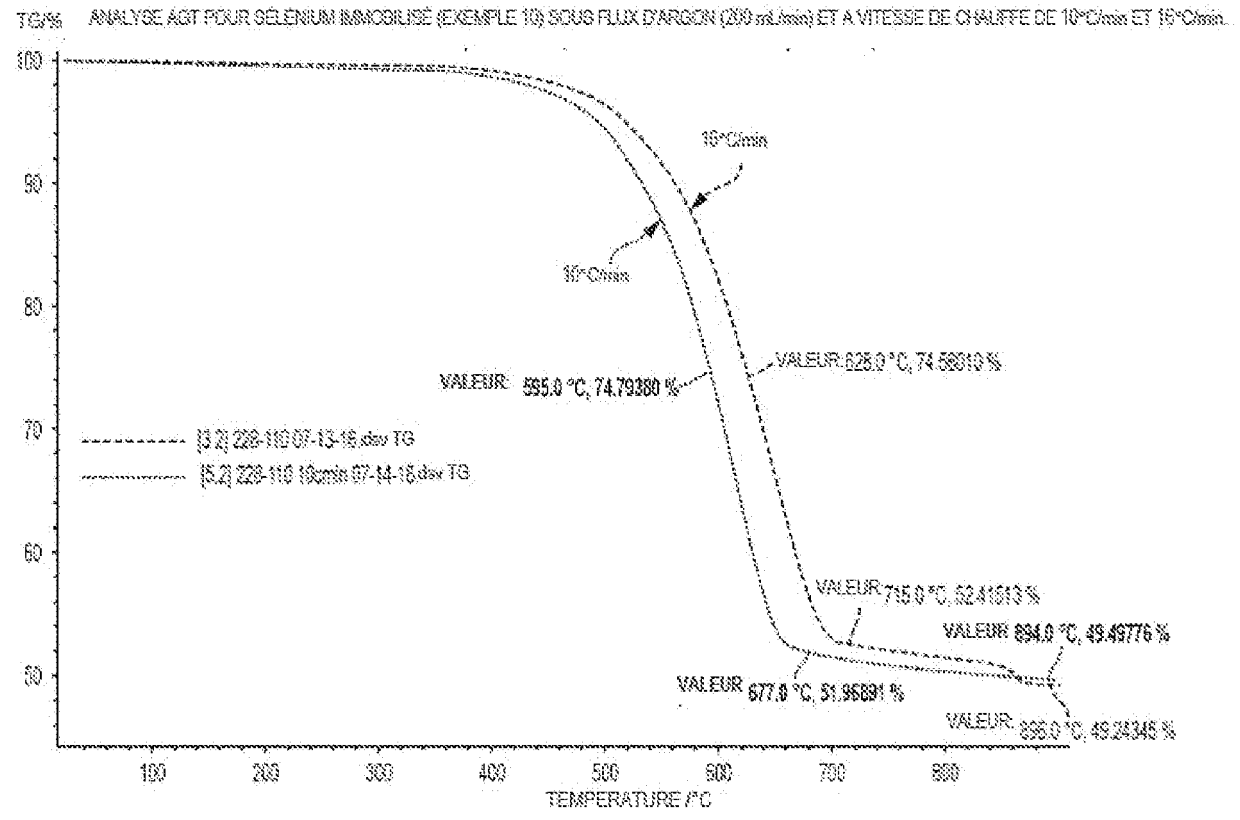
SURFACE CUMULÉ ET INCRÉMENTIELLE POUR SQUELETTE CARBONE (EXEMPLE 9) UTILISÉ POUR PRÉPARER LE SÉLÉNIUM IMMOBILISÉ



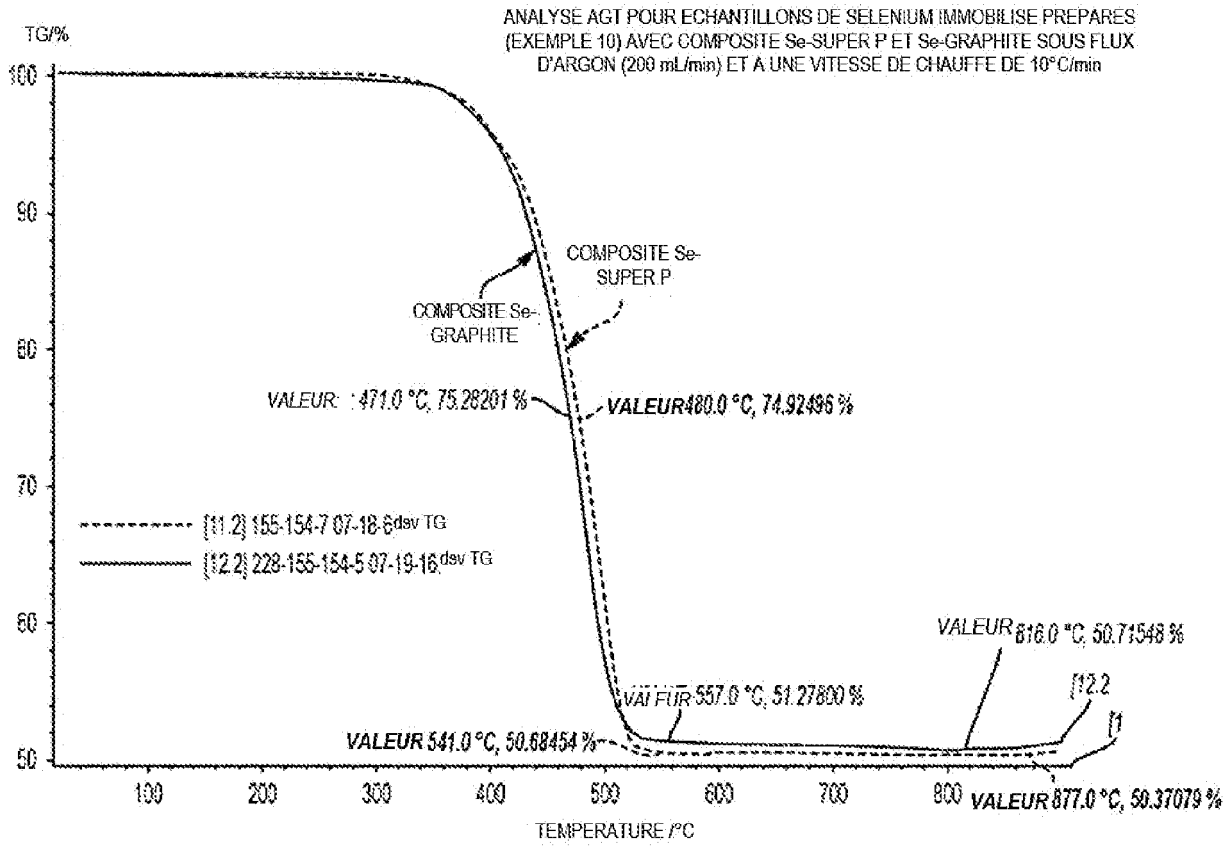
[Fig. 10B]



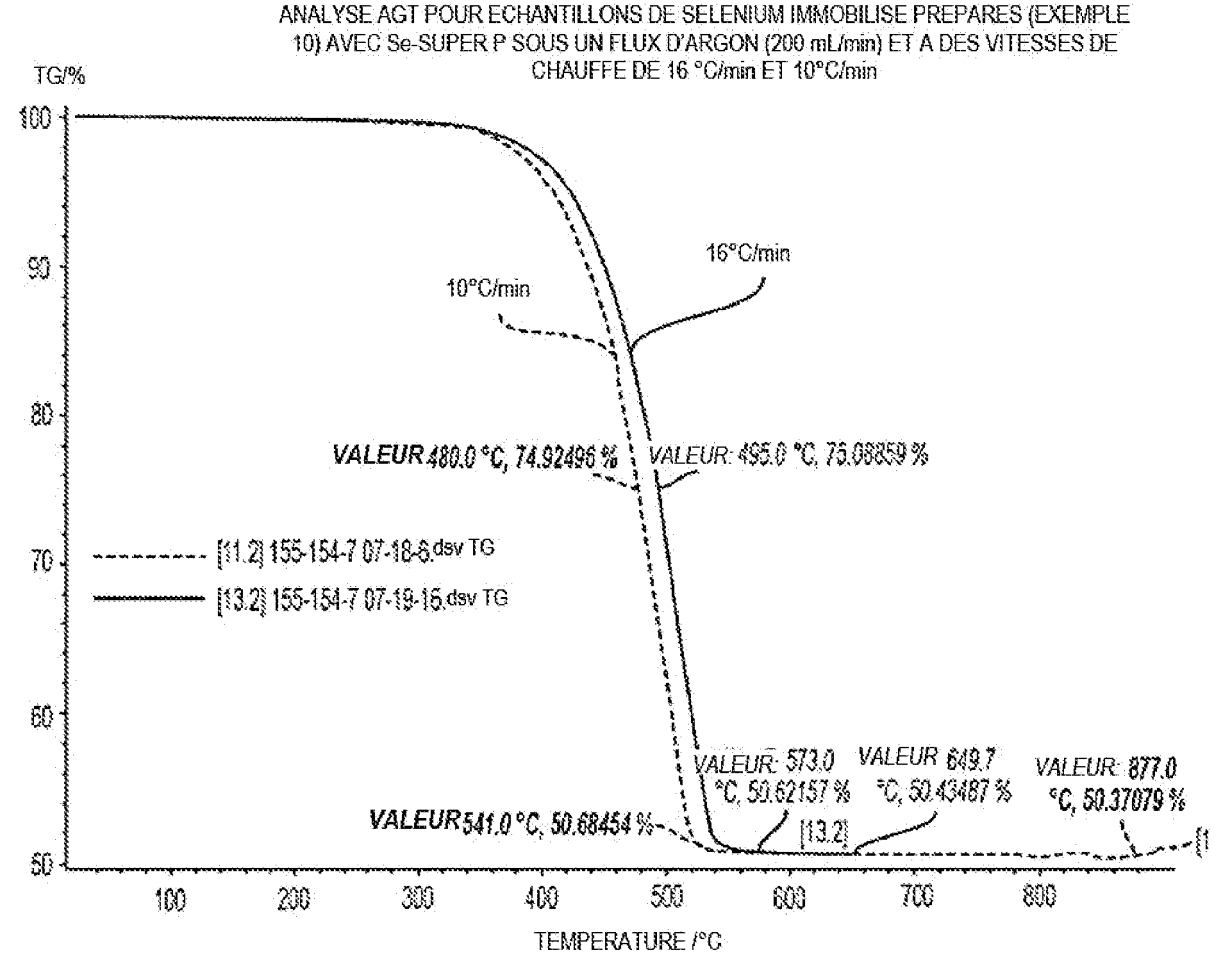

[Fig. 11A]



[Fig. 11B]

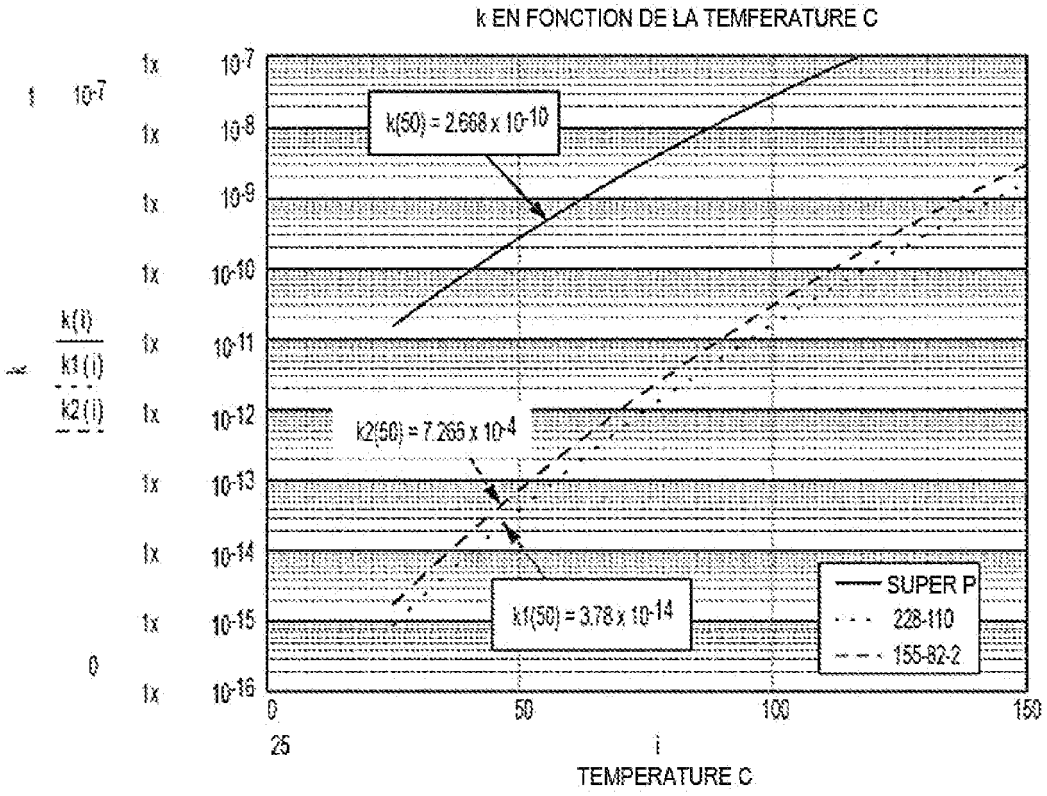



[Fig. 11C]



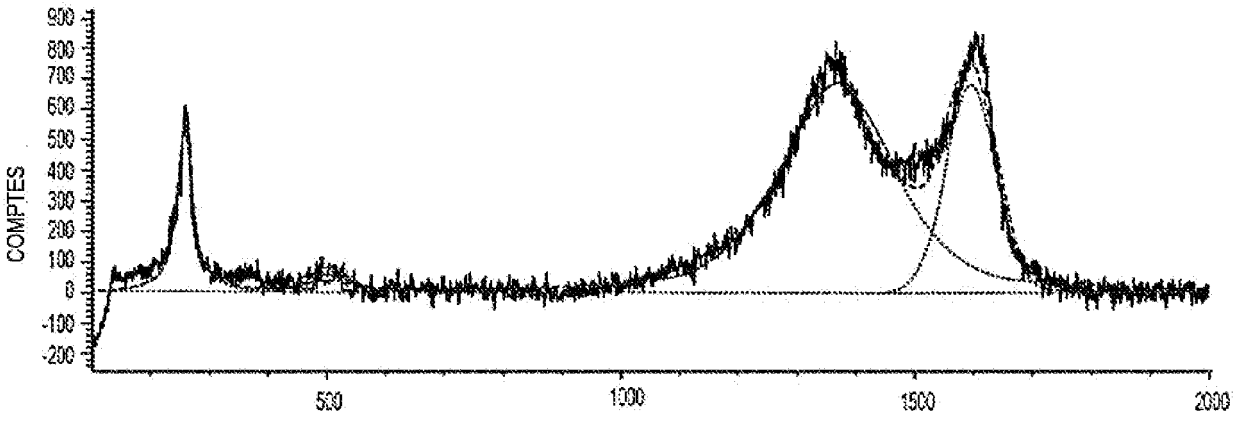
[Fig. 11D]

CONSTANTES DE VITESSE POUR SELENIUM IMMOBILISE (228-10 ET 155-82-2) ET SELENIUM NON IMMOBILISE (SUPER P).




[Fig. 12]

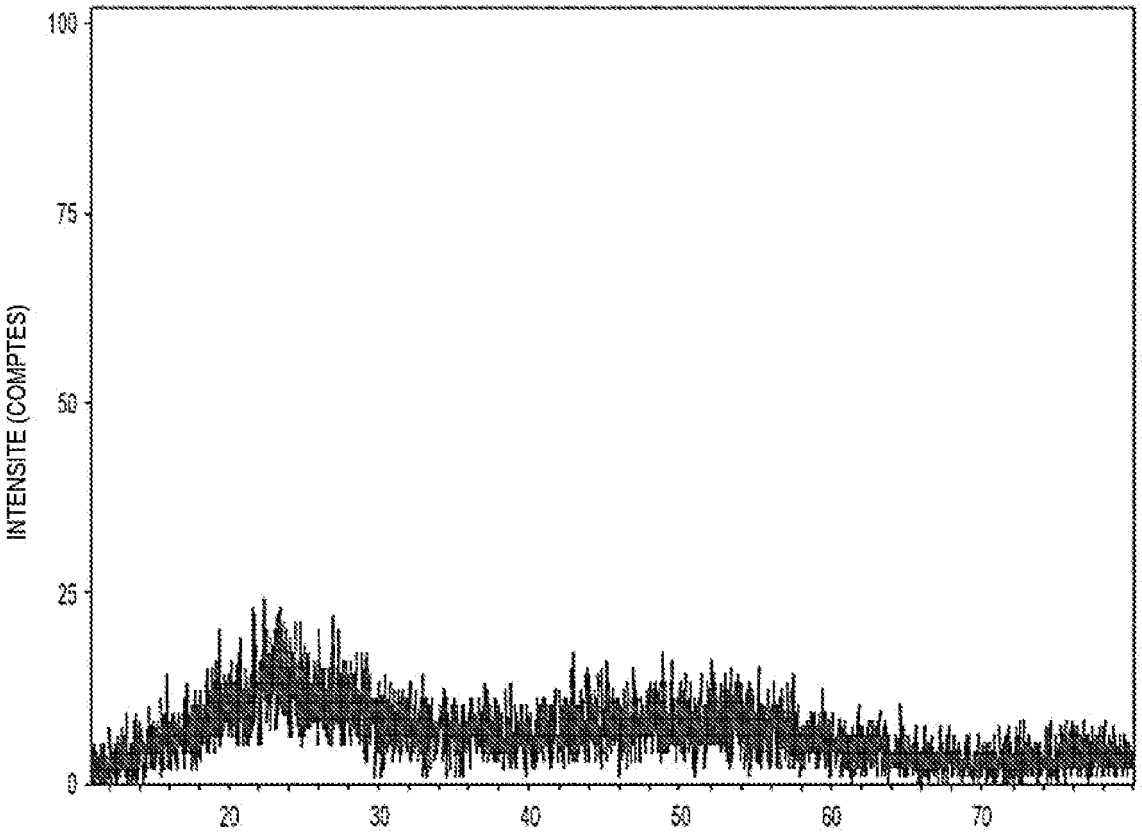
SPECTRE RAMAN DU SELENIUM IMMOBILISE (PREPARE PAR LE PROCEDE DE L'EXEMPLE 10)




| COURBE | CENTRE | LARG.I | HAUT.T | % GAUSSIEN | TYPE | SURFACE |
|---|---|---|---|---|---|---|
| INITIALISE A PARTIR | 1368.38 | 231.355 | 686.804 | 56.4001 | MIXTE | 204216 |
| COURBE 2 | 257.233 | 30.8564 | 534.172 | 0 | MIXTE | 25890.8 |
| COURBE 4 | 1596 | 98.6771 | 681.932 | 98.904 | MIXTE | 72002.6 |
| COURBE | 500 | 68.2805 | 59.0562 | 13.6966 | MIXTE | 6054.41 |

[Fig. 13]

DIAGRAMMES DE DIFFRACTION DES RAYONS X POUR SELENIUM IMMOBILISE (PREPARE PAR LE PROCEDE DE L'EXEMPLE 10).



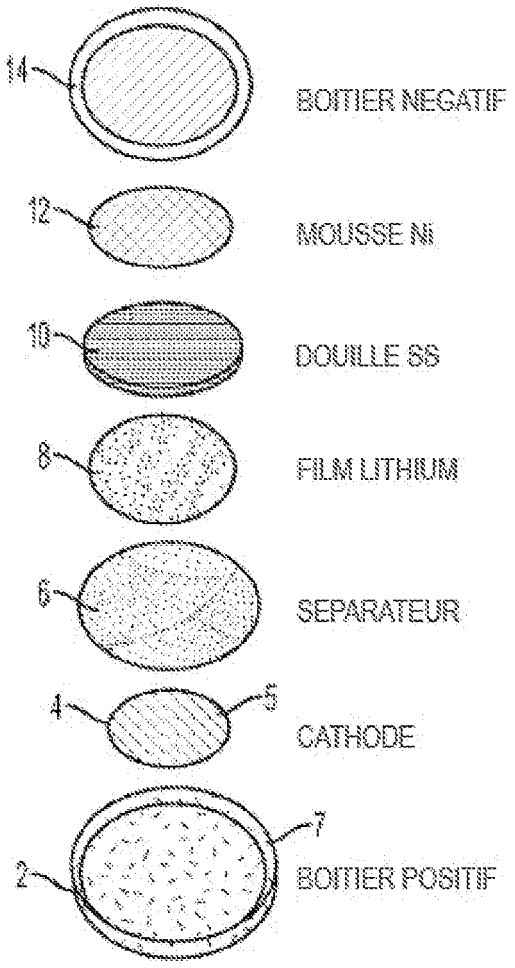
[Fig. 14]

IMAGE MEB DU SELENIUM IMMOBILISE (PREPARE PAR LE PROCEDE DE L'EXEMPLE 10)



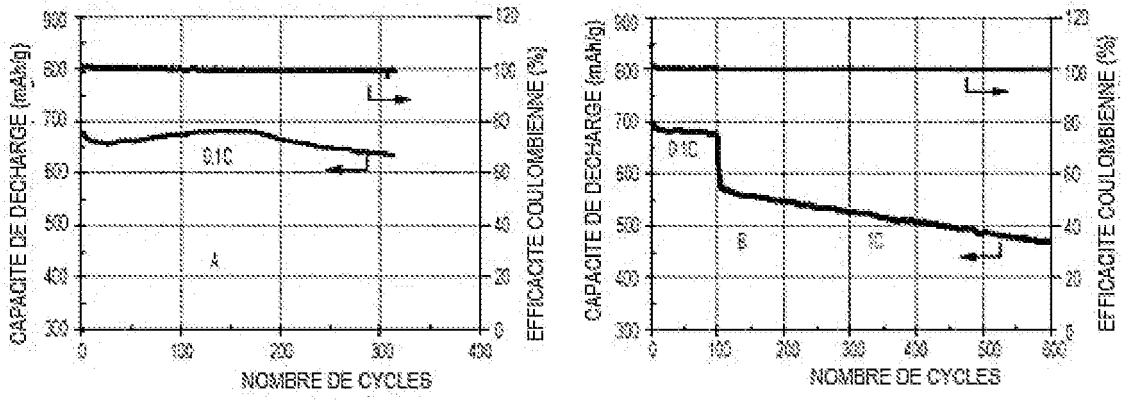
[Fig. 15]

DIAGRAMME D'ASSEMBLAGE D'UNE PILE BOUTON AU Li-Se



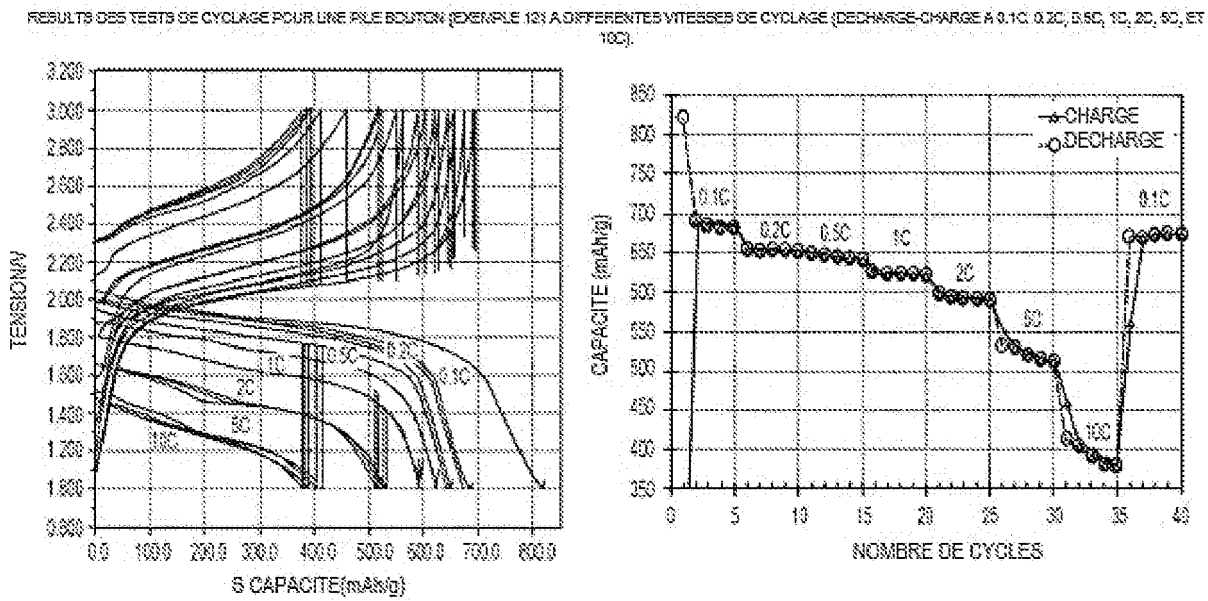

[Fig. 16]

RESULTATS DES TESTS DE CYCLAGE POUR UNE PILE BOUTON AU LITHIUM-SELENIUM (01C A) ET D'UNE AUTRE PILE BOUTON (0.1C PUIS 1C, B) PREPAREES PAR LE PROCEDE DE L'EXEMPLE 12.



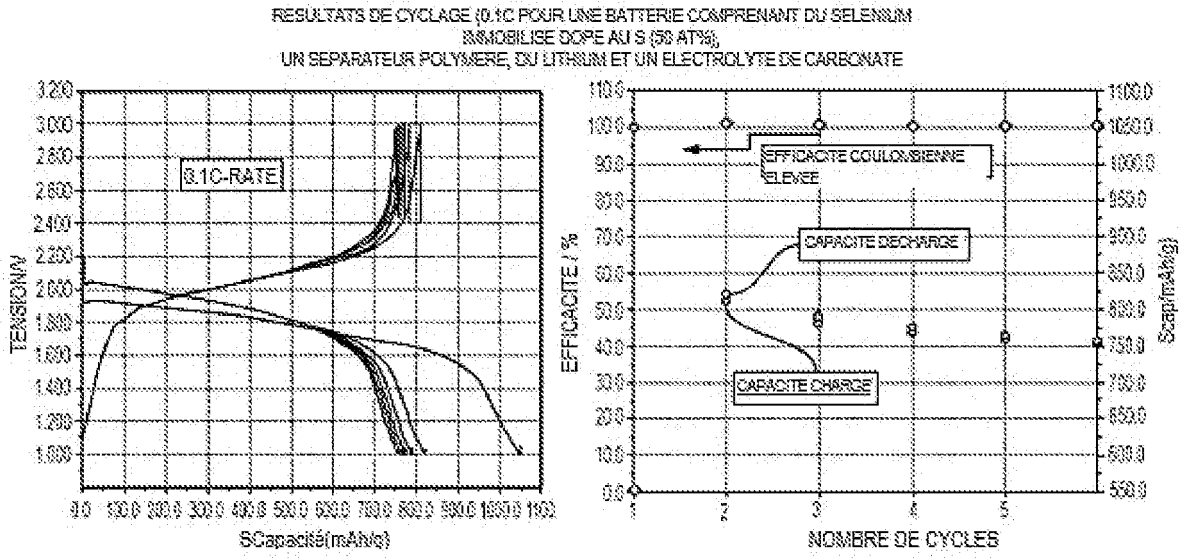

- EXCELLENTE STABILITE AU CYCLAGE A 01C: RETENTION DE CAPACITE APRES 313 CYCLES DE 93,4 % DE LA CAPACITE DE 2e CYCLE. REPRESENTE SUR LA FIGURE 16A
- EXCELLENTE STABILITE AU CYCLAGE A 1C. CAPACITE AU 609e CYCLE DE 462,5 mAh/g SOIT 88,3 % DE LA CAPACITE AU 105e CYCLE A 1C. REPRESENTE SUR LA FIGURE 16B
- EFFICACITE COULOMBIENNE RESTE A 100 % CE QUI SUGGERE QUE LES BATTERIES N'ONT AUCUN EFFET DE NAVETTE

[Fig. 17]



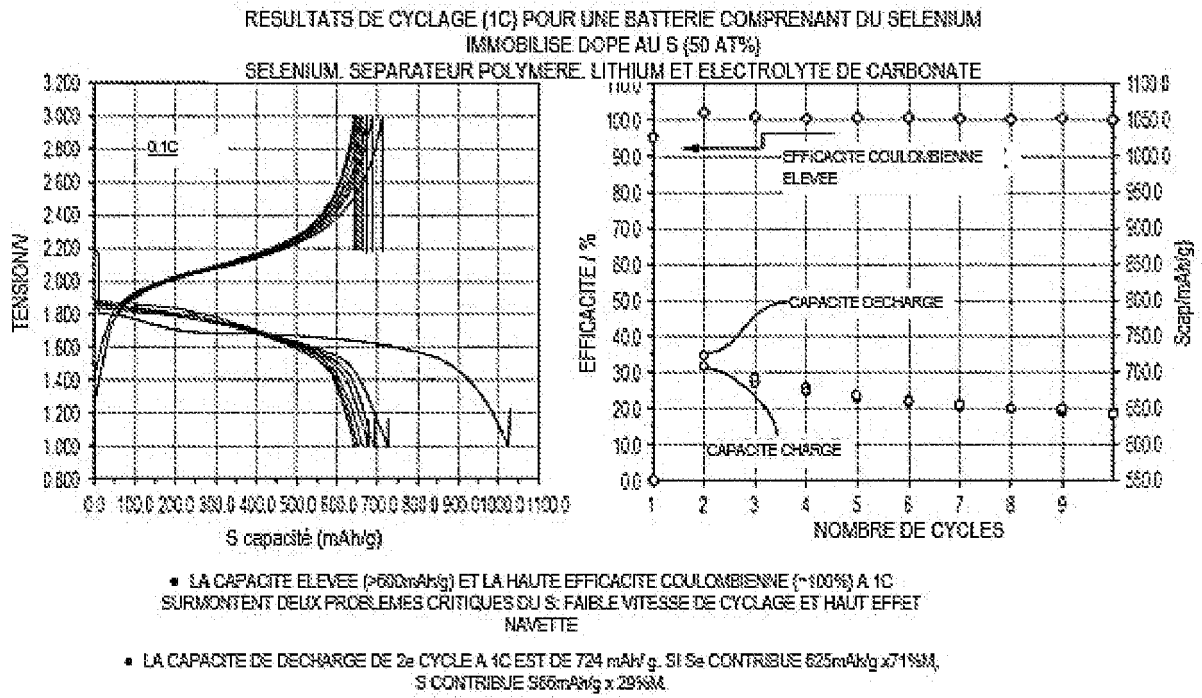

- CAPACITE DE CHARGE RAPIDE: CHARGE A 10C PENDANT 3,3 min POUR ATTEINDRE 56 % DE LA CAPACITE TOTALE.
- CAPACITE NOMINALE REMARQUABLE: CAPACITE DE DECHARGE DE 380 mAh/g A 1 D C E , 56 % A 0.10),
- CAPACITE DE DECHARGE A 0. 10 APRES TEST A 10C SUPERIEURE A 670 mAh/g ET RECUPERATION >88 % DE LA CAPACITE TOTALE.

[Fig. 18]

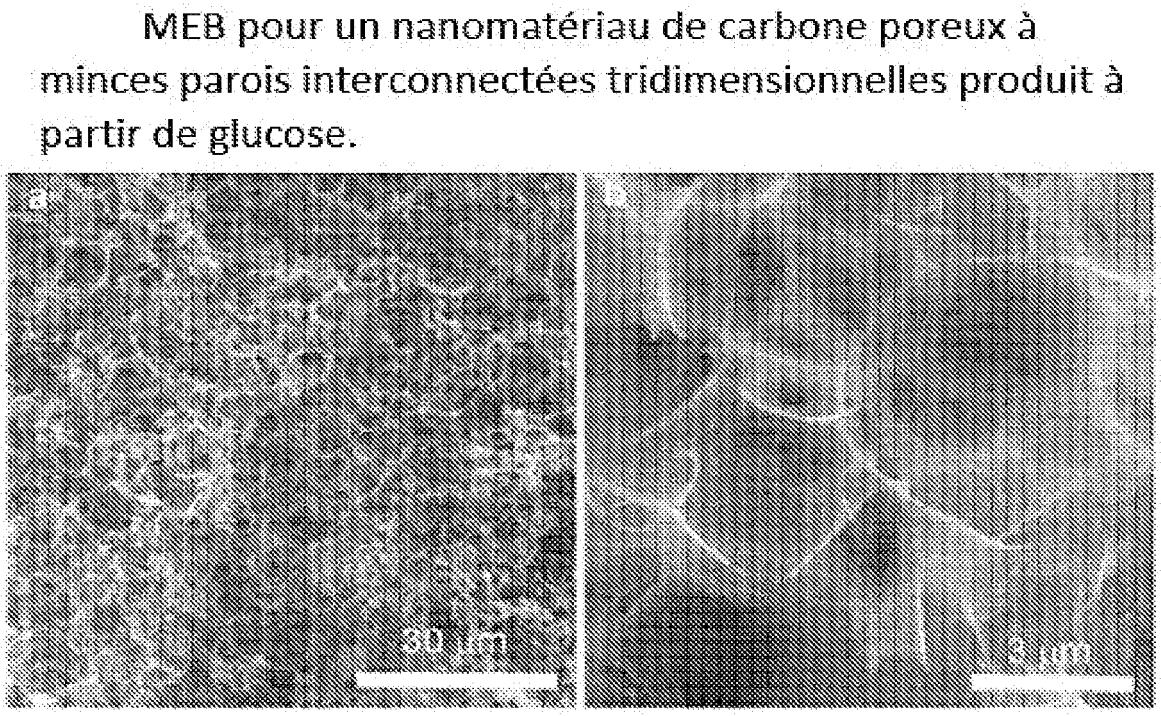



- EFFICACITE COULOMBIENNE RESTE A ~100%EFFET NAVETTE DEPUIS S A ETE INHIBE
- LA CAPACITE DE DECHARGE DE 2e CYCLE DE 821 mAh/g, SI Se CONTRIBUE 675/mAh/g x 71%M, S CONTRIBUE 1178 mAh/g x 29%M.

[Fig. 19]

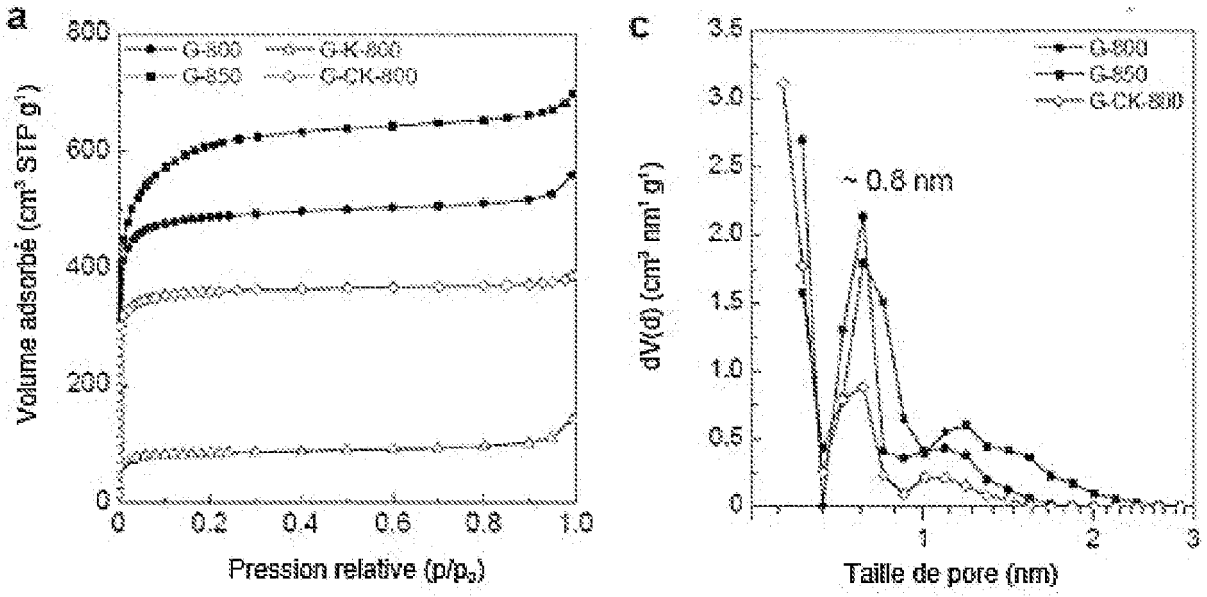

RESULTATS DE CYCLAGE (1C) POUR UNE BATTERIE COMPRENANT DU SELENIUM IMMOBILISE DOPE AU S (50 AT%)
SELENIUM, SEPARATEUR POLYMERE, LITHIUM ET ELECTROLYTE DE CARBONATE
0.1C
TENSION/V
S capacité (mAh/g)
EFFICACITE COULOMBIENNE ELEVEE
CAPACITE DECHARGE
CAPACITE CHARGE
EFFICACITE / %
Scap(mAh/g)
NOMBRE DE CYCLES
• LA CAPACITE ELEVEE (>600mAh/g) ET LA HAUTE EFFICACITE COULOMBIENNE (~100%) A 1C SURMONTENT DEUX PROBLEMES CRITIQUES DU S: FAIBLE VITESSE DE CYCLAGE ET HAUT EFFET NAVETTE
• LA CAPACITE DE DECHARGE DE 2e CYCLE A 1C EST DE 724 mAh/g. SI Se CONTRIBUE 625mAh/g x71%M, S CONTRIBUE 566mAh/g x 29%M.

[Fig. 20]


MEB pour un nanomatériau de carbone poreux à minces parois interconnectées tridimensionnelles produit à partir de glucose.
a
30 µm
b
5 µm

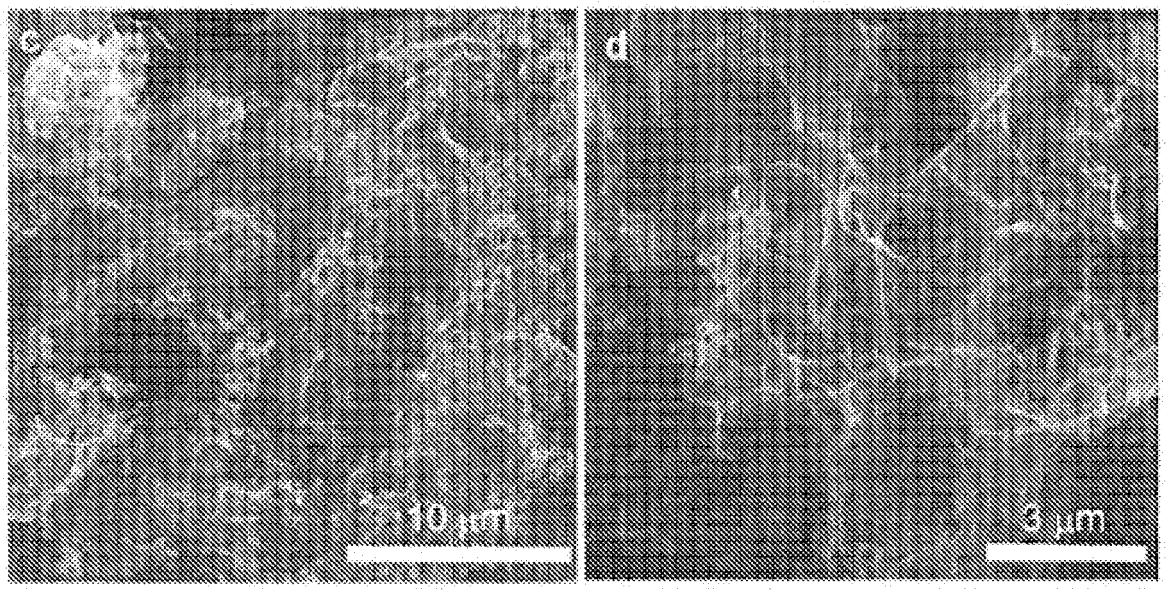
[Fig. 21]

MEB $N_2$ isothermes (a) et Distributions de taille de pores (c) pour nanomatériaux de carbone poreux à minces parois interconnectées tridimensionnelles produit à partir de glucose.




[Fig. 22]

MEB pour un nanomatériau de carbone poreux à minces parois interconnectées tridimensionnelles produit à partir de moutures de soja.



[Fig. 23]

MEB $N_2$ isothermes (b) et Distributions de taille de pores (d) pour nanomatériaux de carbone poreux à minces parois interconnectées tridimensionnelles produit à partir de moutures de soja.

