

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
—
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
—
COURBEVOIE
—

①1 N° de publication :

3 118 317

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

②1 N° d'enregistrement national :

20 13894

⑤1 Int Cl⁸ : **H 01 M 4/13** (2020.12), H 01 M 4/36, H 01 M 4/139,
H 01 M 10/052

①2

BREVET D'INVENTION

B1

⑤4 COMPOSITE CARBONE SOUFRE POUR BATTERIE LITHIUM SOUFRE TOUT SOLIDE.

②2 Date de dépôt : 22.12.20.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public
de la demande : 24.06.22 Bulletin 22/25.

④5 Date de la mise à disposition du public du
brevet d'invention : 01.03.24 Bulletin 24/09.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche :

Se reporter à la fin du présent fascicule

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

○ Demande(s) d'extension :

⑦1 Demandeur(s) : SAFT Société par actions simplifiée
à associé unique — FR.

⑦2 Inventeur(s) : FISCHER Florent, JORDY Christian et
HEZEQUE Thierry.

⑦3 Titulaire(s) : SAFT Société par actions simplifiée à
associé unique.

⑦4 Mandataire(s) : Lavoix.

FR 3 118 317 - B1



Description

Titre de l'invention : COMPOSITE CARBONE SOUFRE POUR BATTERIE LITHIUM SOUFRE TOUT SOLIDE

- [0001] La présente invention concerne le domaine du stockage de l'énergie, et plus précisément les accumulateurs, notamment de type lithium soufre (Li-S).
- [0002] Dans un accumulateur Li-S, l'anode est composée de lithium et la cathode de soufre. Les batteries Li-S représentent une voie prometteuse pour le futur, en raison de leur capacité spécifique théorique élevée (1675 mAh g⁻¹) et des hautes densités d'énergie (2600 Wh kg⁻¹).
- [0003] Les éléments électrochimiques lithium/soufre (Li/S) comprenant un électrolyte liquide sont connus de l'état de la technique. Ils comprennent typiquement au moins une électrode positive (cathode) de soufre élémentaire, un électrolyte liquide organique et au moins une électrode négative (anode) en lithium métal ou en alliage métallique de lithium. La cathode est généralement composite, c'est-à-dire qu'elle est préparée à partir de soufre élémentaire et d'additifs non électrochimiquement actifs. Comme additifs non électrochimiquement actifs, on peut citer un conducteur électronique, tel que le carbone, permettant d'améliorer la conductivité électronique de la cathode car le soufre est un isolant électronique. On peut aussi citer un ou plusieurs liants polymériques permettant d'assurer la cohésion entre les différents matériaux de la cathode. En raison de la faible masse atomique du lithium et de la masse modérée du soufre, la densité d'énergie massique théorique des éléments Li/S est plus de 2 fois supérieure à celles des éléments Li-ion. De plus, en raison du faible coût du soufre, ils constituent donc une alternative prometteuse aux éléments lithium-ion, notamment pour les applications spatiales et aéronautiques.
- [0004] Partant d'une cathode de soufre élémentaire et d'une anode de lithium métal ou d'un alliage de lithium, l'élément électrochimique se trouve initialement à l'état chargé. En décharge, le soufre élémentaire de la cathode se réduit en sulfure de lithium Li₂S et le lithium métallique ou l'alliage métallique de lithium s'oxyde à l'anode. Les réactions suivantes ont lieu aux électrodes :
- [0005] Cathode : $S_8 + 16 e^- \rightarrow 8 S^{2-}$
- [0006] Anode : $Li \rightarrow Li^+ + e^-$
- [0007] La réaction globale de décharge de l'élément est : $16 Li + S_8 \rightarrow 8 Li_2S$
- [0008] A la différence d'un élément électrochimique lithium-ion, un élément électrochimique lithium/soufre comprend typiquement un électrolyte dont le solvant est à base d'éthers. Les éthers, tels que le 1,3-dioxolane ou le tétrahydrofurane sont utilisés depuis plusieurs décennies et permettent une solubilisation importante des polysulfures

de lithium. Les solvants organiques de type glyme de formule générale $H-[O-CH_2-CH_2]_n-OH$, tels que le 1,2-diméthoxyéthane (DME), sont aussi fréquemment utilisés comme solvant de l'électrolyte.

- [0009] Au cours de la réduction du soufre qui se produit lors de la décharge de l'élément, les molécules cycliques de soufre (sous forme d'octasoufre S_8) sont réduites et forment des chaînes linéaires de polysulfures de lithium, de formule générale Li_2S_n , n allant généralement de 2 à 8. Les premiers composés formés au cours de la décharge de l'élément sont les polysulfures de lithium à chaînes longues, tels que Li_2S_8 ou Li_2S_6 . Les polysulfures de lithium à chaînes longues sont susceptibles de migrer à travers l'électrolyte et d'atteindre l'anode de lithium où elles seront réduites en polysulfures à chaînes courtes au cours de la charge qui suit la décharge de l'élément. Les polysulfures à chaînes courtes retournent vers la cathode où ils sont de nouveaux réoxydés en polysulfures à chaînes longues, et ainsi de suite. Ce mécanisme de navette (« shuttle ») des polysulfures entre l'anode et la cathode est la cause d'un faible rendement coulombique de l'élément, c'est-à-dire un faible ratio entre la capacité déchargée par l'élément et la capacité chargée dans l'élément au cours de la charge ayant précédé la décharge. De plus, il entraîne une forte autodécharge, ainsi qu'une dégradation de la durée de vie de l'élément en cyclage.
- [0010] Par ailleurs, l'électrolyte liquide d'un élément électrochimique Li/S peut, en cas d'emballement thermique de l'élément, réagir de façon exothermique avec les matières actives des électrodes négative et positive et dans certains cas, les éléments peuvent prendre feu, ce qui constitue un risque pour la sécurité de l'utilisateur.
- [0011] Le remplacement d'un électrolyte liquide par un électrolyte solide offre une solution au risque d'emballement thermique. En utilisant un électrolyte solide, on supprime la réaction exothermique entre les matières actives et l'électrolyte, ce qui améliore considérablement la sécurité pour l'utilisateur. De plus, on empêche la fuite d'électrolyte liquide hors du conteneur de l'élément en cas d'ouverture du conteneur, lorsque l'élément est placé dans des conditions extrêmes (choc porté à l'élément, surpression dans le conteneur causée par une augmentation de chaleur, etc.). Enfin, le remplacement d'un électrolyte liquide par un électrolyte solide offre une solution au problème du mouvement de navettes des polysulfures de lithium dans l'électrolyte liquide. La nature solide de l'électrolyte empêche en effet le mouvement de navettes des polysulfures de lithium.
- [0012] Les batteries tout solide Li-S sont généralement constituées :
- [0013] d'une électrode positive à base de carbone, de soufre solide et d'un électrolyte solide,
- [0014] d'une électrode négative à base de lithium métal et/ou d'alliage de lithium,
- [0015] d'une couche d'électrolyte solide en tant que séparateur, assurant l'isolation électronique entre les deux électrodes et permettant le transport ionique.

- [0016] Les électrodes positives font également l'objet de recherche pour améliorer les performances des batteries Li-S. En effet, le soufre est un isolant électrique et présente une faible conductivité des ions lithium.
- [0017] EP 3 059 788 propose ainsi un matériau d'électrode à base de soufre, phosphore, d'un matériau conducteur ionique et d'un matériau conducteur. Le matériau actif est un mélange de soufre et d'un composé à base de phosphore avec un composé de carbone. Néanmoins, la capacité massique de la cathode obtenue reste inférieure à 500 mAh/g, ce qui ne permet pas d'obtenir une énergie massique suffisante dans un élément.
- [0018] CN 106784690 décrit un matériau comprenant un composite carbone-soufre, de l'électrolyte et un matériau conducteur à base de carbone et d'un électrolyte solide sulfure de type $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS). Le composite est préparé en voie humide. Les performances électriques sont obtenues uniquement à 60°C et sont fortement dégradées lors de l'augmentation du régime lors des tests électriques. De plus, l'électrolyte sulfure de type LGPS ne permet pas une utilisation industrielle en raison de la présence de germanium.
- [0019] Il reste donc désirable de mettre à disposition un matériau d'électrode positive permettant d'améliorer les performances des batteries Li-S tout solide.
- [0020] Il a ainsi été découvert un matériau composite à base de carbone et soufre permettant d'augmenter la conversion du soufre dans les cellules Li-S tout solide.
- [0021] Ainsi, selon un premier objet, la présente demande concerne un matériau composite carbone/soufre comprenant des nanotubes de carbone (CNT) et/ou des nanofibres de carbone (CNF) et du soufre élémentaire, caractérisé en ce que le spectre de diffraction des rayons X dudit composite réalisé en utilisant la raie $\text{K}\alpha$ du cuivre est tel que le rapport
- [0022] $\alpha = [I(2\theta=25.6^\circ) - I(2\theta=60^\circ)] / [I(2\theta=23.1^\circ) - I(2\theta=60^\circ)]$ est supérieur à 1
- [0023] Où I désigne l'intensité du pic à la valeur de l'angle 2θ .
- [0024] Le paramètre α illustre notamment le caractère amorphe ou nanocristallin du composite.
- [0025] Typiquement, le soufre du composite est présent sous forme amorphe ou nanocristalline.
- [0026] Selon un mode de réalisation, le matériau composite carbone/soufre comprend des nanotubes de carbone (CNT) et du soufre élémentaire, caractérisé en ce que le soufre élémentaire est sous forme amorphe.
- [0027] Il a ainsi été mis en évidence que la présence combinée de CNT et/ou CNF et de soufre amorphe ou nanocristallin permettait d'améliorer la conductivité électronique et la capacité des cellules Li-S, notamment par rapport aux matériaux composites à base de soufre cristallisé.
- [0028] Le soufre élémentaire se trouve sous forme de corps simple, constitué de son seul

élément chimique.

- [0029] On entend par amorphe, l'état dans lequel les atomes de soufre ne respectent pas d'ordre, par opposition à l'état cristallisé. L'état amorphe peut être mis en évidence par l'absence de pics de diffraction localisés lors de diffraction aux rayons X sur poudre.
- [0030] On entend par nanocristallin le soufre présentant une taille de cristallite inférieure à 100 nm, mesurée par diffraction aux rayons ou par microscope à transmission électronique. Du fait de cette taille, il diffère donc du soufre cristallin.
- [0031] Les nanotubes de carbone sont une forme allotropique du carbone appartenant à la famille des fullerènes. Ils peuvent être composés d'un ou plusieurs feuillets d'atomes de carbone enroulés sur eux-mêmes formant un tube, respectivement désignés SWNT ou SWCNT (pour *Single-Walled (Carbon) Nanotubes*) et MWNT ou MWCNT (pour *Multi-Walled (Carbon) Nanotubes*).
- [0032] L'expression « nanofibre de carbone » ou CNF utilisée ici fait référence à des structures cylindriques composées de feuillets de graphène organisés selon une géométrie précise. Les nanofibres les plus courantes peuvent avoir des arrangements longitudinaux de feuillets enroulés (assez proche de la structure d'un nanotube de carbone multi-parois), des empilements de feuillets perpendiculairement à la direction du fil, ou des empilements de cônes. Ces nanofibres ont typiquement un diamètre de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres.
- [0033] Selon un mode de réalisation, le matériau composite carbone/soufre comprend des nanotubes de carbone (CNT) et du soufre élémentaire, caractérisé en ce que le soufre élémentaire est sous forme amorphe.
- [0034] Selon un mode de réalisation, le composite selon l'invention peut en outre comprendre des éléments conducteurs pour améliorer la performance en charge et en décharge. Les agents conducteurs peuvent être généralement choisis parmi le graphite, le noir de carbone, le noir d'acétylène, la suie, le graphène, ou un mélange de ceux-ci.
- [0035] Les éléments conducteurs carbonés sont répartis dans l'ensemble du matériau composite.
- [0036] Typiquement, les agents conducteurs sont à base de noir de carbone, et/ou du charbon actif.
- [0037] Le noir de carbone est une forme amorphe du carbone élémentaire, disponible par exemple sous forme de noir d'acétylène, par exemple le Ketjen black. Le charbon actif est aussi dénommé charbon activé et est constitué essentiellement de matière carbonée à structure microporeuse, ayant subi un traitement consistant à augmenter le pouvoir adsorbant.
- [0038] Selon un mode de réalisation, les composites selon l'invention comprennent au moins 48 % en poids de CNT et/ou CNF par rapport à la teneur totale en carbone dans le composite.

- [0039] La teneur totale en carbone dans le composite s'entend donc comme étant la somme des teneurs en CNT et/ou CNF et des teneurs en éléments conducteurs additionnels éventuel(s).
- [0040] Typiquement, le composite selon l'invention comprend :
- 40 à 90%, notamment de 50 à 70% en poids de soufre; et
 - 10 à 60%, notamment de 30 à 50% en poids de teneur totale en carbone
- [0041] par rapport au poids total du composite.
- [0042] La nature amorphe du soufre dans le composite peut être assurée par le traitement thermique préalable du mélange soufre/carbone.
- [0043] Ainsi, selon un autre de ses objets, la présente demande concerne également le procédé de préparation d'un composite carbone/soufre comprenant les étapes de:
- [0044] - mélange de soufre élémentaire cristallin, de nanotubes et/ou nanofibres de carbone et éventuellement de noir de carbone et/ou charbon actif ;
- [0045] - broyage dudit mélange,
- [0046] - traitement thermique dudit mélange broyé à température comprise entre 130°C et 170°C sous vide pendant une durée comprise entre 10 minutes et 60 minutes.
- [0047] L'étape de broyage peut être réalisée par broyage mécanique au moyen d'un broyeur planétaire de type FRITSCH Pulverisette® P7. Le broyage est effectué pendant une durée suffisante, typiquement comprise entre 2h et 10h à 370 rpm, permettant d'obtenir une réduction de la taille des particules de la poudre et un contact intime entre les particules de soufre et de carbone,
- [0048] L'étape de traitement thermique peut être typiquement réalisée à une température comprise entre 120 et 160°C.
- [0049] Selon un mode de réalisation, une seconde étape de traitement thermique peut être conduite à la suite du traitement thermique mentionnée ci-dessus, à température plus élevée, avantageusement à température comprise entre 200 et 300°C.
- [0050] Les traitements thermiques sont avantageusement conduits sous vide ou sous atmosphère de gaz inerte, pendant une durée suffisante pour assurer l'amorphisation du soufre. Généralement, chaque étape de traitement thermique peut être conduite pendant une durée comprise entre 10 minutes et 60 minutes.
- [0051] Si un second traitement thermique est effectué, ce second traitement peut être conduit directement, sans porter intermédiairement à température ambiante le composite obtenu à la suite du premier traitement thermique.
- [0052] Selon un autre objet, la présente demande concerne également un matériau d'électrode comprenant le composite selon l'invention.
- [0053] Typiquement, l'électrode positive selon l'invention comprend :
- Un collecteur de courant;
 - Une couche déposée sur ledit collecteur, ladite couche comprenant :

- Le composite carbone/soufre selon l'invention;
- Un électrolyte solide inorganique de type sulfure; et
- Un liant.

[0054] Le collecteur de courant est de préférence un support conducteur bidimensionnel tel qu'un feuillard plein ou perforé, à base de métal, par exemple en nickel, en acier, en acier inoxydable ou en aluminium, de préférence aluminium.

[0055] Le feuillet d'aluminium est avantageusement revêtu d'une couche de carbone.

[0056] Le liant présent a pour fonction de renforcer la cohésion entre les particules de matériaux actifs ainsi que d'améliorer l'adhérence du mélange selon l'invention au collecteur de courant. Le liant peut contenir un ou plusieurs des éléments suivants : polyfluorure de vinylidène (PVDF) et ses copolymères, polytétrafluoroéthylène (PTFE) et ses copolymères, polyacrylonitrile (PAN), poly(méthyl)- ou (butyl)méthacrylate, polychlorure de vinyle (PVC), poly(vinyl formale), polyester, polyétheramides séquencés, polymères d'acide acrylique, acide méthacrylique, acrylamide, acide itaconique, acide sulfonique, élastomère et les composés cellulosiques. Le ou les élastomères pouvant être utilisés comme liant peuvent être choisis parmi le styrène-butadiène (SBR), le butadiène-acrylonitrile (NBR), le butadiène-acrylonitrile hydrogéné (HNBR), et un mélange de plusieurs de ceux-ci.

[0057] L'électrolyte solide peut être de tout type connu. Il est notamment choisi parmi les électrolytes soufrés, les électrolytes de type oxyde, les électrolytes polymères, les électrolytes hybrides polymère/céramique et l'un quelconque de leurs mélanges.

[0058] De préférence, l'électrolyte solide est choisi parmi les électrolytes soufrés et les polymères.

[0059] Plus préférentiellement, l'électrolyte solide est choisi parmi les électrolytes soufrés, c'est-à-dire comprenant du soufre, plus préférentiellement parmi les électrolytes sulfures, seuls ou en mélange avec d'autres constituants, tels que des polymères ou gels. On peut ainsi citer les sulfures partiellement ou complètement cristallisés ainsi que les amorphes. Des exemples de ces matériaux peuvent être sélectionnés parmi les sulfures de composition $A Li_2S - B P_2S_5$ (avec $0 < A < 1, 0 < B < 1$ et $A + B = 1$) et leurs dérivés (par exemple avec dopage LiI, LiBr, LiCl, ...); les sulfures de structure argyrodite; ou type LGPS ($Li_{10}GeP_2S_{12}$), et ses dérivés. Les sulfures formant la couche électrolytique se différencient des composés sulfures formant la couche de revêtement en ce qu'ils présentent une conductivité ionique supérieure à $10^{-3} S \cdot m^{-1}$ et électronique comprise entre 10^{-8} et $10^{-10} S \cdot m^{-1}$. Les matériaux électrolytiques pourront également comprendre des oxysulfures, des oxydes (grenat, phosphate, anti-perovskite, ...), des hydrures, des polymères, des gels ou des liquides ioniques conducteurs des ions lithium.

[0060] Des exemples de compositions électrolytiques sulfures sont décrits notamment dans

Park, K. H., Bai, Q., Kim, D. H., Oh, D. Y., Zhu, Y., Mo, Y., & Jung, Y. S. (2018). Design Strategies, Practical Considerations, and New Solution Processes of Sulfide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *Advanced Energy Materials*, 1800035.

- [0061] Selon un mode de réalisation, l'électrolyte solide de type sulfure est choisi dans le groupe consistant en $\text{Li}_{1,5}\text{PS}_{3,3}$, $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiCl}/\text{LiBr}/\text{LiI}$, et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (argyrodite).
- [0062] Selon un mode de réalisation, la couche de matériau actif de l'électrode positive comprend typiquement:
- De 50 à 90% en poids dudit composite;
 - De 10 à 40% en poids de l'électrolyte solide sulfure; et
 - De 0,1 % à 15% en poids de liant;
- [0063] Par rapport au poids total de ladite couche.
- [0064] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une électrode telle que définie ci-dessus, ce procédé comprenant le dépôt de la couche de matériau actif sur le collecteur de courant.
- [0065] Le dépôt de la couche de matériau actif sur le collecteur peut être effectué selon toute méthode connue de l'homme du métier.
- [0066] De préférence, le dépôt de la couche de revêtement est réalisé par enduction d'une encre préparée à partir du matériau actif et d'un liquide ayant la propriété de dissoudre le liant. L'enduction est suivie d'un séchage puis d'un calandrage permettant de contrôler la porosité de l'électrode.
- [0067] L'invention a également pour objet un élément électrochimique Li-S de type tout solide comprenant :
- Une électrode positive selon l'invention;
 - Une électrode négative à base de lithium métal ou alliage de lithium;
 - Une couche d'électrolyte solide de type sulfure séparant les deux électrodes.
- [0068] On entend par « élément électrochimique » une cellule électrochimique élémentaire constituée de l'assemblage électrode positive/électrolyte/électrode négative, permettant d'emmagasiner l'énergie électrique fournie par une réaction chimique et de la restituer sous forme de courant.
- [0069] Selon un mode de réalisation l'électrolyte solide de type sulfure de la couche de séparation est identique ou différent de l'électrolyte solide de type sulfure présent dans l'électrode positive.
- [0070] Un élément selon l'invention peut être préparé selon la procédure suivante :
- [0071] a) préparation d'une pastille de poudre de l'électrolyte solide de la couche de séparation (identique ou différent de l'électrolyte solide présent dans la composition de matière active cathodique), par exemple par compression, typiquement à plus de 200 MPa ;
- [0072] b) mise en contact de cette pastille avec de la poudre de matière active cathodique

comprenant le composite carbone-soufre selon l'invention et l'électrolyte solide et ajout d'un collecteur de courant, tel qu'un feuillet d'aluminium avec un revêtement carbone, au contact de la matière active cathodique ;

[0073] c) compression de l'ensemble, typiquement à plus de 200 MPa,

[0074] d) mise en contact d'une surface libre de la pastille de l'étape a) avec une anode en lithium métal ou en alliage à base de lithium (lithium indium par exemple),

[0075] e) compression de l'ensemble, typiquement à plus de 10 MPa.

[0076] Selon un autre objet, l'invention concerne également un module électrochimique comprenant l'empilement d'au moins deux éléments selon l'invention, chaque élément étant connecté électriquement avec un ou plusieurs autre(s) élément(s), notamment via leurs collecteurs de courant.

[0077] Selon un autre objet, la présente invention concerne également une batterie comprenant un ou plusieurs modules selon l'invention.

[0078] On entend par « batterie », l'assemblage de plusieurs modules.

[0079] Lesdits assemblages peuvent être en série et/ou parallèle.

Figure

[0080] [Fig.1] La [Fig.1] est une représentation schématique d'un élément électrochimique selon l'invention.

[0081] [Fig.2] La [Fig.2] illustre l'impact de CNT et du traitement thermique des composites selon l'invention sur les propriétés électrochimiques ((A) : tension et (B) : capacité en décharge), selon les réalisations 1-3 décrites dans les exemples.

[0082] [Fig.3] La [Fig.3] représente le spectre de diffraction aux rayons X (DRX) du soufre cristallin (1), d'un mélange soufre/CNT (2), d'un composite CNT/S cristallin et noir de carbone après broyage mécanique (3), et d'un composite selon l'invention ayant subi un broyage mécanique et un traitement thermique (CNT/S amorphe, noir de carbone).

[0083] A la [Fig.1], est représenté de façon schématique un élément électrochimique constitué :

- D'une électrode positive (A) selon l'invention;
- D'une électrode négative (C) ; et
- D'une couche d'électrolyte solide (B) entre les électrodes (A) et (B), à titre de séparateur.

[0084] L'électrode (A) comprend un collecteur de courant (5) et une couche (4) comprenant le matériau composite selon l'invention et des particules d'électrolyte solide.

[0085] Typiquement, le collecteur (5) peut être un feuillet d'aluminium.

[0086] L'électrode négative (C) comprend un collecteur de courant (1) et de lithium métal ou d'un alliage de lithium (2).

[0087] Le collecteur de courant peut par exemple être un feuillet de cuivre.

[0088] Bien que cela ne soit pas représenté sur la [Fig.1], il est entendu que les collecteurs 1

et 5 sont connectés électriquement par un circuit extérieur.

[0089] Des exemples de réalisation supplémentaires sont décrits dans les exemples qui suivent, à titre illustratif et non limitatif de la présente invention.

Exemples

Synthèse du composite carbone/soufre

[0090] Trois types de composite carbone/soufre ont été préparés :

[0091] Matériau cathode 1 : soufre élémentaire / noir de carbone (Ketjen Black, KB) / électrolyte sulfure solide, préparé par deux broyages et un traitement thermique.

[0092] Matériau cathode 2 : soufre élémentaire / CNT / noir de carbone (Ketjen Black, KB) / électrolyte sulfure solide, préparé par deux broyages et un traitement thermique (voir ci-après)

[0093] Matériau cathode 3 : soufre élémentaire / noir de carbone (Ketjen Black, KB) / électrolyte sulfure solide, préparé uniquement par un broyage mécanique.

[0094] Le matériau de cathode 2 correspond au composite carbone soufre selon l'invention.

[0095] L'électrolyte sulfure utilisé est de type $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiCl}/\text{LiBr}/\text{LiI}$.

[0096] Le matériau actif d'électrode négative est constitué d'un alliage Lithium/Indium (préparé par pressage d'un feuillet de lithium et d'un feuillet d'indium).

[0097] L'électrode positive (cathode) est constituée d'un feuillet d'aluminium recouvert de carbone, sur lequel sont appliquées l'un des mélanges tests 1-3 ci-après :

[0098] [Tableaux 1]

Matériau % en poids de cathode	Matériau cathode 1, Ex 1	Matériau cathode 2, Ex2	Matériau cathode 3, Ex3
Soufre*	26%	29	29
CNT**	-	15.5	15.5
Ketjen black***	24%	15.5	15.5
Electrolyte sulfure solide****	50	40	40
Traitement	Broyages mécaniques et traitement thermique (155°C et 250°C)	Broyages mécaniques et traitement thermique (155°C et 250°C)	Broyage mécanique

[0099] * Soufre solide élémentaire disponible auprès de la société Sigma-Aldrich, sous la référence 215198

[0100] ** CNT Graphistrength C100 commercial de la société Arkema

[0101] ***Ketjen Black ECP600J

[0102] **** $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiCl}/\text{LiBr}/\text{LiI}$

- [0103] La préparation des composites carbone - soufre de la cathode 1 et 2 est réalisée par broyage mécanique du ou des carbones avec le soufre au moyen d'un broyeur planétaire de type FRITSCH Pulverisette® P7. Il est effectué pendant une durée de 4h à 370 rpm, permettant d'obtenir un contact intime entre les particules de soufre et de carbone.
- [0104] L'étape de traitement thermique des composites 1 et 2 est réalisée en deux phases successives. Une première étape effectuée à 155°C sous vide pendant 30 minutes, suivi d'une seconde étape réalisée à 250°C sous argon pendant 15 minutes.
- [0105] Caractérisation :
- [0106] A l'issue du traitement thermique, les poudres obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X, tel qu'illustré à la [Fig.3], dans laquelle :
- [0107] Les spectres sont obtenus sur un appareil de type D8 Advance de Bruker avec une source de rayon X en Cuivre $K\alpha_{1,2}$
- [0108] La mesure est réalisée entre des angles 2θ de 10° à 90° pendant une durée d'acquisition d'une heure (1h).
- [0109] La courbe 4 correspond au spectre du composite carbone soufre de l'exemple 2 selon l'invention;
- [0110] La courbe 3 correspond au spectre du composite carbone soufre de l'exemple 3 ,
- [0111] Les courbes 1 et 2 sont données à titre comparatif pour le soufre cristallin, et un composé soufre cristallin/CNT sans traitement thermique, respectivement.
- [0112] Sur le spectre DRX, le pic obtenu a un angle 2θ de 23,1° est caractéristique du soufre solide cristallisé dans sa forme orthorhombique.
- [0113] Afin d'évaluer le caractère amorphe du composite carbone soufre, le rapport d'intensité est calculé entre ce pic caractéristique du soufre solide cristallisé et un pic caractéristique du composite amorphe obtenu à un angle 2θ de 25,6°.
- [0114] Afin de s'affranchir des décalages possibles des lignes de base lors de l'acquisition du spectre DRX qui peuvent perturber la valeur mesurée des intensités de pic, la valeur d'angle à $2\theta = 60^\circ$ est soustraite des 2 valeurs caractéristiques pour le calcul du paramètre α , qui sera le critère du caractère amorphe de notre composite :
- [0115]
$$\alpha = [I(2\theta=25.6^\circ) - I(2\theta=60^\circ)] / [I(2\theta= 23.1^\circ) - I(2\theta=60^\circ)]$$
- [0116] Les intensités correspondantes mesurées sur le spectre des composites carbone – soufre sont reportées dans le Tableau 2 :

[0117] [Tableaux2]

Résultats DRX	Composite Carbone soufre Ex2 (Invention)	Composite Carbone soufre Ex3
Soufre (%m dans le composite)	48 %	48 %
CNT (%m dans le composite)	26 %	26 %
Ketjen Black (%m dans le composite)	26 %	26 %
Intensité (u.a) $I(2\theta=25.6^\circ) - I(2\theta=60^\circ)$	22000	20000
Intensité (u.a) $I(2\theta=23.1^\circ) - I(2\theta=60^\circ)$	15000	67000
$\alpha = I(2\theta=25.6^\circ) - I(2\theta=60^\circ) / I(2\theta=23.1^\circ) - I(2\theta=60^\circ)$	1,46	0,29

[0118] La [Fig.3] met en évidence ainsi la nature amorphe du soufre dans le composite carbone soufre 2 selon l'invention.

[0119] Le paramètre alpha est supérieur à 1 dans le cas des composites carbone soufre obtenus selon l'invention.

[0120] Les matériaux de cathode 1 et 2 sont ensuite obtenus par un nouveau broyage mécanique au moyen d'un broyeur planétaire de type FRITSCH Pulverisette® P7 du composite précédemment préparé avec l'électrolyte solide. Il est réalisé pendant une durée de 4h à 370 rpm, permettant d'obtenir un contact intime entre les particules de composite et de l'électrolyte solide.

[0121] Le matériau de cathode 3, est lui directement obtenu par broyage au moyen d'un broyeur planétaire de type FRITSCH Pulverisette® P7 de tous les composants ensemble (soufre, carbone et électrolyte solide) pendant une durée de 4h à 370 rpm.

2. Propriétés électrochimiques

[0122] Les essais électriques ont été réalisés sur un appareil potentiostat galvanostat de type VMP3 Biologic.

[0123] La Figure 2A représente les courbes de décharges initiales des 3 éléments à un régime de C/50 entre 3V et 1V/Li°.

[0124] Le composite carbone soufre selon l'invention (Ex 2) présente la meilleure capacité et donc la meilleure utilisation de la matière active cathodique lors des tests

électriques.

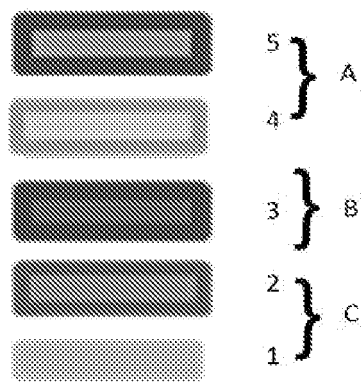
- [0125] L'exemple 1 présente les résultats d'un composite avec la même composition cathodique que l'exemple 2 mais préparé sans le traitement thermique permettant l'amorphisation du soufre.
- [0126] L'exemple 3 présente les résultats d'un composite sans CNT et ayant été préparé avec le même procédé que l'exemple 2.
- [0127] La Figure 2B représente les capacités déchargées des différents éléments à des régimes compris entre $C/50$ et $C/2$.
- [0128] L'exemple 2 selon l'invention conserve une capacité déchargée importante à différents régimes de décharge et supérieures aux valeurs obtenues dans les exemples 1 et 3.

Revendications

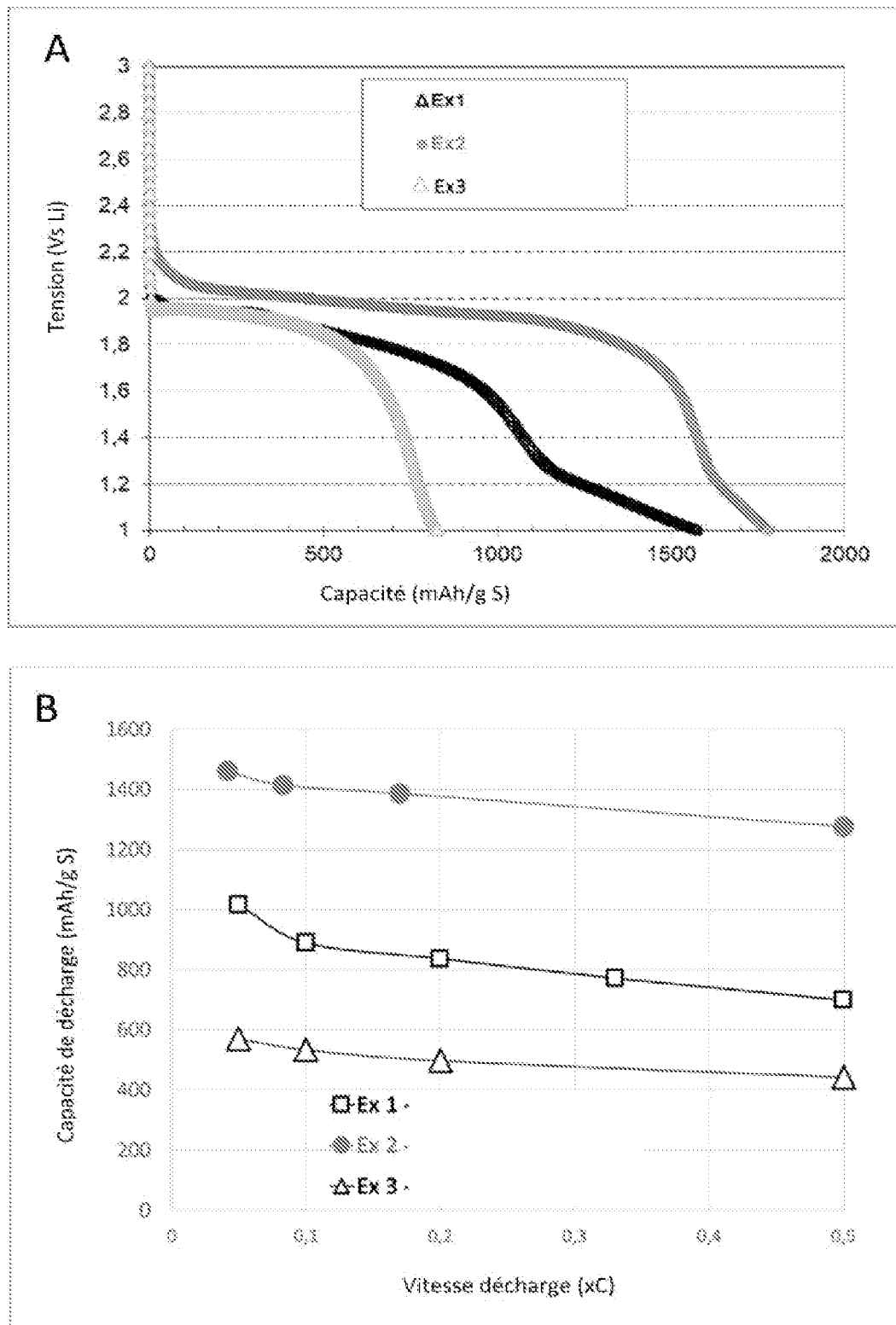
- [Revendication 1] Elément électrochimique Li-S de type tout solide comprenant :
- Une électrode positive comprenant :
 - Un collecteur d'aluminium éventuellement revêtu d'une couche de carbone;
 - Une couche déposée sur ledit collecteur éventuellement revêtu, ladite couche comprenant :
 - un composite carbone/soufre comprenant des nanotubes de carbone (CNT) ou des nanofibres de carbone (CNF) et du soufre élémentaire amorphe ou nanocristallin, caractérisé en ce que le spectre de diffraction des rayons X dudit composite réalisé en utilisant la raie K α du cuivre est tel que le rapport $\alpha = [I(2\theta=25.6^\circ) - I(2\theta=60^\circ)] / [I(2\theta=23.1^\circ) - I(2\theta=60^\circ)]$ est supérieur à 1
 - Où I désigne l'intensité du pic à la valeur de l'angle 2θ ;
 - Un électrolyte solide inorganique de type sulfure; et
 - Un liant;
 - Une électrode négative à base de lithium métal ou alliage de lithium;
 - Une couche d'électrolyte solide de type sulfure séparant les deux électrodes.
- [Revendication 2] Elément électrochimique selon la revendication 1 tel que le composite comprend en outre du noir de carbone et/ou du charbon actif.
- [Revendication 3] Elément électrochimique selon la revendication 1 ou 2 tel que la teneur en CNT et /ou CNF est supérieure ou égale à 48 % en poids par rapport au poids total de la teneur en carbone dans le composite.
- [Revendication 4] Elément électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que le composite carbone/soufre comprend :
- 40 à 90% en poids de soufre; et
 - 10 à 60% en poids de teneur totale en carbone par rapport au poids total du composite.

- [Revendication 5] Élément électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que ladite couche comprend:
- De 50 à 90% en poids dudit composite;
 - De 10 à 40% en poids de l'électrolyte solide sulfure; et
 - De 0,1 % à 15% en poids de liant;
- Par rapport au poids total de ladite couche.
- [Revendication 6] Élément électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que l'électrolyte solide de type sulfure est choisi dans le groupe consistant en $\text{Li}_{1,5}\text{PS}_{3,3}$, $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiCl}/\text{LiBr}/\text{LiI}$, et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (argyrodite).
- [Revendication 7] Élément électrochimique selon l'une quelconque des revendications précédentes tel que l'électrolyte solide de type sulfure de la couche de séparation est identique ou différent de l'électrolyte solide de type sulfure présent dans l'électrode positive.

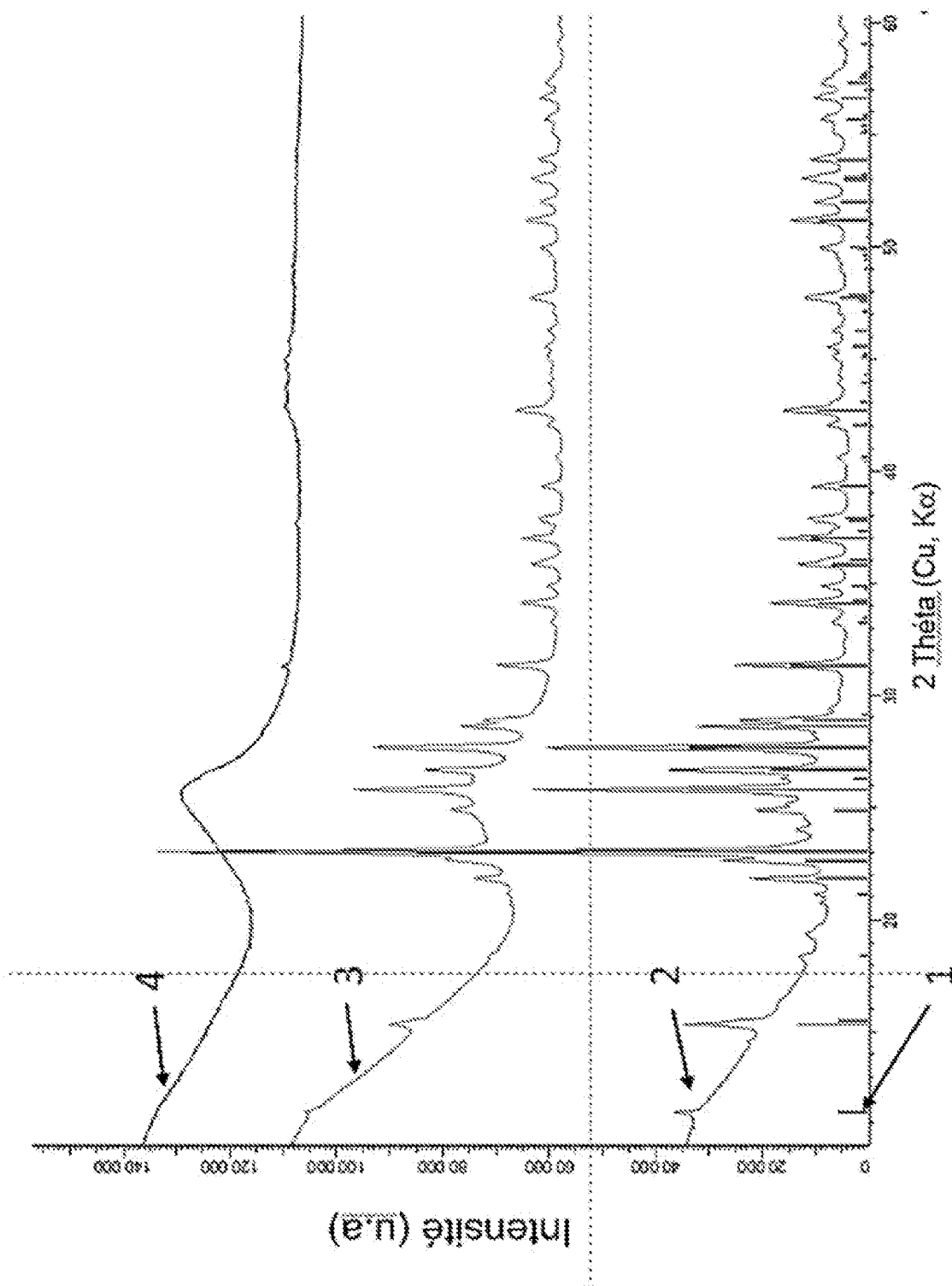
[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



RAPPORT DE RECHERCHE

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

OBJET DU RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

CONDITIONS D'ETABLISSEMENT DU PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

Le demandeur a maintenu les revendications.

Le demandeur a modifié les revendications.

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

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

Un rapport de recherche préliminaire complémentaire a été établi.

DOCUMENTS CITES DANS LE PRESENT RAPPORT DE RECHERCHE

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

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

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

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

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

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

NEANT

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

JUCHEN GUO ET AL: "Sulfur-Impregnated Disordered Carbon Nanotubes Cathode for Lithium-Sulfur Batteries", NANO LETTERS, vol. 11, no. 10, 19 septembre 2011 (2011-09-19), pages 4288-4294, XP055193657, US ISSN: 1530-6984, DOI: 10.1021/nl202297p Extrait de l'Internet:
URL:<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl202297p> [extrait le 2021-08-19]

JI X ET AL: "A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries", NATURE MATERIALS, NATURE PUB. GROUP, LONDON, vol. 8, no. 6, 17 mai 2009 (2009-05-17), pages 500-506, XP002569830, ISSN: 1476-1122, DOI: 10.1038/NMAT2460 [extrait le 2009-05-17]

CN 110 224 107 A (SAIC MOTOR CORP LTD; SHANGHAI INST CERAMICS CAS)
10 septembre 2019 (2019-09-10)

CN 109 065 851 A (HEFEI GUOXUAN HIGH TECH POWER ENERGY CO LTD)
21 décembre 2018 (2018-12-21)

JP 2020 161288 A (TOKYO ELECTRIC POWER CO HOLDINGS INC; TOKYO INST TECH)
1 octobre 2020 (2020-10-01)

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

NEANT