

WO 2016/102865 A1

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international



WIPO | PCT



(10) Numéro de publication internationale

WO 2016/102865 A1

(43) Date de la publication internationale
30 juin 2016 (30.06.2016)

(51) Classification internationale des brevets :

H01M 4/136 (2010.01) H01M 4/60 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/58 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1397 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)

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

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2015/053682

(22) Date de dépôt international :

21 décembre 2015 (21.12.2015)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

1463052 22 décembre 2014 (22.12.2014) FR

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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

(72) Inventeurs : KORZHENKO, Alexander; 47, Boulevard Alsace Lorraine, 64000 Pau (FR). VINCENDEAU, Christophe; 4, Allée des Pastourelles, 64140 Lons (FR).

(74) Mandataire : BONNEL, Claudine; Arkema France, DRD - DPI, 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705 Colombes Cedex (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))

(54) Title : ACTIVE ELECTRODE MATERIAL FOR A LI-S BATTERY

(54) Titre : MATIÈRE ACTIVE D'ÉLECTRODE POUR BATTERIE Li/S

(57) Abstract : The present invention relates to an active material suitable for the production of an electrode, in particular an electrode for a Li-S battery. The active material according to the invention comprises carbon nanofillers homogeneously dispersed in the substance of a sulphur material, the active material being obtainable according to a method involving melting in the presence of intense mechanical energy. The quantity of carbon nanofillers in the active material represents 1 to 25% by weight with respect to the total weight of the active material. The active material according to the invention allows an improvement in the electronic conductivity of the formulation of the electrode. Another aspect of the invention is the use of the active material in an electrode, in particular in a Li-S battery cathode.

(57) Abrégé : La présente invention concerne une matière active adaptée à la fabrication d'une électrode, en particulier une électrode pour une batterie Li/S. La matière active selon l'invention comprend des nanocharges carbonées dispersées de façon homogène dans la masse d'un matériau soufré, la matière active pouvant être obtenue selon un procédé en voie fondue en présence d'une énergie mécanique intense. La quantité de nanocharges carbonées dans la matière active représente de 1 à 25% en poids par rapport au poids total de la matière active. La matière active selon l'invention permet d'améliorer la conductivité électronique de la formulation de l'électrode. Un autre aspect de l'invention est l'utilisation de la matière active dans une électrode, en particulier dans une cathode de batterie Li/S.

MATERIE ACTIVE D'ELECTRODE POUR BATTERIE Li/S

DOMAINE TECHNIQUE

5 La présente invention concerne le domaine des batteries Li/S. Plus particulièrement, l'invention concerne une matière active pour la fabrication d'une électrode, comprenant des nanocharges carbonées dispersées de façon homogène dans la masse d'un matériau soufré, la matière active pouvant être obtenue selon un procédé en voie fondue.

10

ETAT DE LA TECHNIQUE

Un accumulateur lithium/soufre (dénommé par la suite batterie Li/S) se compose d'une électrode positive (cathode) de soufre élémentaire ou d'un autre matériau soufré électroactif, d'une électrode négative (anode) formée de lithium métallique ou d'un 15 alliage métallique à base de lithium, ainsi que d'un électrolyte liquide organique.

Typiquement, l'électrode positive est préparée à partir d'une matière active comprenant du soufre élémentaire S₈ (dénommé par la suite soufre natif), et éventuellement de différents additifs, mélangée à un solvant et un liant formant ainsi une pâte qui est appliquée sur un collecteur de courant, puis séchée afin d'éliminer le 20 solvant. La structure composite formée est éventuellement soumise à une étape de compression, puis découpée à la taille désirée de la cathode.

La batterie Li/S est obtenue en déposant un séparateur sur la cathode, puis une anode de lithium est déposée sur le séparateur. Un électrolyte comprenant généralement au moins un sel de lithium dissout dans un solvant est ensuite introduit dans la batterie.

25 Les batteries Li/S font l'objet de nombreuses recherches depuis les années 2000 et sont pressenties comme des alternatives prometteuses aux batteries Li-ion conventionnelles. L'intérêt de ce type de batterie vient de la forte capacité de stockage massique de l'électrode de soufre, permettant d'atteindre des densités d'énergie pouvant aller jusqu'à 500 Wh.kg⁻¹. En outre, le soufre natif présente les avantages non négligeables d'être abondant, de bas coût et non toxique, ce qui permet d'envisager le 30 développement des batteries Li/S à grande échelle.

Le mécanisme de décharge et charge d'une batterie Li/S est basé sur la réduction/oxydation du soufre à la cathode ($S + 2e^- \leftrightarrow S^{2-}$) et l'oxydation/réduction du lithium à l'anode ($Li \leftrightarrow Li^+ + e^-$).

Au cours de la décharge, les molécules de soufre S_8 sont réduites et forment des 5 chaines de polysulfures de lithium, de formule générale Li_2S_n ($n \geq 2$), solubilisées dans l'électrolyte organique. La dernière étape de réduction du soufre consiste en la formation de sulfure de lithium Li_2S qui précipite dans l'électrolyte organique et se dépose sur l'anode. Les réactions électrochimiques inverses se produisent en charge.

Pour permettre aux réactions électrochimiques de se produire rapidement aux 10 électrodes, la cathode et l'anode doivent être globalement bonnes conductrices électroniques. Or, le soufre étant un isolant électronique ($\sigma = 5.10^{-30} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C), les régimes de décharge sont relativement lents.

Différentes voies d'amélioration visant à pallier cette faible conductivité électronique de la matière active sont envisagées, notamment l'ajout d'un additif 15 conducteur électronique tel qu'un matériau carboné conducteur. Cependant la cinétique de réaction à la cathode reste limitée si le mélange soufre/additif n'est pas optimal ou si la teneur en additif est trop faible.

Parmi les additifs conducteurs, le noir de carbone, le carbone activé, les fibres de carbone ou les nanotubes de carbone sont généralement employés. Le noir de carbone 20 est classiquement utilisé.

Le mélange de la matière active et de l'additif conducteur peut se faire de différentes façons.

Par exemple, le mélange peut se faire directement lors de la préparation de l'électrode. Le soufre est alors mélangé avec l'additif conducteur et le liant par agitation 25 mécanique, avant mise en forme de l'électrode. Grâce à cette étape d'homogénéisation, l'additif carboné est supposé se répartir autour des particules de soufre, et créer ainsi un réseau percolant. Une étape de broyage peut également être employée et permet d'obtenir un mélange plus intime des matériaux. Cependant, cette étape supplémentaire peut entraîner une destruction de la porosité de l'électrode.

30 Une autre manière de mélanger la matière active avec l'additif carboné consiste à broyer le soufre et l'additif carboné en voie sèche, de façon à enrober le soufre de carbone.

Dans la même optique, le carbone peut être déposé autour des particules de soufre par dépôt en phase vapeur. A l'inverse, une structure cœur-écorce peut également être préparée à partir de noir de carbone sur lequel est déposée une couche de soufre, par exemple par précipitation du soufre sur des nanoparticules de noir de carbone.

5 A titre d'exemple, dans le document FR 2 948 233, il est décrit un matériau composite conducteur obtenu à partir d'un traitement chimique de soufre et de carbone, introduits dans un réacteur scellé sans régulation externe de la pression à l'intérieur du réacteur, à une température comprise entre 115°C et 400°C, pendant une durée suffisante pour faire fondre le soufre et atteindre un équilibre. Ce matériau se présente
10 sous forme de particules de soufre recouvertes de carbone présentant une faible surface spécifique. Le procédé d'introduction de carbone dans du soufre, décrit dans ce document, n'est cependant applicable qu'à des nanocharges carbonées sans facteur de forme ni d'agrégation, et ne conduit pas à des nanocharges carbonées dispersées de façon homogène dans la masse du soufre.

15 Le document US 2013/0161557) décrit un procédé de préparation d'un matériau actif d'électrode pour une batterie de lithium-soufre de terres rares. Le procédé conduit à un matériau composite comprenant du soufre fondu absorbé dans des nanotubes de carbone à température élevée et sous vide. Ce matériau composite est ensuite soumis à différents traitements incluant solubilisation dans un alcool, broyage, séchage,
20 calcination, de façon à former une matière active d'électrode. Le procédé décrit dans ce document est relativement complexe à mettre à œuvre.

A la différence du noir de carbone, les additifs de type nanotubes de carbone (NTC) présentent l'avantage de conférer également un effet adsorbant bénéfique pour la matière active en limitant sa dissolution dans l'électrolyte et favorisant ainsi une
25 meilleure cyclabilité.

Par exemple, dans l'article Electrochimica Acta 51 (2006), pp133-1335, Zheng W. et al décrit la préparation d'un matériau composite soufre / nanotubes de carbone (NTC) par mélange en voie fondue à haute température pendant un long temps de séjour. Cependant, les tests de cyclage réalisés avec ce matériau n'ont été effectués que
30 sur 60 cycles, ce qui ne permet pas de montrer que les nanotubes de carbone sont bien dispersés de façon homogène dans la masse du soufre pour obtenir un effet sur la durée de vie de l'électrode.

L'introduction de NTC dans les formulations constituant les électrodes soulève encore de nombreux problèmes. En effet les NTC s'avèrent difficiles à manipuler et à disperser, en raison de leur faible taille, de leur pulvérulence et, éventuellement, 5 lorsqu'ils sont obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (CVD), de leur structure enchevêtrée générant par ailleurs de fortes interactions de Van Der Waals entre leurs molécules. La faible dispersion des NTC limite l'efficacité du transfert de charge entre l'électrode positive et l'électrolyte et ainsi la performance de la batterie Li/S malgré l'addition du matériau conducteur.

10 C'est pourquoi, il serait avantageux pour le formateur de disposer d'une matière active comprenant des NTC bien dispersés dans du soufre, et plus généralement dans un matériau soufré, sous la forme de matière active prête à l'emploi, pouvant être utilisée directement dans une formulation pour la fabrication d'une électrode pour batterie Li/S en vue d'augmenter efficacement sa conductivité électronique.

15 La Demanderesse a maintenant trouvé qu'une matière active comprenant des nanotubes de carbone dispersés de façon homogène dans la masse d'un matériau soufré tel que du soufre permet d'augmenter les interfaces charges conductrices/soufre et ainsi d'augmenter la capacité de charge et décharge de la batterie incorporant cette matière active.

20 La Demanderesse a découvert également que cette matière active pouvait être obtenue en mettant en contact des NTC avec un matériau soufré en voie fondue par exemple dans un dispositif de compoundage, formant ainsi une matière active améliorée, utilisable pour la préparation d'une électrode.

Il est par ailleurs apparu que cette invention pouvait également être appliquée à 25 d'autres nanocharges carbonées que les NTC, en particulier aux nanofibres de carbone, et au graphène, ou leurs mélanges en toutes proportions.

RESUME DE L'INVENTION

L'invention a pour objet une matière active pour la fabrication d'une électrode 30 comprenant :

- un matériau soufré ;

- de 1 à 25% en poids de nanocharges carbonées dispersées de façon homogène dans la masse du matériau soufré.

5 Selon un mode de réalisation, la matière active d'électrode comprend de 5 à 25% en poids de nanocharges carbonées dispersées de façon homogène dans la masse du matériau soufré.

L'invention a également pour objet une matière active d'électrode comprenant :

- un matériau soufré ;
 - de 1 à 25% en poids de nanocharges carbonées dispersées de façon homogène dans la masse du matériau soufré,
- 10 caractérisée en ce qu'elle présente une porosité inférieure à 40%.

L'invention a également pour objet une matière active d'électrode comprenant :

- un matériau soufré ;
 - de 1 à 25% en poids de nanocharges carbonées dispersées de façon homogène dans la masse du matériau soufré,
- 15 caractérisée en ce qu'elle présente une masse volumique supérieure à 1,6 g/cm³.

20 Selon un mode de réalisation de l'invention, ladite matière active est obtenue par voie fondu, en particulier avec une énergie mécanique pouvant être comprise entre 0,05 kWh et 1 kWh par kg de matière active, de préférence entre 0,2 et 0,5 kWh/kg de matière active.

25 Par "nanocharge carbonée", on désigne une charge carbonée dont la plus petite dimension est comprise entre 0,1 et 200 nm, de préférence entre 0,1 et 160 nm, de manière plus préférée entre 0,1 et 50 nm, mesurée par diffusion de la lumière,

Par "nanocharge carbonée", on peut désigner une charge comprenant au moins un élément du groupe formé des nanotubes de carbone, des nanofibres de carbone et du 30 graphène, ou un mélange de ceux-ci en toutes proportions. De préférence, les nanocharges carbonées comprennent au moins des nanotubes de carbone.

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

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

La matière active selon l'invention comprend des nanocharges carbonées bien percolées dans une matrice soufrée fondu, et les nanocharges carbonées sont réparties de façon homogène dans toute la masse du matériau soufré, ce qui peut être visualisé
10 par exemple par microscopie électronique. Le mélange matériau soufré/nanocharge est de morphologie adaptée à une optimisation du fonctionnement d'une électrode de batterie Li/S.

La matière active selon l'invention peut ainsi assurer un transfert d'électricité efficace depuis le collecteur de courant de l'électrode et offrir les interfaces actives aux
15 réactions électrochimiques lors du fonctionnement de la batterie.

Ainsi, la présente invention fournit une matière active présentant une meilleure association d'un matériau donneur de soufre, avec des particules de nanocharges carbonées pour faciliter l'accès du soufre aux réactions électrochimiques. En outre, l'électrode incorporant la matière active selon l'invention procure un bon maintien du
20 fonctionnement de la batterie au cours du temps.

Selon un mode de réalisation de l'invention, la matière active comprend en outre au moins un additif choisi parmi un modificateur de rhéologie, un liant, un conducteur ionique, un conducteur électrique carboné, un élément donneur d'électrons ou leur association. Tout comme les nanocharges carbonées, le/les additifs sont incorporés dans
25 la matière active par voie fondu.

Un autre aspect de l'invention est l'utilisation de la matière active telle que décrite précédemment dans une électrode, en particulier dans une cathode de batterie Li/S. La matière active selon l'invention permet d'améliorer la conductivité électronique de la formulation de l'électrode.

La **figure 1** représente la distribution de la taille des particules de la poudre obtenue à l'exemple 1 selon l'invention.

La **figure 2** illustre au MEB la morphologie de la matière active d'électrode obtenue à l'exemple 1 selon l'invention.

5

DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION

L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit.

10

Les nanocharges carbonées

Selon l'invention, les nanocharges carbonées peuvent être des nanotubes de carbone, des nanofibres de carbone, du graphène, ou un mélange de ceux-ci en toutes proportions. De préférence, les nanocharges carbonées sont des nanotubes de carbone, seuls ou mélange avec au moins une autre nanocharge carbonée.

15

Les nanotubes de carbone (NTC) entrant dans la composition de la matière active peuvent être du type monoparoï, à double paroi ou à parois multiples, de préférence à parois multiples (MWNT)

20

Les nanotubes de carbone mis en œuvre selon l'invention ont habituellement un diamètre moyen allant de 0,1 à 200 nm, de préférence de 0,1 à 100 nm, plus préférentiellement de 0,4 à 50 nm et, mieux, de 1 à 30 nm, voire de 10 à 15 nm, et avantageusement une longueur de plus de 0,1 µm et avantageusement de 0,1 à 20 µm, de préférence de 0,1 à 10 µm, par exemple d'environ 6 µm. Leur rapport longueur/diamètre est avantageusement supérieur à 10 et le plus souvent supérieur à 100. Leur surface spécifique est par exemple comprise entre 100 et 300 m²/g, avantageusement entre 200 et 300 m²/g, et leur densité apparente peut notamment être comprise entre 0,01 et 0,5 g/cm³ et plus préférentiellement entre 0,07 et 0,2 g/cm³. Les MWNT peuvent par exemple comprendre de 5 à 15 feuillets et plus préférentiellement de 7 à 10 feuillets.

25

Les nanotubes de carbone sont notamment obtenus par dépôt chimique en phase vapeur, par exemple selon le procédé décrit dans le document WO 06/082325. De préférence, ils sont obtenus à partir de matière première renouvelable, en particulier d'origine végétale, comme décrit dans la demande de brevet EP 1980530.

Ces nanotubes peuvent ou non être traités.

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

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

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

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

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

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

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

Les nanofibres de carbone utilisables comme nanocharges carbonées dans la 5 présente invention sont, comme les nanotubes de carbone, des nanofilaments produits par dépôt chimique en phase vapeur (ou CVD) à partir d'une source carbonée qui est décomposée sur un catalyseur comportant un métal de transition (Fe, Ni, Co, Cu), en présence d'hydrogène, à des températures de 500 à 1200°C. Toutefois, ces deux charges carbonées se différencient par leur structure, car les nanofibres de carbone se composent 10 de zones graphitiques plus ou moins organisées (ou empilements turbostratiques) dont les plans sont inclinés à des angles variables par rapport à l'axe de la fibre. Ces empilements peuvent prendre la forme de plaquettes, d'arêtes de poisson ou de coupelles empilées pour former des structures ayant un diamètre allant généralement de 100 nm à 500 nm voire plus.

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

Par graphène, on désigne un feillet de graphite plan, isolé et individualisé, mais 20 aussi, par extension, un assemblage comprenant entre un et quelques dizaines de feuillets et présentant une structure plane ou plus ou moins ondulée. Cette définition englobe donc les FLG (Few Layer Graphene ou graphène faiblement empilé), les NGP (Nanosized Graphene Plates ou plaques de graphène de dimension nanométrique), les CNS (Carbon NanoSheets ou nano-feuilles de graphène), les GNR (Graphene 25 NanoRibbons ou nano-rubans de graphène). Elle exclut en revanche les nanotubes et nanofibres de carbone, qui sont respectivement constitués de l'enroulement d'un ou plusieurs feuillets de graphène de manière coaxiale et de l'empilement turbostratique de ces feuillets. On préfère par ailleurs que le graphène utilisé selon l'invention ne soit pas soumis à une étape supplémentaire d'oxydation chimique ou de fonctionnalisation.

30 Le graphène utilisé selon l'invention est obtenu par dépôt chimique en phase vapeur ou CVD, de préférence selon un procédé utilisant un catalyseur pulvérulent à base d'un oxyde mixte. Il se présente, de façon caractéristique, sous forme de particules

d'une épaisseur de moins de 50 nm, de préférence de moins de 15 nm, plus préférentiellement de moins de 5 nm et de dimensions latérales inférieures au micron, de préférence de 10 nm à moins de 1000 nm, plus préférentiellement de 50 à 600 nm, voire de 100 à 400 nm. Chacune de ces particules renferme en général de 1 à 50 5 feuillets, de préférence de 1 à 20 feuillets et plus préférentiellement de 1 à 10 feuillets, voire de 1 à 5 feuillets qui sont susceptibles d'être désolidarisés les uns des autres sous la forme de feuillets indépendants, par exemple lors d'un traitement par ultrasons.

Le matériau soufré

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

Différentes sources de soufre natif sont disponibles commercialement. La granulométrie de la poudre de soufre peut varier dans de larges mesures. Le soufre peut 15 être utilisé tel quel, ou le soufre peut être au préalable purifié selon différentes techniques telles que raffinage, sublimation, ou précipitation. Le soufre, ou plus généralement le matériau soufré, peut être également soumis à une étape préalable de broyage et/ou tamisage afin de réduire la taille des particules et resserrer leur distribution.

20 Les composés inorganiques soufrés utilisables comme matériaux soufrés sont par exemple des polysulfures anioniques de métal alcalin, de préférence les polysulfures de lithium représentés par la formule Li_2S_n (avec $n \geq 1$).

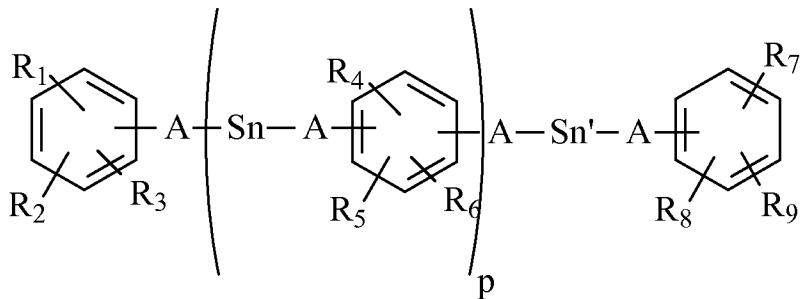
Les composés ou polymères organiques soufrés utilisables comme matériaux soufrés peuvent être choisis parmi les polysulfures organiques, les polythiolates 25 organiques incluant par exemple des groupes fonctionnels tels que dithioacétal, dithiocétal ou trithio-orthocarbonate, les polysulfures aromatiques, les polyéther-polysulfures, les sels d'acides polysulfures, les thiosulfonates $[-\text{S}(\text{O})_2-\text{S}-]$, les thiosulfinates $[-\text{S}(\text{O})-\text{S}-]$, les thiocarboxylates $[-\text{C}(\text{O})-\text{S}-]$, les dithiocarboxylates $[-\text{RC}(\text{S})-\text{S}-]$, les thiophosphates, les thiophosphonates, les thiocarbonates, les polysulfures 30 organométalliques, ou leurs mélanges.

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

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

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

5



dans laquelle :

- R₁ à R₉ représentent de façon identique ou différente, un atome d'hydrogène, un radical -OH ou -O⁻M⁺, ou une chaîne carbonée saturée ou insaturée comportant de 1 à 10 20 atomes de carbone, ou un groupe -OR₁₀, avec R₁₀ pouvant être un radical alkyle, arylalkyle, acyle, carboalkoxy, éther alkyle, silyle, silyl alkyles, comportant de 1 à 20 atomes de carbone.
- M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux
- n et n' sont deux entiers, identiques ou différents, chacun étant supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 8,
- p est un entier compris entre 0 et 50,
- et A est un atome d'azote, une liaison simple, ou une chaîne carbonée saturée ou insaturée de 1 à 20 atomes de carbone.

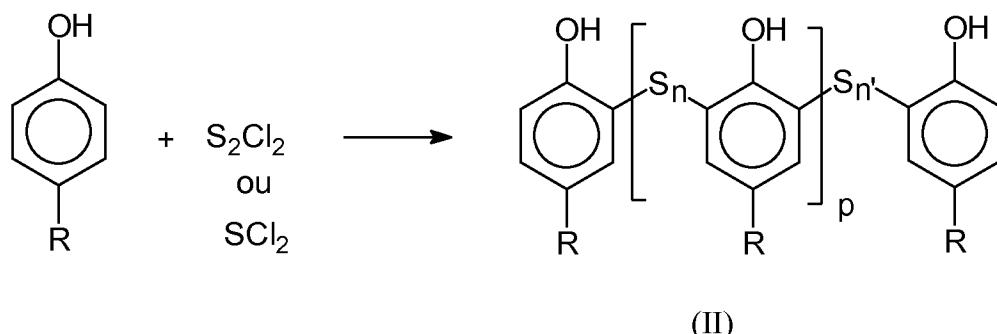
De préférence, dans la formule (I) :

- 20 - R₁, R₄ et R₇ sont des radicaux O⁻M⁺,
- R₂, R₅ et R₈ sont des atomes d'hydrogène,
- R₃, R₆ et R₉ sont des chaînes carbonées saturées ou insaturées comportant de 1 à 20 atomes de carbone, de préférence de 3 à 5 atomes de carbone,
- la valeur moyenne de n et de n' est d'environ 2,
- 25 - la valeur moyenne de p est comprise entre 1 et 10, de préférence entre 3 et 8. (Ces valeurs moyennes sont calculées par l'homme du métier à partir de données RMN du proton et par dosage pondéral du soufre).

- A est une liaison simple reliant les atomes de soufre aux cycles aromatiques.

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

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



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

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

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

- Selon une autre variante préférée de l'invention, on utilise un mélange de composés de formule (I) dans laquelle 2 des radicaux R présents sur chaque unité aromatique sont des chaînes carbonées comprenant au moins un carbone tertiaire par 20 lequel R est relié au noyau aromatique.

La matière active

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

La matière active selon l'invention est un produit fini à l'état solide comprenant un mélange intime de particules, les nanocharges carbonées étant dispersées dans la masse du matériau soufré et cela de façon homogène.

La matière active présente avantageusement une masse volumique supérieure à 5 1,6 g/cm³, déterminée selon la norme NF EN ISO 1183-1. La masse volumique est généralement inférieure à 2 g/cm³.

Elle présente aussi avantageusement une porosité inférieure à 40%, de manière préférée une porosité inférieure à 20%. La porosité peut être déterminée à partir de la différence entre la masse volumique théorique et la masse volumique mesurée.

10 La matière active d'électrode telle que définie selon l'invention permet d'augmenter la capacité spécifique de l'électrode qui est plus dense, et d'augmenter la capacité de charge et décharge de l'électrode.

Le mélange homogène de particules peut ensuite être broyé pour obtenir une poudre ne présentant pas de particules de taille supérieure à 100 µm, de préférence ne 15 présentant pas de particules de taille supérieure à 50 µm afin de faciliter le processus de fabrication de l'électrode.

Les nanocharges carbonées tels que des NTC, sont mélangées avec le matériau soufré, en particulier avec du soufre, de préférence en voie fondu. Cependant, la fusion du mélange étant limitée par la différence de densité entre les NTC (0,1 g/cm³) et le 20 soufre (2 g/cm³), il est généralement nécessaire d'ajouter une énergie mécanique intense pour réaliser ce mélange, pouvant être comprise entre 0,05 kWh/kg et 1 kWh/ kg de matière active, de préférence entre 0,2 et 0,5 kWh/kg de matière active. Les nanocharges carbonées sont ainsi dispersées de façon homogène dans toute la masse des particules, et ne se trouvent pas uniquement à la surface des particules soufrées comme 25 décrit dans le document FR 2 948 233.

Pour ce faire, on utilise préférentiellement un dispositif de compoundage, c'est-à-dire un appareillage classiquement utilisé dans l'industrie des matières plastiques pour le mélange à l'état fondu de polymères thermoplastiques et d'additifs en vue de produire des composites.

30 La matière active selon l'invention peut ainsi être préparée selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

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

Dans un appareillage de compoundage, le matériau soufré et les nanocharges 10 carbonées sont mélangés à l'aide d'un dispositif à fort cisaillement, par exemple une extrudeuse à double vis co-rotatives ou un co-malaxeur. La matière fondue sort généralement de l'appareillage sous une forme physique solide agglomérée, par exemple sous forme de granulés, ou sous forme de jons qui, après refroidissement, sont découpés en granulés.

15 Des exemples de co-malaxeurs utilisables sont les co-malaxeurs BUSS® MDK 46 et ceux de la série BUSS® MKS ou MX, commercialisés par la société BUSS AG, qui sont tous constitués d'un arbre à vis pourvu d'ailettes, disposé dans un fourreau chauffant éventuellement constitué de plusieurs parties et dont la paroi interne est pourvue de dents de malaxage adaptées à coopérer avec les ailettes pour produire un 20 cisaillement de la matière malaxée. L'arbre est entraîné en rotation, et pourvu d'un mouvement d'oscillation dans la direction axiale, par un moteur. Ces co-malaxeurs peuvent être équipés d'un système de fabrication de granulés, adaptés par exemple à leur orifice de sortie, qui peut être constitué d'une vis d'extrusion ou d'une pompe.

Les co-malaxeurs utilisables ont de préférence un rapport de vis L/D allant de 7 25 à 22, par exemple de 10 à 20, tandis que les extrudeuses co-rotatives ont avantageusement un rapport L/D allant de 15 à 56, par exemple de 20 à 50.

L'étape de compoundage est mise en œuvre à une température supérieure à la 30 température de fusion du matériau soufré. Dans le cas du soufre, la température de compoundage peut aller de 120°C à 150°C. Dans le cas d'autres types de matériau soufré, la température de compoundage est fonction du matériau spécifiquement utilisé dont la température de fusion est généralement mentionnée par le fournisseur du matériau. Le temps de séjour sera également adapté à la nature du matériau soufré.

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

Selon un mode de réalisation de l'invention, la matière active comprend en outre 5 au moins un additif choisi parmi un modificateur de rhéologie, un liant, un conducteur ionique, un conducteur électrique carboné, un élément donneur d'électrons ou leur association. Ces additifs sont avantageusement introduits durant l'étape de compoundage, de façon à obtenir une matière active homogène.

Dans ce mode de réalisation, le matériau soufré et les nanocharges carbonées 10 représentent alors de 20 % à 100 % en poids, de préférence de 20% à 80% en poids par rapport au poids total de la matière active.

En particulier, il est possible d'ajouter, pendant le mélange, durant l'étape de compoundage, un additif modificateur de la rhéologie du soufre à l'état fondu, afin de réduire l'autoéchauffement du mélange dans le dispositif de compoundage. De tels 15 additifs ayant un effet fluidifiant sur le soufre liquide sont décrits dans la demande WO 2013/178930. On peut citer à titre d'exemples le sulfure de diméthyle, le sulfure de diéthyle, le sulfure de dipropyle, le sulfure de dibutyle, le disulfure de diméthyle, le disulfure de diéthyle, le disulfure de dipropyle, le disulfure de dibutyle, leurs homologues trisulfures, leurs homologues tétrasulfures, leurs homologues pentasulfures, 20 leurs homologues hexasulfures, seuls ou en mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

La quantité d'additif modificateur de rhéologie est généralement comprise entre 0,01% à 5% en poids, de préférence de 0,1% à 3% en poids par rapport au poids total de la matière active.

25 La matière active peut comprendre un liant, notamment un liant polymère, choisi par exemple parmi les polymères halogénés, de préférence les polymères fluorés, les polyoléfines fonctionnelles, les polyacrylonitriles, les polyuréthanes, les acides polyacryliques et leurs dérivés, les alcools polyvinyliques et les polyéthers, ou un mélange de ceux-ci en toutes proportions.

30 On peut citer à titre d'exemples de polymères fluorés, le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), de préférence sous forme α , le poly(trifluoroéthylène) (PVF₃), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les copolymères de fluorure de vinylidène avec soit

l'hexafluoropropylène (HFP), soit le trifluoroéthylène (VF3), soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), les copolymères fluoroéthylène / propylène (FEP), les copolymères d'éthylène avec soit le fluoroéthylène/propylène (FEP), soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ; le 5 perfluoropropyl vinyléther (PPVE), le perfluoroéthyl vinyléther (PEVE), le 2,3,3,3 tétrafluoropropène, et les copolymères d'éthylène avec le perfluorométhylvinyl éther (PMVE), ou leurs mélanges.

On peut citer à titre d'exemples de polyéthers, les polyoxydes d'alkylène tels que les polyoxydes d'éthylène POE, les polyalkylène glycols tels que les polyéthylène 10 glycols PEG, les polypropylène glycols PPG, les polytétraméthylène glycols (PTMG), les polytétraméthylène éther glycols (PTMEG), etc.

De préférence, le liant est le PVDF ou un POE.

La matière active peut comprendre un conducteur ionique ayant une interaction favorable à la surface du matériau soufré afin d'augmenter la conductivité ionique de la 15 matière active. Comme exemples de conducteurs ioniques, on peut citer de façon non limitative les sels organiques de lithium, par exemple des sels d'imidazolate de lithium, ou les sulfites de lithium. On peut citer aussi les polyoxydes d'alkylène qui, outre leur fonction de liant, peuvent apporter des propriétés de conductivité ionique à la matière active.

20 La matière active peut comprendre un conducteur électrique, avantageusement un conducteur électrique carboné, tel que du noir de carbone, du graphite ou du graphène, généralement dans des proportions pouvant aller de 1 à 10 % par rapport au matériau soufré. De préférence, le noir de carbone est utilisé comme conducteur électrique.

25 La matière active peut comprendre un élément donneur d'électrons pour améliorer les échanges électroniques et réguler la longueur des polysulfures au cours de la charge, ce qui optimise les cycles de charge/décharge de la batterie.

Comme éléments donneurs d'électrons, on peut utiliser avantageusement un élément, sous forme de poudre ou sous forme de sel, des colonnes IVa, Va et VIa du 30 tableau périodique, de préférence choisi parmi Se, Te, Ge, Sn, Sb, Bi, Pb, Si ou As.

La matière active selon l'invention se présente avantageusement sous forme d'une poudre comprenant des particules présentant une taille moyenne inférieure à 150 µm, de préférence inférieure à 100 µm, un diamètre médian d_{50} compris entre 1 et 60 µm, de préférence entre 10 et 60 µm, plus préférentiellement entre 20 et 50 µm, un diamètre médian d_{90} inférieur à 100 µm, de préférence un diamètre d_{100} inférieur à 50µm, ces caractéristiques étant déterminées par diffraction laser.

Pour obtenir cette morphologie de poudre, on utilise généralement un appareillage de type broyeur à marteaux, broyeur à brosses, broyeur à billes, un broyeur à jet air, ou d'autres méthodes de la micronisation des matériaux solides.

La matière active selon l'invention, de préférence sous forme de poudre telle que caractérisée précédemment, et présentant avantageusement une porosité inférieure à 20% et/ou une masse volumique supérieure à 1,6 g/cm³, peut être utilisée pour préparer une électrode de batterie Li/S, elle représente en général de l'ordre de 20 à 95% en poids, de préférence de 35 à 80 % en poids par rapport à la formulation complète de l'électrode.

L'invention sera maintenant illustrée par les exemples suivants, qui n'ont pas pour but de limiter la portée de l'invention, définie par les revendications annexées.

20 PARTIE EXPERIMENTALE

Exemple 1 : Préparation d'une matière active S/NTC

Des NTC (Graphistrength® C100 d'ARKEMA) et du soufre solide (50-800 µm) ont été introduits dans la première trémie d'alimentation d'un co-malaxeur BUSS® MDK 46 (L/D = 11), équipé d'une vis d'extrusion de reprise et d'un dispositif de granulation.

Les consignes de température au sein du co-malaxeur étaient les suivantes : Zone 1 : 140°C ; Zone 2 : 130°C ; Vis : 120°C.

A la sortie de la filière, le mélange constitué de 87,5% en poids de soufre et 12,5% en poids de NTC est sous forme de granulés obtenus par la coupe en tête, refroidie par de l'air.

Les granulés ont ensuite été broyés dans un broyeur à marteaux, le refroidissement étant assuré par de l'azote.

L'observation au microscope électronique à balayage (MEB) a montré que les NTC étaient bien dispersés dans le soufre.

5 Les granulés ont été broyés dans un broyeur à brosses à haute vitesse (12000-14000 tpm), le refroidissement étant réalisé par de l'azote liquide à -30°C introduit sur les granulés dans la vis d'alimentation du broyeur. La poudre a été tamisée à l'aide d'une grille de 80µm cylindrique. La distribution de la taille des particules déterminée par diffraction laser sur un appareil type Malvern est illustrée sur la Figure 1. La taille
10 des plus grosses particules est inférieure à 100 µm, et le diamètre médian d_{50} est compris entre 20 et 50 µm.

Le tamisage de la poudre a été réalisé dans un second essai à l'aide d'une grille de 50 µm cylindrique. La distribution de la taille des particules indique que le diamètre d_{100} est inférieur à 50 µm. La morphologie de la matière active d'électrode ainsi obtenue
15 est illustrée sur la Figure 2.

Cette poudre constituée de 87,5% en poids de soufre et 12,5% en poids de NTC est une matière active utilisée pour la préparation d'une électrode pour batterie Li/S.

Exemple 2 : Préparation d'une matière active S/DMDS/NTC

20 Des NTC (Graphistrength® C100 d'ARKEMA) et du soufre solide (50-800 µm) ont été introduits dans la première trémie d'alimentation d'un co-malaxeur BUSS® MDK 46 (L/D = 11), équipé d'une vis d'extrusion de reprise et d'un dispositif de granulation.

Du disulfure de diméthyle (DMDS), liquide, a été injecté dans la 1^{ère} zone du co-
25 malaxeur.

Les consignes de température au sein du co-malaxeur étaient les suivantes : Zone 1 : 140°C ; Zone 2 : 130°C ; Vis : 120°C.

A la sortie de la filière, le mélange-maître constitué de 83% en poids de soufre, 2% en poids de DMDS et 15% en poids de NTC est sous forme de granulés obtenus par
30 la coupe en tête, refroidie par un jet d'eau.

Les granulés obtenus ont été séchés jusqu'à un taux d'humidité < 100 ppm.

Les granulés secs ont ensuite été broyés dans un broyeur à marteaux, le refroidissement étant assuré par de l'azote.

On a obtenu une poudre présentant un diamètre médian D_{50} comprise entre 30 et 60 μm , utilisée pour la préparation d'une électrode pour batterie Li/S.

5

Exemple 3 : Préparation d'une matière active S/disulfure de poly(tertio-butyl phénol)/NTC

Des NTC (Graphistrength® C100 d'ARKEMA) et du soufre solide (50-800 μm) ont été introduits dans la première trémie d'alimentation d'un co-malaxeur BUSS® 10 MDK 46 ($L/D = 11$), équipé d'une vis d'extrusion de reprise et d'un dispositif de granulation.

Du disulfure de diméthyle (DMDS), liquide, a été injecté dans la 1^{ère} zone du co-malaxeur.

Le disulfure de poly(tertio-butyl phénol) commercialisé sous la dénomination 15 VULTAC- TB7® d'Arkema a été prémélangé avec un sel de Li, commercialisé sous la dénomination LOA (Lithium 4,5-dicyano-2-(trifluoromethyl)imidazole) par Arkema puis introduit dans la première trémie à l'aide d'un 3^{ème} doseur.

Les consignes de température au sein du co-malaxeur étaient les suivantes : Zone 1 : 140°C ; Zone 2 : 130°C ; Vis : 120°C.

20 A la sortie de la filière, le mélange est sous forme de granulés obtenus par la coupe en tête, refroidie par un jet d'eau.

Les granulés obtenus ont été séchés jusqu'à un taux d'humidité < 100 ppm.

Les granulés secs ont ensuite été broyés dans un broyeur à marteaux, le refroidissement étant assuré par de l'azote.

25 On a obtenu une poudre constituée de 77% en poids de soufre, 2% en poids de DMDS et 15% en poids de NTC, 5% de VULTAC- TB7®, 1% de LOA, utilisée pour la préparation d'une électrode pour batterie Li/S.

Exemple 4 : Préparation d'une matière active S/POE/Li₂S /NTC

30 Des NTC (Graphistrength® C100 d'ARKEMA) et du soufre solide (50-800 μm) ont été introduits dans la première trémie d'alimentation d'un co-malaxeur BUSS®

MDK 46 (L/D = 11), équipé d'une vis d'extrusion de reprise et d'un dispositif de granulation.

L'oxyde polyéthylène POLYOX® WSR N-60K (produit par DOW) a été pré-mélangé avec le Li₂S fourni SIGMA. Ce mélange est introduit dans la 1^{ère} trémie par le
5 3eme doseur.

Les consignes de température au sein du co-malaxeur étaient les suivantes : Zone 1 : 140°C ; Zone 2 : 130°C ; Vis : 120°C.

A la sortie de la filière, le mélange constitué en poids de 70% de soufre, 15% de NTC, 10% de POLYOX® WSR N-60K, et 5% de Li₂S est sous forme de granulés
10 obtenus par le graduateur du jonc, recoupé par le tapis roulant sans contact avec l'eau.

Les granulés secs ont ensuite été broyés dans un broyeur à marteaux, le refroidissement étant assuré par de l'azote.

On a obtenu une poudre constituée en poids de 70% de soufre, 15% de NTC, 10% de POLYOX® WSR N-60K, et 5% de Li₂S comprenant des particules présentant une taille
15 moyenne inférieure à 150 µm, un diamètre médian D₅₀ et D₉₀ adaptés pour que la poudre soit utilisée comme matière active de cathode pour batterie Li/S.

Exemple 5 : Evaluation de la matière active

Des tests d'évaluation de matière active ont été réalisés dans un modèle de batterie Li/S

20 contenant :

- 1) Anode en Li métallique, épaisseur 100 µm ;
- 2) Séparateur /membrane (20 µm)
- 3) Electrolyte base de Sulfolane avec 1M de Li⁺
- 4) Cathode à base d'une formulation soufrée supportée par un collecteur en Al

25 Deux formulations de cathode ont été testées :

- formulation de référence comprenant en poids 70% de soufre, 10% de noir de carbone et 20% de POE (POLYOX® WSR N-60K), représentative de l'art antérieur.
- Formulation comprenant en poids 80% de matière active de l'exemple 1,
30 5% de noir de carbone et 15% de POE.

La formulation de cathode a été appliquée sur l'électrode via une pâte dans un solvant puis séchage.

La capacité de la cathode de la cellule de test est entre 1,5 et 3 mAh/cm².

Les cellules de test ont été mises dans des conditions de charge/décharge.

Les performances de la cathode ont été évaluées après 150 cycles :

- cathode préparée à partir de la formulation de référence : 78% par rapport à
5 la capacité initiale
- cathode préparée à partir de la formulation comprenant la matière active
selon l'invention : 88% par rapport à la capacité initiale

Ces résultats confirment que la matière active selon l'invention, comportant des
nanocharges carbonées permet d'améliorer la durée de vie et donc l'efficacité d'une

10 batterie Li/S.

REVENDICATIONS

1. Matière active pour la fabrication d'une électrode comprenant :

- un matériau soufré ;
- de 1 à 25% en poids de nanocharges carbonées dispersées de façon homogène dans la masse du matériau soufré.

5 2. Matière active d'électrode comprenant :

- un matériau soufré ;
- de 1 à 25% en poids de nanocharges carbonées dispersées de façon homogène dans la masse du matériau soufré,

10 caractérisée en ce qu'elle présente une porosité inférieure à 40%.

15 3. Matière active d'électrode comprenant :

- un matériau soufré ;
- de 1 à 25% en poids de nanocharges carbonées dispersées de façon homogène dans la masse du matériau soufré,

caractérisée en ce qu'elle présente une masse volumique supérieure à 1,6 g/cm³.

20 4. Matière active selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les nanocharges carbonées sont des charges carbonées dont la plus petite dimension est comprise entre 0,1 et 200 nm, de préférence entre 0,1 et 160 nm, de manière plus préférée entre 0,1 et 50 nm, mesurée par diffusion de la lumière.

25 5. Matière active selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que les nanocharges carbonées sont choisies parmi des nanotubes de carbone, des nanofibres de carbone, du graphène, ou un mélange de ceux-ci en toutes proportions, de préférence les nanocharges carbonées sont des nanotubes de carbone.

30 6. Matière active selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est obtenue par voie fondue.

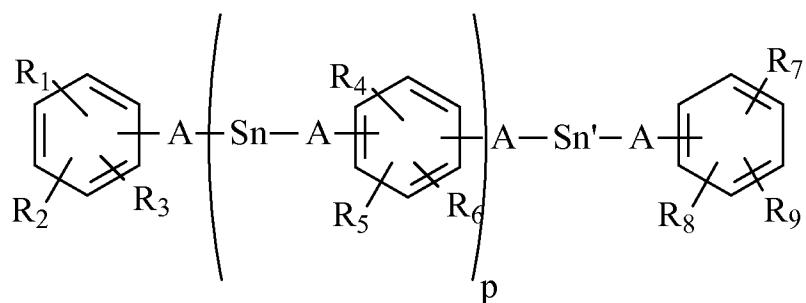
7. Matière active selon la revendication 6 caractérisée en ce que l'on met en œuvre une énergie mécanique comprise entre 0,05 kWh et 1 kWh par kg de matière active.

8. Matière active selon l'une quelconque des revendications précédentes,
5 caractérisée en ce que le matériau soufré est un composé soufré donneur de soufre choisi parmi le soufre natif, les composés ou polymères organiques soufrés, ou les composés inorganiques soufrés, ou un mélange de ceux-ci en toutes proportions.

9. Matière active selon la revendication 8, caractérisée en ce que les composés
10 inorganiques soufrés sont des polysulfures anioniques de métal alcalin, de préférence des polysulfures de lithium représentés par la formule Li_2S_n , avec $n \geq 1$.

10. Matière active selon la revendication 8, caractérisée en ce que le matériau soufré est choisi parmi les polysulfures organiques, les polythiolates organiques incluant
15 notamment des groupes fonctionnels tels que dithioacétal, dithiocétal ou trithio-orthocarbonate, les polysulfures aromatiques, les polyéther-polysulfures, les sels d'acides polysulfures, les thiosulfonates $[-\text{S}(\text{O})_2-\text{S}-]$, les thiosulfinates $[-\text{S}(\text{O})-\text{S}-]$, les thiocarboxylates $[-\text{C}(\text{O})-\text{S}-]$, les dithiocarboxylates $[-\text{RC}(\text{S})-\text{S}-]$, les thiophosphates, les thiophosphonates, les thiocarbonates, les polysulfures organométalliques, ou leurs
20 mélanges.

11. Matière active selon la revendication 10, caractérisé en ce que le matériau soufré est un polysulfure aromatique répondant à la formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

- R₁ à R₉ représentent de façon identique ou différente, un atome d'hydrogène, un radical -OH ou -O⁻M⁺, ou une chaîne carbonée saturée ou insaturée comportant de 1 à 20 atomes de carbone, ou un groupe -OR₁₀, avec R₁₀ pouvant être un radical alkyle, arylalkyle, acyle, carboalkoxy, éther alkyle, silyle, silyl alkyles, comportant de 1 à 20 atomes de carbone.
- 5 - M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux
- n et n' sont deux entiers, identiques ou différents, chacun étant supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 8,
- p est un entier compris entre 0 et 50,
- 10 - et A est un atome d'azote, une liaison simple, ou une chaîne carbonée saturée ou insaturée de 1 à 20 atomes de carbone.

12. Matière active selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le matériau soufré comprend au moins du soufre natif.

15

13. Matière active selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre au moins un additif choisi parmi un modificateur de rhéologie, un liant, un conducteur ionique, un conducteur électrique carboné, un élément donneur d'électrons ou leur association.

20

14. Matière active selon la revendication 13, caractérisée en ce que le modificateur de rhéologie est le sulfure de diméthyle, le sulfure de diéthyle, le sulfure de dipropyle, le sulfure de dibutyle, le disulfure de diméthyle, le disulfure de diéthyle, le disulfure de dipropyle, le disulfure de dibutyle, leurs homologues trisulfures, leurs homologues tétrasulfures, leurs homologues pentasulfures, leurs homologues hexasulfures, seuls ou en mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.

25
30 15. Matière active selon la revendication 13, caractérisée en ce que le liant est choisi parmi les polymères halogénés, de préférence les polymères fluorés, les polyoléfines fonctionnelles, et les polyéthers, ou un mélange de ceux-ci en toutes proportions.

16. Matière active selon la revendication 13, caractérisée en ce que le liant est un polymère fluoré choisi parmi le poly(fluorure de vinylidène) (PVDF), de préférence sous forme α , le poly(trifluoroéthylène) (PVF₃), le polytétrafluoroéthylène (PTFE), les copolymères de fluorure de vinylidène avec soit l'hexafluoropropylène (HFP), soit le trifluoroéthylène (VF₃), soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE), les copolymères fluoroéthylène / propylène (FEP), les copolymères d'éthylène avec soit le fluoroéthylène/propylène (FEP), soit le tétrafluoroéthylène (TFE), soit le chlorotrifluoroéthylène (CTFE) ; le perfluoropropyl vinyléther (PPVE), le perfluoroéthyl vinyléther (PEVE), le 2,3,3,3 tétrafluoropropène, et les copolymères d'éthylène avec le perfluorométhylvinyl éther (PMVE), ou leurs mélanges.

17. Matière active selon la revendication 13, caractérisée en ce que le liant est un polyéther choisi parmi les polyoxydes d'alkylène ou les polyalkylène glycols.

15 18. Matière active selon la revendication 13, caractérisée en ce que le conducteur ionique est un sel organique de lithium tel qu'un sel d'imidazolate de lithium, un sulfite de lithium, ou un polyoxyde d'alkylène.

19. Matière active selon la revendication 13 caractérisée en ce que le conducteur 20 électrique carboné est du noir de carbone, du graphite ou du graphène.

20. Matière active selon la revendication 13, caractérisée en ce que l'élément donneur d'électrons est un élément, sous forme de poudre ou sous forme de sel, des colonnes IVa, Va et VIa du tableau périodique, de préférence choisi parmi Se, Te, Ge, 25 Sn, Sb, Bi, Pb, Si ou As.

21. Matière active selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le matériau soufré et les nanocharges carbonées représentent de 20 % à 100 % en poids par rapport au poids total de la matière active.

30

22. Matière active selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle est sous forme de poudre comprenant des particules présentant

une taille moyenne inférieure à 150 µm, un diamètre médian d_{50} compris entre 10 et 60 µm et un diamètre médian d_{90} inférieur à 100 µm.

23. Utilisation de la matière active selon l'une quelconque des revendications
5 précédentes dans une électrode.

10

Figure 1

D (0.19) : 8.44 µm

D (0.50) : 23.13 µm

D (0.99) : 53.56 µm

D (0.96) : 83.50 µm

D (0.97) : 88.88 µm

D (1.00) : 98.18 µm

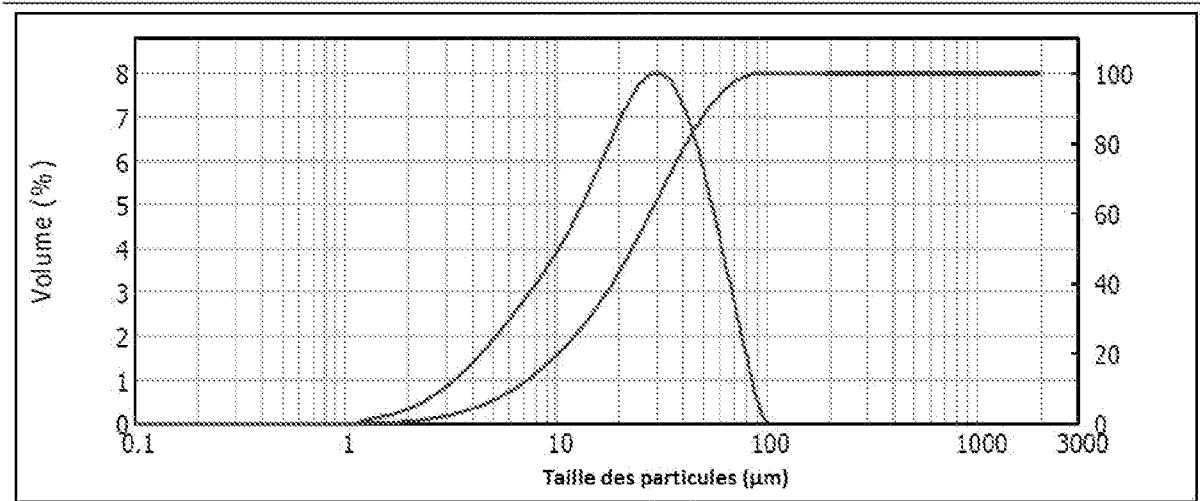
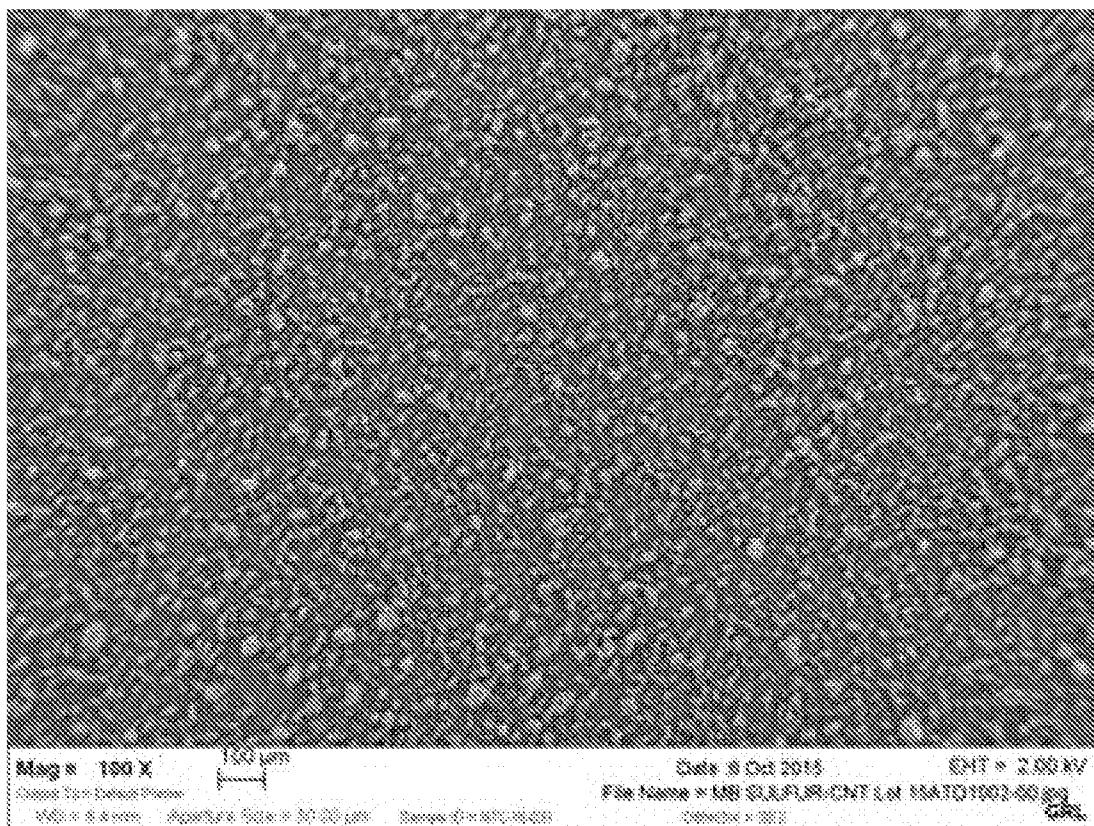


Figure 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/FR2015/053682

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	H01M4/136	H01M4/36
ADD.	H01M4/1397	H01M4/60

H01M4/58	H01M4/62	H01M10/052	H01M4/02
----------	----------	------------	----------

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 948 233 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 21 January 2011 (2011-01-21) cited in the application page 1, line 7 - line 14; claims 1, 3, 4, 5, 7, 8 page 4, line 7 - line 20 page 7, line 6 - line 8 page 7, line 13 - line 20 page 8, line 11 - line 14 page 14, line 14 - line 21 -----	1-8, 11-23
Y	page 1, line 7 - line 14; claims 1, 3, 4, 5, 7, 8 page 4, line 7 - line 20 page 7, line 6 - line 8 page 7, line 13 - line 20 page 8, line 11 - line 14 page 14, line 14 - line 21 -----	10,11
X	US 2013/161557 A1 (CHUNG WINSTON [HK]) 27 June 2013 (2013-06-27) cited in the application paragraphs [0002], [0006], [0014] - [0024]; claims 1, 2, 3 -----	1,4-8, 12,13,21
A	----- -/-	2,3

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 February 2016	01/03/2016
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Fauché, Yann

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/FR2015/053682

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHENG W ET AL: "Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 51, no. 7, 2 August 2005 (2005-08-02), pages 1330-1335, XP028027836, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2005.06.021 [retrieved on 2006-01-05] cited in the application parts "2. Experimental" (especially "2.1 Preparation of novel MWNTs-sulfur composites") and "4. Conclusions"	1,4-8, 12,21
A	----- DATABASE EPODOC [Online] EUROPEAN PATENT OFFICE, THE HAGUE, NL; "Carbon/sulfur composite positive material having long cycle life, and preparation method thereof", XP002738433, Database accession no. CN-201210023158-A the whole document -& CN 103 247 799 A (NO 63971 TROOPS PLA) 14 August 2013 (2013-08-14) abstract; claims 1, 2	2,3
X	----- DATABASE EPODOC [Online] EUROPEAN PATENT OFFICE, THE HAGUE, NL; "Nano carbon sulfur composite material with network structure and preparation method of nano carbon composite material", XP002738434, Database accession no. CN-201110039005-A the whole document -& CN 102 142 554 A (NO 63971 TROOPS OF PLA) 3 August 2011 (2011-08-03) paragraphs [0007], [0010], [0011], [0217], [0218]; claims 1-14	1,4-10, 12,21,23
Y	----- WO 2013/155038 A1 (ARKEMA INC [US]) 17 October 2013 (2013-10-17)	10,11
A	page 1, line 4 - line 9; claims 1, 8, 11, 21-24 page 3, line 23 - line 29 page 4, line 26 - line 30 page 9, line 4 - line 12	1-3

1		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2015/053682

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
FR 2948233	A1 21-01-2011	CN EP FR JP JP KR US WO	102498599 A 2457278 A1 2948233 A1 5726870 B2 2012533862 A 20120039029 A 2012119158 A1 2011010010 A1		13-06-2012 30-05-2012 21-01-2011 03-06-2015 27-12-2012 24-04-2012 17-05-2012 27-01-2011
US 2013161557	A1 27-06-2013	CN HK JP JP KR TW US	102522530 A 1166883 A1 5738222 B2 2013137981 A 20130075621 A 201328004 A 2013161557 A1		27-06-2012 27-03-2015 17-06-2015 11-07-2013 05-07-2013 01-07-2013 27-06-2013
CN 103247799	A 14-08-2013		NONE		
CN 102142554	A 03-08-2011		NONE		
WO 2013155038	A1 17-10-2013	CA CN EP JP KR SG TW US WO	2869969 A1 104221196 A 2837052 A1 2015513206 A 20150008079 A 11201406445W A 201342694 A 2015118535 A1 2013155038 A1		17-10-2013 17-12-2014 18-02-2015 30-04-2015 21-01-2015 27-11-2014 16-10-2013 30-04-2015 17-10-2013

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053682

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV.	H01M4/136	H01M4/36	H01M4/58	
ADD.	H01M4/1397	H01M4/60	H01M4/62	H01M10/052 H01M4/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

H01M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	FR 2 948 233 A1 (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]) 21 janvier 2011 (2011-01-21) cité dans la demande page 1, ligne 7 - ligne 14; revendications 1, 3, 4, 5, 7, 8 page 4, ligne 7 - ligne 20 page 7, ligne 6 - ligne 8 page 7, ligne 13 - ligne 20 page 8, ligne 11 - ligne 14 page 14, ligne 14 - ligne 21 -----	1-8, 11-23
Y	page 1, ligne 7 - ligne 14; revendications 1, 3, 4, 5, 7, 8 page 4, ligne 7 - ligne 20 page 7, ligne 6 - ligne 8 page 7, ligne 13 - ligne 20 page 8, ligne 11 - ligne 14 page 14, ligne 14 - ligne 21 -----	10,11
X	US 2013/161557 A1 (CHUNG WINSTON [HK]) 27 juin 2013 (2013-06-27) cité dans la demande alinéas [0002], [0006], [0014] - [0024]; revendications 1, 2, 3 -----	1,4-8, 12,13,21
A	----- -/-	2,3

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

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

22 février 2016

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

01/03/2016

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040,

Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Fauché, Yann

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053682

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	ZHENG W ET AL: "Novel nanosized adsorbing sulfur composite cathode materials for the advanced secondary lithium batteries", ELECTROCHIMICA ACTA, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, BARKING, GB, vol. 51, no. 7, 2 août 2005 (2005-08-02), pages 1330-1335, XP028027836, ISSN: 0013-4686, DOI: 10.1016/J.ELECTACTA.2005.06.021 [extrait 1e 2006-01-05] cité dans la demande parts "2. Experimental" (especially "2.1 Preparation of novel MWNTs-sulfur composites") and "4. Conclusions" -----	1,4-8, 12,21
A	----- parts "2. Experimental" (especially "2.1 Preparation of novel MWNTs-sulfur composites") and "4. Conclusions"	2,3
X	DATABASE EPODOC [Online] EUROPEAN PATENT OFFICE, THE HAGUE, NL; "Carbon/sulfur composite positive material having long cycle life, and preparation method thereof", XP002738433, Database accession no. CN-201210023158-A le document en entier -& CN 103 247 799 A (NO 63971 TROOPS PLA) 14 août 2013 (2013-08-14) abrégé; revendications 1, 2 -----	1,4-8, 12,21,23
A	----- DATABASE EPODOC [Online] EUROPEAN PATENT OFFICE, THE HAGUE, NL; "Nano carbon sulfur composite material with network structure and preparation method of nano carbon composite material", XP002738434, Database accession no. CN-201110039005-A le document en entier -& CN 102 142 554 A (NO 63971 TROOPS OF PLA) 3 août 2011 (2011-08-03) alinéas [0007], [0010], [0011], [0217], [0218]; revendications 1-14 -----	2,3
Y	WO 2013/155038 A1 (ARKEMA INC [US]) 17 octobre 2013 (2013-10-17)	10,11
A	page 1, ligne 4 - ligne 9; revendications 1, 8, 11, 21-24 page 3, ligne 23 - ligne 29 page 4, ligne 26 - ligne 30 page 9, ligne 4 - ligne 12 -----	1-3

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2015/053682

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2948233	A1 21-01-2011	CN 102498599 A EP 2457278 A1 FR 2948233 A1 JP 5726870 B2 JP 2012533862 A KR 20120039029 A US 2012119158 A1 WO 2011010010 A1	13-06-2012 30-05-2012 21-01-2011 03-06-2015 27-12-2012 24-04-2012 17-05-2012 27-01-2011
US 2013161557	A1 27-06-2013	CN 102522530 A HK 1166883 A1 JP 5738222 B2 JP 2013137981 A KR 20130075621 A TW 201328004 A US 2013161557 A1	27-06-2012 27-03-2015 17-06-2015 11-07-2013 05-07-2013 01-07-2013 27-06-2013
CN 103247799	A 14-08-2013	AUCUN	
CN 102142554	A 03-08-2011	AUCUN	
WO 2013155038	A1 17-10-2013	CA 2869969 A1 CN 104221196 A EP 2837052 A1 JP 2015513206 A KR 20150008079 A SG 11201406445W A TW 201342694 A US 2015118535 A1 WO 2013155038 A1	17-10-2013 17-12-2014 18-02-2015 30-04-2015 21-01-2015 27-11-2014 16-10-2013 30-04-2015 17-10-2013