



(12) **DEMANDE DE BREVET CANADIEN
CANADIAN PATENT APPLICATION**

(13) **A1**

(22) Date de dépôt/Filing Date: 2017/10/02

(41) Mise à la disp. pub./Open to Public Insp.: 2019/04/02

(51) Cl.Int./Int.Cl. *C07D 209/48* (2006.01),
C08G 75/14 (2006.01), *H01M 4/137* (2010.01)

(71) Demandeur/Applicant:
HYDRO-QUEBEC, CA

(72) Inventeurs/Inventors:
LEVESQUE-BELANGER, RACHEL, CA;
PAOLELLA, ANDREA, CA;
DAIGLE, JEAN-CHRISTOPHE, CA;
COMMARIEU, BASILE, CA;
ARMAND, MICHEL, FR;
ZAGHIB, KARIM, CA

(74) Agent: ROBIC

(54) Titre : POLYMERES ET COMPOSES SOUFRES ET LEUR UTILISATION COMME MATERIAU ACTIF
D'ELECTRODE

(54) Title: SULPHUR POLYMERS AND COMPOSITIONS AND THEIR USE AS AN ACTIVE ELECTRODE MATERIAL

(57) Abrégé/Abstract:

La présente technologie concerne un polymère ou composé organique soufré pour utilisation dans un matériau d'électrode positive, notamment dans des batteries au lithium. Plus précisément, l'utilisation de ce polymère ou composé soufré comme matière active d'électrode permet de combiner le soufre et un matériau organique actif de cathode.

ABRÉGÉ

La présente technologie concerne un polymère ou composé organique soufré pour utilisation dans un matériau d'électrode positive, notamment dans des batteries au lithium. Plus précisément, l'utilisation de ce polymère ou composé soufré comme matière active d'électrode permet de combiner le soufre et un matériau organique actif de cathode.

POLYMÈRES ET COMPOSÉS SOUFRÉS ET LEUR UTILISATION COMME MATÉRIAU ACTIF D'ÉLECTRODE

DOMAINE TECHNIQUE

La présente demande se rapporte au domaine des polymères et oligomères pour
5 utilisation comme matériau électrochimiquement actif d'électrode positive,
notamment dans les piles au lithium.

ÉTAT DE LA TECHNIQUE

Une prise de conscience environnementale globale influence un grand nombre de
scientifiques afin de trouver des réponses à la problématique des gaz à effet de
10 serre et à leurs impacts sur notre planète. Sachant que les transports jouent un
rôle majeur dans l'émission des gaz à effet de serre, l'électrification des transports
fait définitivement partie de la solution au réchauffement planétaire. Il est alors
important de concevoir de nouveaux matériaux de batteries plus verts, abordables,
sécuritaires et permettant des performances se rapprochant de celles des
15 combustibles fossiles (telles que l'autonomie et la puissance).

Les cathodes organiques sont des candidats de choix pour la confection de
batteries pouvant répondre à la demande en ce qui a trait au stockage d'énergie.
Un avantage de ces matériaux se situe au niveau de la température de synthèse
qui est beaucoup plus basse que celle des matériaux d'intercalation (Armand *et*
20 *al.*, *Nature*, 2008, 451, 652). De plus, elles sont composées d'éléments abondants
et proposent d'excellentes performances électrochimiques (Le Gall *et al.*, *Journal*
of Power Sources, 2003, 316-320). Par contre, leur plus grand désavantage
concerne la dissolution du matériau actif dans l'électrolyte, ce qui affecte
grandement la stabilité de la batterie (Chen *et al.*, *ChemSusChem* 2008, 1, 348).
25 Les polymères organiques électrochimiquement actifs peuvent permettre de
contrer ou réduire la dissolution du matériau actif pour l'obtention d'un matériau de
plus grande cyclabilité (Zeng *et al.* *Electrochimica Acta*, 2014, 447-454).

Le soufre élémentaire est aussi un candidat pour la confection de batteries possédant une grande densité énergétique. En effet, les batteries lithium-soufre (Li-S) sont très prometteuses compte tenu des avantages qu'offre cet élément, c'est-à-dire une capacité élevée de 1675 mAhg^{-1} et une grande abondance, celle-ci étant due au fait que le soufre est un produit secondaire du raffinage du pétrole (Hyun *et al.*, *ACS Energy Lett.* 2016, 1, 566-572). Par contre, les batteries Li-S présentent également plusieurs inconvénients dont la dissolution des polysulfures (Li_2S_x , $x=4-8$) produits lors de la réduction du soufre durant le cyclage. De plus, une fois dissouts, les polysulfures sont impliqués dans un phénomène appelé « *shuttle effect* » qui déstabilise la surface du lithium (anode). Ce phénomène entraîne une réduction de la stabilité ainsi qu'une faible efficacité coulombique (Zhou *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16736-16743).

Une stratégie employée pour solutionner ce problème comprend l'encapsulation des particules de soufre. Par exemple, Zhou *et al.* (*J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 16736-16743) ont effectué l'enrobage du soufre avec de la polyaniline (PANI) afin d'immobiliser les polysulfures à l'intérieur de cette coquille. L'encapsulation du soufre permet alors d'augmenter la stabilité de la batterie. Par contre, l'ajout de cet élément limite la quantité de soufre dans le matériau actif à seulement 58% en masse, ce qui signifie que 42% en poids du matériau est constitué de matière électrochimiquement inactive, ceci réduisant la densité de charge du matériau d'électrode. Malgré que cette stratégie permette tout de même d'obtenir une efficacité coulombique supérieure à 97%, elle présente toujours une cyclabilité limitée à long terme.

La synthèse de composites carbone-soufre a aussi été présentée. Par exemple, Wang *et al.*, (*Journal of Power Sources*, 2011, 7030–7034) ont effectué la synthèse d'un composite graphène-soufre. Ce nouveau matériau permet d'augmenter non seulement la conductivité intrinsèque, mais permet également d'atteindre une capacité initiale presque équivalente à la valeur théorique. Par contre, la présence de graphène ne permet pas de contrer le phénomène de

dissolution des polysulfures, ce matériau présentant une perte de capacité équivalente à celle du soufre lui-même.

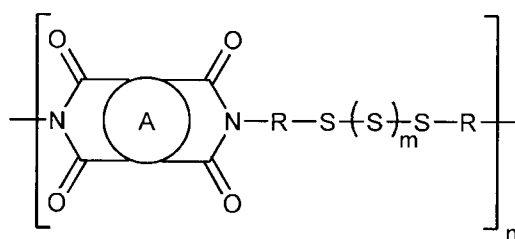
La copolymérisation du soufre élémentaire avec un ou plusieurs monomères organiques a aussi été explorée afin d'obtenir un polymère riche en soufre.

- 5 Lorsque le soufre est chauffé au-delà de 159°C, il y a ouverture du cycle (S₈) formant ainsi un diradical pouvant polymériser de façon radicalaire. Chung *et al.*, (*Nature chemistry*, 2013,5, 518-524) ont développé un copolymère riche en soufre pour les batteries au Li-S. Par vulcanisation inverse, le soufre élémentaire a été copolymérisé avec différents pourcentages de 1,3-diisopropénylbenzène (DIB). La
- 10 copolymérisation permet de créer une matrice pouvant limiter la dissolution des polysulfures. Leurs résultats électrochimiques présentent une grande efficacité coulombienne ainsi qu'une bonne rétention de la capacité. Par contre, comme présenté précédemment, le monomère organique utilisé est électrochimique non actif, ce qui entraîne la présence d'une masse inerte et par conséquent une
- 15 diminution de la densité énergétique.

Par conséquent, il existe donc un besoin pour le développement de nouveaux matériaux d'électrode, par exemple, combinant certains avantages des matériaux précédents tout en excluant au moins l'un de leurs désavantages.

SOMMAIRE

- 20 Selon un premier aspect, la présente description concerne un polymère de Formule I :



Formule I

dans laquelle :

A est choisi parmi les groupements insaturés permettant la délocalisation des électrons, par exemple, les groupements aryles et hétéroaryles substitués ou non substitués, et leurs équivalents polycycliques fusionnés ou non;

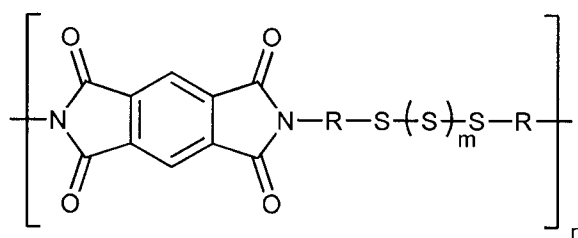
R est un groupement organique de liaison substituée ou non substitué choisi parmi

- 5 C₂₋₆alkylène linéaire ou ramifié, C₂₋₆alkylèneoxy linéaire ou ramifié, C₂₋₆alkylèneglycol linéaire ou ramifié, C₂₋₆alkylèneoxyC₂₋₆alkylène linéaire ou ramifié, poly(C₂₋₆alkylèneglycol) linéaire ou ramifié, C₆₋₁₂arylène, C₃₋₁₂cycloalkylène, C₅₋₁₂hétéroarylène, C₃₋₁₂hétérocycloalkylène;

- m représente le nombre moyen d'atomes de soufre insérés dans le pont disulfure de chaque maillon du polymère et ne peut être nul, c'est-à-dire $m > 0$, par exemple $0 < m \leq 8$, ou $1 \leq m \leq 6$, ou $1 \leq m \leq 4$; et

n représente le nombre moyen d'unités dans le polymère, par exemple, n peut être situé dans l'intervalle de 2 à 500, ou de 5 à 300.

- Selon un mode de réalisation, A est choisi parmi les groupements benzène, naphthalène, pérylène, et biphényle. Par exemple, A est un groupement benzène, le polymère étant de Formule I(a) :

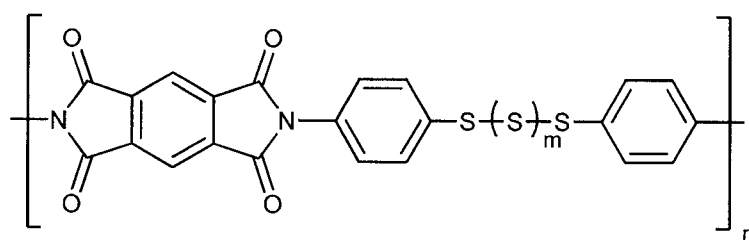


Formule I(a)

dans lequel R, m et n sont tels qu'ici définis.

- 20 Selon un autre mode de réalisation, R est choisi parmi les groupements benzène, éthylène, propylène, poly(éthylène glycol), poly(propylène glycol), et les copolymères d'éthylène glycol et de propylène glycol.

Un exemple de polymère est aussi illustré par la Formule I(b):

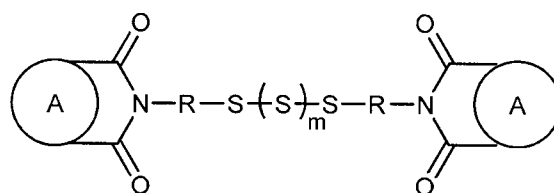


Formule I(b)

dans laquelle m et n sont tels qu'ici définis.

Selon un autre aspect, la présente description concerne un composé de Formule

5 II :

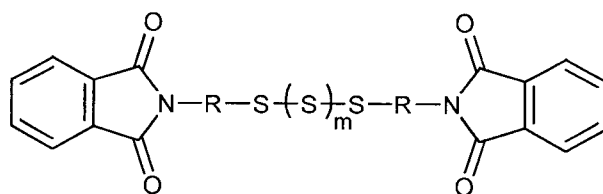


Formule II

dans laquelle A et R sont tels sont tels qu'ici définis, et m représente le nombre d'atomes de soufre insérés dans le pont disulfure du composé, par exemple, m >

10 0, par exemple $0 < m \leq 8$, ou $1 \leq m \leq 6$, ou $1 \leq m \leq 4$.

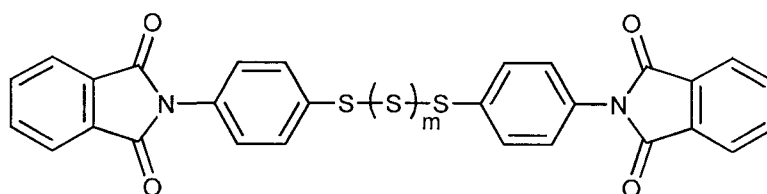
Un exemple de ce composé est représenté par la Formule II(a):



Formule II(a)

dans laquelle R et m sont tels qu'ici définis.

15 Un autre exemple du composé est illustré par Formule II(b):



Formule II(b)

dans laquelle m est tel qu'ici défini.

Selon un autre aspect, la présente description se rapporte à un matériau
 5 d'électrode comprenant un polymère ou un composé tels qu'ici définis. Par
 exemple, le matériau d'électrode comprend en outre un matériau conducteur, un
 liant, ou une combinaison des deux. Le matériau d'électrode peut aussi contenir
 du soufre élémentaire libre (S_n).

Selon un mode de réalisation, le matériau conducteur est choisi parmi le noir de
 10 carbone, le carbone Ketjen^{MC}, le carbone Shawinigan, le noir d'acétylène, le
 graphite, le graphène, les fibres de carbone (telles les nanofibres de carbone (par
 exemple, VGCF formé en phase gazeuse)), et les nanotubes de carbone, ou une
 combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

Selon un mode de réalisation, le liant est un liant polymère de type polyéther,
 15 polymère fluoré, ou un liant soluble dans l'eau. Selon un exemple, le liant polymère
 de type polyéther est linéaire, ramifié et/ou réticulé et est basé sur le poly(oxyde
 d'éthylène) (PEO), le poly(oxyde de propylène) (PPO) ou d'un mélange des deux
 (ou un co-polymère EO/PO), et comprend éventuellement des unités réticulables.
 Selon un autre exemple, le liant polymère fluoré est le PVDF (fluorure de
 20 polyvinylidène) ou le PTFE (polytétrafluoroéthylène). Enfin, des exemples de liants
 solubles dans l'eau incluent le SBR (caoutchouc styrène-butadiène), le NBR
 (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), le HNBR (NBR hydrogéné), le CHR
 (caoutchouc d'épichlorohydrine), ou ACM (caoutchouc d'acrylate), comprenant
 éventuellement du CMC (carboxyméthylcellulose).

Selon un aspect additionnel, la présente description concerne aussi une électrode positive comprenant un matériau d'électrode tel qu'ici défini, appliqué sur un collecteur de courant.

5 Un autre aspect se réfère aux cellules électrochimiques comprenant une cathode, un électrolyte et une anode, dans laquelle la cathode comprend un matériau d'électrode tel qu'ici défini. Dans l'alternative, ces cellules électrochimiques comprennent une électrode négative, un électrolyte et une électrode positive telle qu'ici définie. La présente description se réfère aussi aux piles au lithium comprenant une telle cellule électrochimique.

10 En dernier lieu, la présente description se réfère aux procédés de fabrication des polymères et composés ici définis, des matériaux d'électrodes, des électrodes et des cellules électrochimiques les comprenant. L'utilisation de ces cellules électrochimiques est aussi envisagée, plus particulièrement dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photos, les tablettes
15 ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

BRÈVE DESCRIPTION DES FIGURES

La Figure 1 présente les résultats de capacité (mAh/g) et de pourcentage de rétention de capacité en fonction du nombre de cycles en (A) pour le disulfure de polyimide et en (B) pour le polyimide-co-polysulfure comprenant 35% en poids de soufre.
20

La Figure 2 présente les résultats de capacité (mAh/g) en fonction du voltage (V) pour le premier cycle en C/10 du copolymère présenté à l'Exemple 1(c).

DESCRIPTION DÉTAILLÉE

25 Tous les termes et expressions techniques et scientifiques utilisés ici ont les mêmes définitions que celles généralement comprises par la personne versée

dans l'art de la technologie actuelle. La définition de certains termes et expressions utilisés est néanmoins fournie ci-dessous.

Le terme « environ » tel qu'utilisé dans le présent document signifie approximativement, dans la région de, et autour de. Lorsque le terme « environ »
5 est utilisé en lien avec une valeur numérique, il la modifie, par exemple, au-dessus et en dessous par une variation de 10% par rapport à la valeur nominale. Ce terme peut aussi tenir compte, par exemple, de l'erreur expérimentale d'un appareil de mesure ou de l'arrondissement.

Lorsqu'un intervalle de valeurs est mentionné dans la présente demande, les
10 bornes inférieures et supérieures de l'intervalle sont, à moins d'indication contraire, toujours incluses dans la définition.

Les structures chimiques décrites ici, sont dessinées suivant les conventions du domaine. Aussi, lorsqu'un atome, comme un atome de carbone, tel que dessiné
15 semble inclure une valence incomplète, alors on assume que la valence est satisfaite par un ou plusieurs atomes d'hydrogène même s'ils ne sont pas explicitement dessinés.

Tel qu'ici utilisés, les termes « alkyle » ou « alkylène » réfèrent à des groupements hydrocarbonés saturés ayant entre un et seize atomes de carbone, incluant les
20 groupements linéaires ou ramifiés. Des exemples de groupements alkyles comprennent, sans limitation, méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle, hexyle, heptyle, octyle, nonyle, décyle, isopropyle, *tert*-butyle, *sec*-butyle, isobutyle, et ainsi de suite. Lorsque le groupement alkyle est localisé entre deux groupements fonctionnels, alors le terme alkylène peut également être utilisé, tel que méthylène, éthylène, propylène, et ainsi de suite. Les termes « C_i-C_{ii}alkyle » et « C_i-
25 C_{ii}alkylène » réfèrent respectivement à un groupement alkyle ou alkylène ayant du nombre « i » au nombre « ii » d'atome(s) de carbone.

Tel qu'ici utilisés, les termes « aryle » ou « arylène » réfèrent à des groupements aromatiques possédant $4n+2$ électrons π (pi), où n est un nombre entier allant de

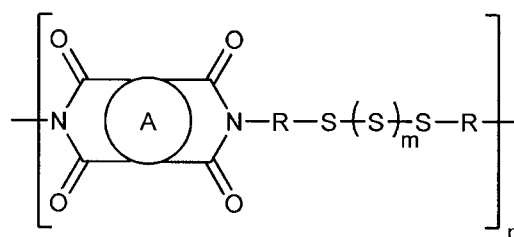
1 à 3, dans un système conjugué monocyclique ou polycyclique (fusionné ou non) et ayant de six à 20 atomes de cycles. Un système polycyclique inclut au moins un cycle aromatique. Le groupement peut être lié directement, ou connecté via un groupement C₁-C₃alkyle. Des exemples de groupements aryles incluent, sans limitation, phényle, benzyle, phénéthyle, 1-phényléthyl, tolyle, naphthyle, biphényle, terphényle, indényle, benzocyclooctényle, benzocycloheptényle, azulényle, acénaphthylényle, fluorényle, phénanthrényle, anthracényle, pérylényle, et ainsi de suite. Lorsque le groupement aryle est localisé entre deux groupements fonctionnels, alors le terme arylène peut également être utilisé. Le terme aryle ou arylène inclut les groupement substitués ou non substitués. Par exemple, le terme "C₆-C_naryle" réfère à un groupe aryles ayant de 6 au nombre "n" indiqué d'atomes de carbone dans la structure cyclique.

Le terme "substitué", lorsqu'inclut en association avec un groupement réfère à un groupement où au moins un atome d'hydrogène a été remplacé par un substituant approprié. Des exemples non-limitatifs de substituants comprennent cyano, halogène (c'est-à-dire F, Cl, Br, ou I), amide, nitro, trifluorométhyle, alkyle inférieur, cycloalkyle, hétérocycloalkyle, aryle, hétéroaryle, alkoxy inférieur, aryloxy, benzyloxy, benzyle, alkoxy-carbonyle, sulfonyle, sulfonate, silane, siloxane, phosphonato, phosphinato, et ainsi de suite. Ces substituants peuvent être aussi substitués si permissible, par exemple, si le celui-ci contient un groupement alkyle, alkoxy, aryle, etc.

La présente description concerne la copolymérisation du soufre élémentaire avec un monomère organique ou la réaction du soufre avec un composé comprenant un pont disulfure. Par exemple, la présente demande comprend un polymère, celui-ci étant le résultat de la copolymérisation du soufre avec un polyimide électrochimiquement actif. Dans l'alternative, la réaction du soufre se fait avec un disulfure de diimide, obtenant ainsi un composé comprenant une partie sulfurée et une partie organique, les deux étant électrochimiquement actives. Non seulement ces composés et polymères permettront d'améliorer les performances électrochimiques du soufre en réduisant ou en éliminant les problèmes de

dissolution, ils pourraient également contribuer à la capacité étant donné la présence de la partie organique, celle-ci étant aussi active en oxydoréduction. Le matériau d'électrode comprenant le polymère ou composé ici décrit peut donc être qualifié de matériau d'électrode positive hybride organo-soufre.

- 5 Par exemple, le polymère est un copolymère composé d'un segment polyimide électrochimiquement actif et d'un segment polysulfure de (forme $-(S)_m-$, où $m \geq 1$). Un exemple de polymère est représenté par la Formule I :



Formule I

- 10 dans laquelle :

A est choisi parmi les groupements insaturés permettant la délocalisation des électrons, par exemple, les groupements aryles et hétéroaryles? substitués ou non substitués, et leurs équivalents polycycliques fusionnés ou non;

R est un groupement organique de liaison substitué ou non substitué choisi parmi

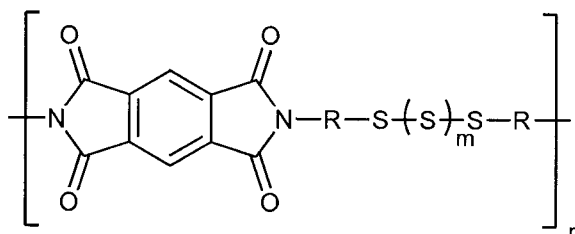
- 15 C₂₋₆alkylène linéaire ou ramifié, C₂₋₆alkylèneoxy linéaire ou ramifié, C₂₋₆alkylène glycol linéaire ou ramifié, C₂₋₆alkylèneoxyC₂₋₆alkylène linéaire ou ramifié, poly(C₂₋₆alkylène glycol) linéaire ou ramifié, C₆₋₁₂arylène, C₃₋₁₂cycloalkylène, C₅₋₁₂hétéroarylène, C₃₋₁₂hétérocycloalkylène;

- 20 m représente le nombre moyen d'atomes de soufre insérés dans le pont disulfure de chaque maillon du polymère et ne peut être nul, c'est-à-dire $m > 0$, par exemple $0 < m \leq 8$, ou $1 \leq m \leq 6$, ou $1 \leq m \leq 4$; et

n représente le nombre moyen d'unités dans le polymère, par exemple, n peut être situé dans l'intervalle de 2 à 500, ou de 5 à 300.

Selon un exemple, A peut être choisi parmi les groupements benzène, naphthalène, pérylène, et biphényle.

Par exemple, A est un groupement benzène et le polymère est de Formule I(a) :



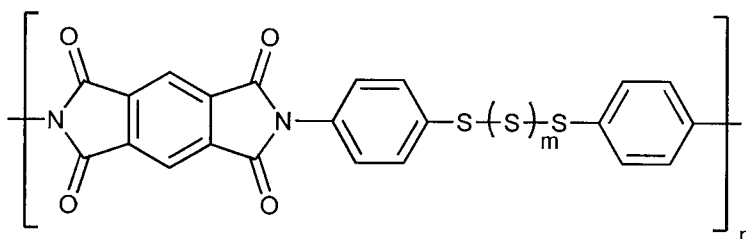
5

Formule I(a)

dans laquelle R, m et n sont tels que définis ici.

Selon un autre exemple, R peut être choisi parmi les groupements benzène, éthylène, propylène, poly(éthylène glycol), poly(propylène glycol), et les copolymères d'éthylène glycol et de propylène glycol.

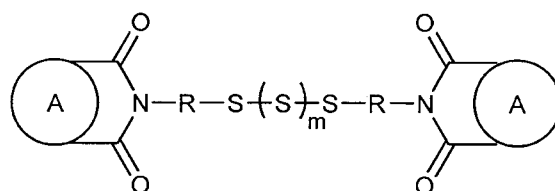
10 Par exemple, A et R sont des groupements benzène et le polymère est de Formule I(b) :



Formule I(b)

dans laquelle m et n sont tels que définis ici.

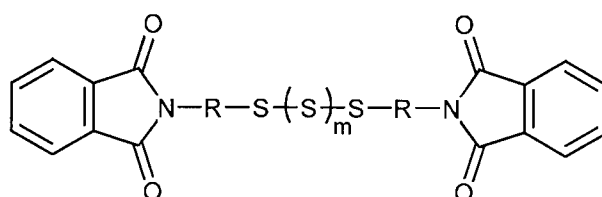
15 Selon un autre exemple, le matériau actif est plutôt un composé de Formule II :



Formule II

dans laquelle A et R sont tels que définis ici et m représente le nombre d'atomes de soufre inséré dans le pont disulfure du composé, par exemple, $m > 0$, par exemple $0 < m \leq 8$, ou $1 \leq m \leq 6$, ou $1 \leq m \leq 4$.

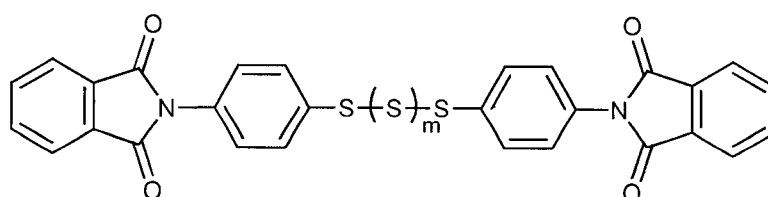
Par exemple, A est un benzène et le polymère est de Formule II(a) :



Formule II(a)

dans laquelle R et m sont tels que définis ici.

Par exemple, R est un benzène et le polymère est de Formule II(b) :



Formule II(b)

dans laquelle m est tel que défini ci-dessus.

La présente demande décrit aussi un procédé de synthèse des polymères tels qu'ici définis et comprenant un hybride organo-sulfuré comprenant des étapes de polymérisation et de sulfuration par réaction avec du soufre élémentaire, ces

étapes étant effectuées dans un ordre ou l'autre. Par exemple, le procédé comprend les étapes suivantes :

- a) polymérisation par polycondensation entre un dianhydride et un disulfure de diamine afin de former un polyimide électrochimiquement actif, et
- 5 b) insertion d'un segment polysulfure (de forme $-(S)_m-$; où $m \geq 1$), par copolymérisation du polyimide électrochimiquement actif et du soufre élémentaire S_8 .

Selon un exemple, le segment organique du copolymère est synthétisé par polycondensation entre le dianhydride pyromellitique (1) et le disulfure de 4-aminophényle (2) pour former le polyimide (3). Par exemple, la polycondensation s'effectue à une température d'environ 150 °C. Le copolymère peut être préparé par un procédé de polymérisation comme illustré dans le Schéma 1:

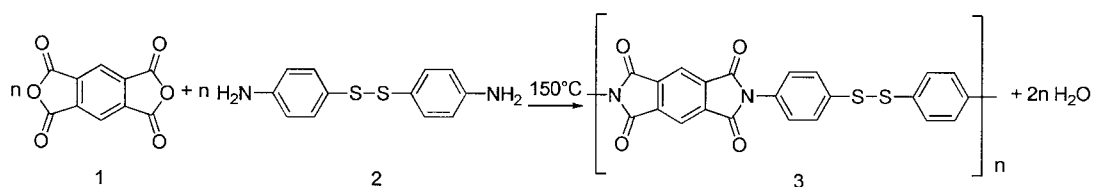


Schéma 1

- 15 Selon un exemple, le segment polysulfure (de forme $-(S)_m-$; où $m \geq 1$) est inséré au niveau du lien disulfure. L'insertion peut alors s'effectuer en chauffant à une température de 150 °C ou plus, ou 185 °C ou plus, ou se situant entre 160 °C et 200 °C, le polyimide électrochimiquement actif comprenant le pont disulfure ainsi que du soufre élémentaire S_8 . L'étape de chauffage permet l'ouverture du cycle du soufre élémentaire S_8 afin d'insérer un segment polysulfure (de forme $-(S)_m-$; où $m \geq 1$) dans le lien disulfure et de former un polysulfure. L'insertion du segment polysulfure peut être effectué par un procédé tel qu'illustré dans le Schéma 2 dans lequel l'insertion du segment polysulfure (de forme $-(S)_m-$; où $m \geq 1$) est effectué sur le pont disulfure du polyimide (3) à 185 °C afin d'obtenir un polyimide-co-
- 20 polysulfure (4):
- 25

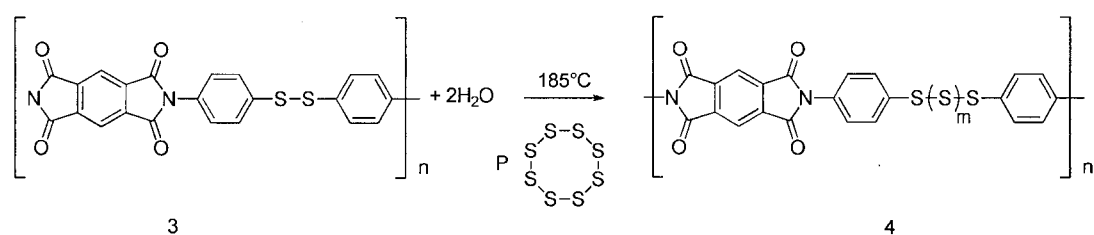


Schéma 2

Dans l'alternative, la présente demande décrit un procédé synthèse des polymères tels qu'ici définis et comprenant un hybride organo-sulfuré comprenant les étapes suivantes :

5

a) synthèse d'un co-monomère amino-soufré par l'insertion d'un segment polysulfure (de forme $-(S)_m-$; où $m \geq 1$) s'effectuant par polymérisation d'un disulfure de diamine et de soufre élémentaire S_8 ; et

10

b) polycondensation du co-monomère amino-soufré et du dianhydride afin de former le polyimide.

Selon un exemple, le segment polysulfure (de forme $-(S)_m-$; où $m \geq 1$) est inséré au niveau du lien disulfure du disulfure de diamine. L'insertion peut s'effectuer en chauffant à une température de 150°C ou plus, ou 185°C ou plus, ou se situant entre 160°C et 200°C , le soufre élémentaire S_8 et le disulfure de de diamine comprenant le pont disulfure. L'étape de chauffage permet l'ouverture du cycle du soufre élémentaire S_8 afin d'insérer un segment polysulfure dans le lien disulfure afin de former un polysulfure. L'insertion du segment polysulfure peut être effectué par un procédé tel qu'illustré au Schéma 3 dans lequel l'insertion du segment polysulfure est effectué à 185°C sur le pont disulfure du disulfure de 4-aminophényle (2) afin d'obtenir un co-monomère amino-soufré (3):

20

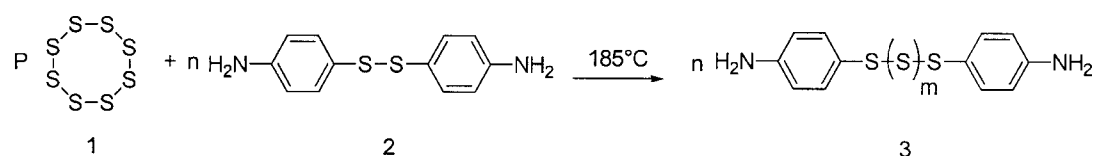


Schéma 3

Selon un exemple, la polymérisation s'effectue ensuite par polycondensation entre le co-monomère amino-soufré (3) et le dianhydride pyromellitique (4) pour former le polyimide-co-polysulfure (5). La polycondensation peut s'effectuer, par exemple, à une température d'environ 150 °C. Le polymère peut être préparé par un procédé

5

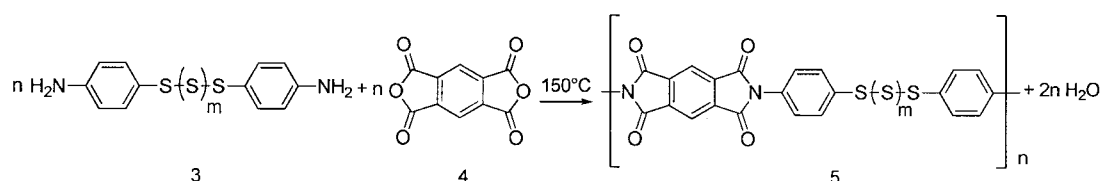


Schéma 4

Dans lequel les valeurs de m et n sont déterminées en fonction du pourcentage massique de soufre dans le mélange réactionnel. Le pourcentage massique de soufre dans le copolymère peut varier de 0,1% à 99,9%, par exemple, entre 5% et 95%. Le polymère peut aussi contenir une certaine quantité résiduelle de soufre élémentaire libre non-inséré dans le lien disulfure, particulièrement lorsqu'une grande proportion de soufre est incluse à l'étape d'insertion.

10

La présente demande propose également un matériau d'électrode positive comprenant un polymère ou composé tel qu'ici défini comme matériau électrochimiquement actif. Selon un exemple, le matériau d'électrode positive peut comprendre en outre un matériau conducteur d'électrons, un liant, ou une combinaison. Le matériau d'électrode peut aussi contenir du soufre élémentaire libre (S_n).

15

Des exemples non limitatifs de matériau conducteur peuvent comprendre une source de carbone telle que le noir de carbone, le carbone Ketjen™, le carbone Shawinigan, le noir d'acétylène, le graphite, le graphène, les fibres de carbone (telles les nanofibres de carbone (par exemple, VGCF formé en phase gazeuse)), et les nanotubes de carbone, ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci. Par

20

exemple, le matériau conducteur est une combinaison de VGCF et de Ketjen™ Black.

Des exemples non limitatifs de liants comprennent un polymère de type polyéther linéaire, ramifié et/ou réticulé et pouvant être basé sur le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), le poly(oxyde de propylène) (PPO) ou d'un mélange des deux (ou un copolymère EO/PO), et comprenant éventuellement des unités réticulables; un polymère fluoré tel que le fluorure de polyvinylidène (PVDF) ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE); ou un liant soluble dans l'eau tel que le caoutchouc styrène-butadiène (SBR), le caoutchouc acrylonitrile-butadiène (NBR), le NBR hydrogéné (HNBR), le caoutchouc d'épichlorohydrine (CHR), ou caoutchouc d'acrylate (ACM), et comprenant optionnellement du carboxyméthylcellulose (CMC). Par exemple, le liant est le PVDF et est dissout dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) lorsque mélangé aux autres composantes d'un matériau d'électrode positive pour l'épandage, le solvant étant ensuite éliminé.

Selon un exemple, le matériau d'électrode positive peut être appliqué sur un collecteur de courant (par exemple, aluminium, cuivre) alternativement l'électrode positive peut être autosupportée. Par exemple, le collecteur de courant est l'aluminium.

La présente demande propose également une cellule électrochimique comprenant au moins le matériau d'électrode positive tel qu'ici défini, une électrode négative et un électrolyte.

L'électrolyte est alors choisi pour sa compatibilité avec les différents éléments de la batterie. Tout type électrolyte est envisagé, par exemple, les électrolytes liquides, gels ou solides.

Les électrolytes compatibles comprennent généralement au moins un sel de lithium tel que l'hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆), le bis(trifluoromethanesulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI), le

bis(fluorosulfonyl)imidure de lithium (LiFSI), le 2-trifluorométhyl-4,5-dicyanoimidazolate de lithium (LiTDI), le 4,5-dicyano-1,2,3-triazolate de lithium (LiDCTA), le bis (pentafluoroéthylsulfonyl) imide de lithium (LiBETI), le tétrafluoroborate de lithium (LiBF₄), le bis(oxalato) borate de lithium (LiBOB), le nitrate de lithium (LiNO₃), le chlorure de lithium (LiCl), le bromure de lithium (LiBr), le fluorure de lithium (LiF), et les compositions les comprenant dissous dans un solvant non aqueux (organique) ou dans un polymère solvant. Par exemple, l'électrolyte est le LiTFSI dissout dans le diméthoxyéthane (DME) et de 1,3-dioxolane (DOL) (DME/DOL) et de nitrate de lithium (1%, LiNO₃).

10 Selon un autre aspect, une cellule électrochimique de la présente demande est comprise dans un accumulateur au lithium. Par exemple, l'accumulateur au lithium est une batterie lithium-soufre.

Selon un autre aspect, les cellules électrochimiques de la présente demande sont utilisées dans des appareils nomades, par exemple les téléphones portables, les appareils photos, les tablettes ou les ordinateurs portables, dans des véhicules électriques ou hybrides, ou dans le stockage d'énergie renouvelable.

EXEMPLES

Les exemples qui suivent sont à titre d'illustration et ne doivent pas être interprétés comme limitant davantage la portée de l'invention telle que décrite.

20 **Exemple 1 – Synthèse de matériaux actifs d'électrodes hybrides organo-sulfurés**

a) Copolymérisation de dianhydride pyromellitique, de disulfure de 4-aminophényle et de soufre (5% en masse)

La synthèse du matériau d'électrode a été effectuée dans un flacon de 25 mL muni d'un barreau magnétique. Le matériau actif d'électrode a été préparé en combinant 0,085 g de soufre élémentaire S₈ (0,33 mmol) et 0,745 g de disulfure de 4-aminophényle (3 mmol). Le flacon a ensuite été fermé hermétiquement et mis sous

un flux de gaz inerte (N_2). Une fois l'atmosphère du flacon purgé, le mélange a été chauffé à une température de $185^\circ C$ sous agitation constante de 500 rpm durant environ 30 minutes, jusqu'à l'obtention d'un liquide homogène. Le mélange a ensuite été refroidi à une température de $150^\circ C$ et le bouchon hermétique a ensuite été retiré afin d'ajouter 0,654 g de dianhydride pyromellitique (3 mmol) préalablement dissout dans un solvant organique, le N,N-diméthylformamide (DMF). Le flacon contenant le mélange a ensuite été recouvert et gardé à une température de $150^\circ C$ sous agitation (500 rpm) pour une durée de 26 heures. Le mélange a ensuite été refroidi. Le solide ainsi produit a été récupéré, lavé avec du tétrahydrofurane (THF) et séché sous vide afin de sublimer le soufre n'ayant pas réagi. Finalement, le pourcentage de soufre dans le matériau actif d'électrode (polymère) produit a été déterminé par analyse élémentaire. Le matériau actif d'électrode du présent exemple comprenait 5% de soufre.

b) Copolymérisation de dianhydride pyromellitique, de disulfure de 4-aminophényle et de soufre (25% en masse)

La synthèse d'un matériau actif d'électrode a été effectuée selon le procédé présenté à l'Exemple 1(a). Les masses de soufre élémentaire S_8 et de disulfure de 4-aminophényle pour la synthèse du co-monomère amino-soufré étaient respectivement de 0,309 g (1,206 mmol) et de 0,447 g (1,8 mmol) et la masse de dianhydride pyromellitique pour la polycondensation était de 0,393 g (1,8mmol). Le matériau actif d'électrode ainsi produit comprenait 25% en masse de soufre tel que déterminé par analyse élémentaire.

c) Copolymérisation de dianhydride pyromellitique, de disulfure de 4-aminophényle et de soufre (35% en masse)

La synthèse d'un matériau actif d'électrode a été effectuée selon le procédé présenté à l'Exemple 1(a). Les masses de soufre élémentaire S_8 et de disulfure de 4-aminophényle pour la synthèse du co-monomère amino-soufré étaient respectivement de 1,033 g (4,026 mmol) et de 1 g (4,026 mmol) et la masse de dianhydride pyromellitique pour la polycondensation était de 0,878 g (4,026 mmol).

Le matériau actif d'électrode ainsi produit comprenait 35% en masse de soufre tel que déterminé par analyse élémentaire.

d) Copolymérisation de dianhydride pyromellitique, de disulfure de 4-aminophényle et de soufre (63% en masse)

- 5 La synthèse de ce matériau actif d'électrode a été effectuée selon le procédé présenté à l'Exemple 1(a). Les masses de soufre élémentaire S₈ et de disulfure de 4-aminophényle pour la synthèse du co-monomère amino-soufré étaient respectivement de 2,463 g (9,6 mmol) et de 0,397 g (1,6 mmol) et la masse de dianhydride pyromellitique pour la polycondensation était de 0,349 g (1,6 mmol).
- 10 Le matériau actif d'électrode ainsi obtenu comprenait 63% en masse de soufre tel que déterminé par analyse élémentaire.

e) Copolymérisation de dianhydride pyromellitique, de disulfure de 4-aminophényle et de soufre (95% en masse)

- La synthèse de ce matériau actif d'électrode a été effectuée selon le procédé
- 15 présenté à l'Exemple 1(a). Les masses de soufre élémentaire S₈ et de disulfure de 4-aminophényle pour la synthèse du co-monomère amino-soufré étaient respectivement de 8,978 g (35 mmol) et de 0,248 g (1 mmol) et la masse de dianhydride pyromellitique pour la polycondensation était de 0,218 g (1 mmol). Le matériau actif d'électrode ainsi produit comprenait 95% en masse de soufre tel que
- 20 déterminé par analyse élémentaire.

Exemple 2 – Préparation de cellules électrochimiques

a) Cathode

- Le matériau de la cathode est composé de 60% en masse du matériau d'électrode organo-sulfuré hybride, soit le polyimide-co-polysulfure de l'Exemple 1, soit de
- 25 polyimide disulfure (référence), 30% en masse de carbone conducteur (15% VGCF et 15% de carbone Ketjen^{MC} 600) et de 10% en masse de liant, soit le

poly(fluorure de vinylidène) (PVDF) dissout dans le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP). Le collecteur de courant est l'aluminium. Le solvant est évaporé après l'épandage.

b) Électrolyte

L'électrolyte consiste en une solution de concentration 1M de bis(trifluoromethanesulfonyl)imide de lithium (LiTFSI) dissout dans un mélange de diméthoxyéthane et de 1,3-dioxolane (DME/DOL) et de nitrate de lithium (1%, LiNO₃).

c) Anode

L'anode est composée de lithium métallique sous forme de film mince.

d) Cellule électrochimique

Des cellules sont donc préparées avec les éléments suivants :

Li / Électrolyte / Cathode / Al

Cellule 1

La Cellule 1 comprend la cathode référence comprenant du polyimide disulfure présenté à l'Exemple 2 (a), l'électrolyte présenté à l'Exemple 2 (b) et une anode composée de lithium métallique présenté à l'Exemple 2 (c).

Cellule 2

La Cellule 2 comprend la cathode présentée à l'Exemple 2 (a) qui comprend le matériau d'électrode de l'Exemple 1(c), l'électrolyte présenté à l'Exemple 2 (b) et une anode composée de lithium métallique présenté à l'Exemple 2 (c).

Exemple 3 – Propriétés électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été effectuées sur les cellules électrochimiques de l'Exemple 2(d). Comme démontré avec la Figure 1 la présence de soufre inséré dans le pont disulfure permet l'obtention d'un matériau plus performant ayant une

capacité et une cyclabilité améliorées. Les Figures 1(A) et 1(B) présentent respectivement les résultats de capacité et de rétention de la capacité en fonction du nombre de cycles pour la Cellule 1 (référence) et pour la Cellule 2. En effet, en comparant les résultats présentés, une amélioration significative de la capacité ainsi que du pourcentage de rétention de la capacité est observable pour la Cellule 2 en comparaison de la Cellule 1.

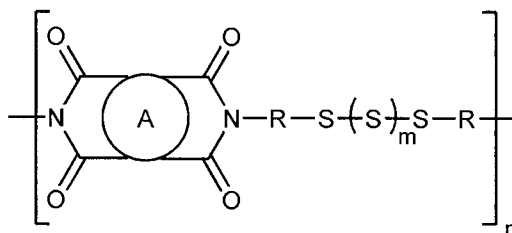
La Figure 2 présente les résultats de capacité en fonction du voltage pour le premier cycle en C/10 de la Cellule 2 dans lequel la contribution du polymère à la capacité du nouveau matériau peut être constatée par la présence du plateau à environ 2,2V.

La Cellule 2 obtient une capacité de première décharge de 338 mAhg^{-1} en C/10 ($C= 660 \text{ mAhg}^{-1}$) et un pourcentage de rétention de capacité de 65% après 100 cycles en C/2.

Plusieurs modifications pourraient être effectuées à l'un ou l'autre des modes de réalisations décrits ci-dessus sans sortir du cadre de la présente invention telle qu'envisagée. Les références, brevets ou documents de littérature scientifique référés dans la présente demande sont incorporés ici par référence dans leur intégralité et à toutes fins.

REVENDEICATIONS

1. Polymère de Formule I:



Formule I

5 dans laquelle :

A est choisi parmi les groupements insaturés permettant la délocalisation des électrons, par exemple, les groupements aryles et hétéroaryles? substitués ou non substitués, et leurs équivalents polycycliques fusionnés ou non;

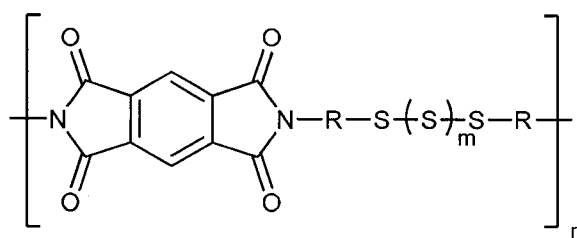
R est un groupement organique de liaison substitué ou non substitué choisi parmi
10 C₂₋₆alkylène linéaire ou ramifié, C₂₋₆alkylèneoxy linéaire ou ramifié, C₂₋₆alkylèneglycol linéaire ou ramifié, C₂₋₆alkylèneoxyC₂₋₆alkylène linéaire ou ramifié, poly(C₂₋₆alkylèneglycol) linéaire ou ramifié, C₆₋₁₂arylène, C₃₋₁₂cycloalkylène, C₅₋₁₂hétéroarylène, C₃₋₁₂hétérocycloalkylène;

m représente le nombre moyen d'atomes de soufre insérés dans le pont disulfure
15 de chaque maillon du polymère et ne peut être nul, c'est-à-dire $m > 0$, par exemple $0 < m \leq 8$, ou $1 \leq m \leq 6$, ou $1 \leq m \leq 4$; et

n représente le nombre moyen d'unités dans le polymère, par exemple, n peut être
situé dans l'intervalle de 2 à 500, ou de 5 à 300.

2. Polymère selon la revendication 1, dans lequel A est choisi parmi les
20 groupements benzène, naphtalène, pérylène, et biphényle.

3. Polymère selon la revendication 1 ou 2, le polymère étant de Formule I(a) :

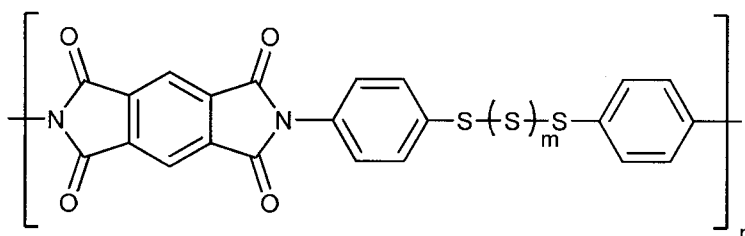


Formule I(a)

dans laquelle R, m et n sont tels que définis à la revendication 1.

4. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel R est choisi parmi les groupements benzène, éthylène, propylène, poly(éthylène glycol), poly(propylène glycol), et les copolymères d'éthylène glycol et de propylène glycol.

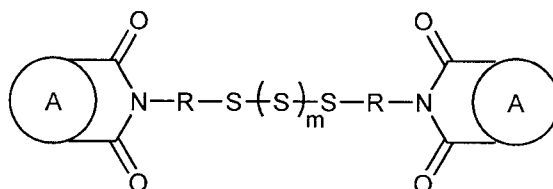
5. Polymère selon la revendication 4, le polymère étant de Formule I(b):



Formule I(b)

dans laquelle m et n sont tels que définis à la revendication 1.

6. Composé de Formule II :

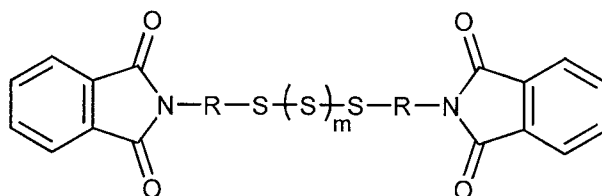


Formule II

- 15 dans laquelle A et R sont tels que définis à l'une quelconque des revendications 1, 2 et 4, et m représente le nombre d'atomes de soufre insérés dans le pont

disulfure du composé, par exemple, $m > 0$, par exemple $0 < m \leq 8$, ou $1 \leq m \leq 6$, ou $1 \leq m \leq 4$.

7. Composé selon la revendication 6, le composé étant de Formule II(a):

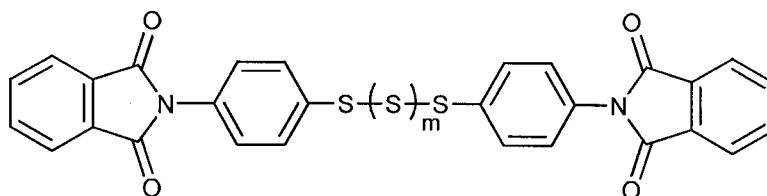


5

Formule II(a)

dans laquelle R et m sont tels que définis à la revendication 6.

8. Composé selon la revendication 6, le composé étant de Formule II(b):



Formule II(b)

10 dans laquelle m est tel que défini à la revendication 6.

9. Matériau d'électrode comprenant un polymère tel que défini selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 ou un composé tel que défini selon l'une quelconque des revendications 6 à 8.

10. Matériau d'électrode selon la revendication 9, lequel comprend en outre du soufre élémentaire.

15

11. Matériau d'électrode selon la revendication 9 ou 10, lequel comprend en outre un matériau conducteur, un liant, ou une combinaison.

12. Matériau d'électrode selon la revendication 11, dans lequel le matériau conducteur est choisi parmi le noir de carbone, le carbone Ketjen^{MC}, le carbone Shawinigan, le noir d'acétylène, le graphite, le graphène, les fibres de carbone

20

(telles les nanofibres de carbone (par exemple, VGCF formé en phase gazeuse)), et les nanotubes de carbone, ou une combinaison d'au moins deux de ceux-ci.

13. Matériau d'électrode selon la revendication 11 ou 12, dans lequel le liant est un liant polymère de type polyéther, polymère fluoré, ou un liant soluble dans l'eau.

5 14. Matériau d'électrode selon la revendication 13, dans lequel le liant polymère de type polyéther est linéaire, ramifié et/ou réticulé et est basé sur le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), le poly(oxyde de propylène) (PPO) ou d'un mélange des deux (ou un co-polymère EO/PO), et comprend éventuellement des unités réticulables.

10 15. Matériau d'électrode selon la revendication 13, dans lequel le liant polymère fluoré est le PVDF (fluorure de polyvinylidène) ou le PTFE (polytétrafluoroéthylène).

16. Matériau d'électrode selon la revendication 13, dans lequel le liant soluble dans l'eau est le SBR (caoutchouc styrène-butadiène), le NBR (caoutchouc acrylonitrile-butadiène), le HNBR (NBR hydrogéné), le CHR (caoutchouc d'épichlorohydrine), ou ACM (caoutchouc d'acrylate), comprenant optionnellement du CMC (carboxyméthylcellulose).

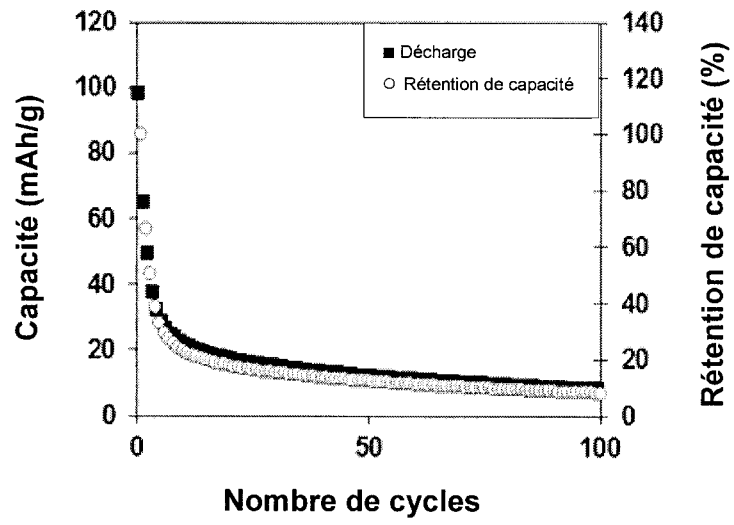
17. Électrode positive comprenant un matériau d'électrode selon l'une quelconque des revendications 9 à 16 appliqué sur un collecteur de courant.

20 18. Cellule électrochimique comprenant une cathode, un électrolyte et une anode, dans lequel la cathode comprend un matériau d'électrode tel que défini à l'une quelconque des revendications 9 à 16.

19. Cellule électrochimique comprenant une électrode négative, un électrolyte et une électrode positive telle que définie à la revendication 17.

25 20. Pile au lithium comprenant une cellule électrochimique telle que définie à la revendication 18 ou 19.

A



B

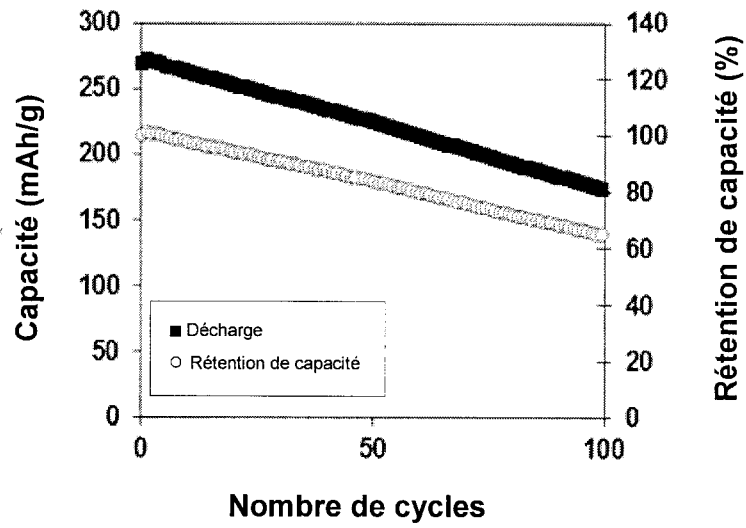


Figure 1

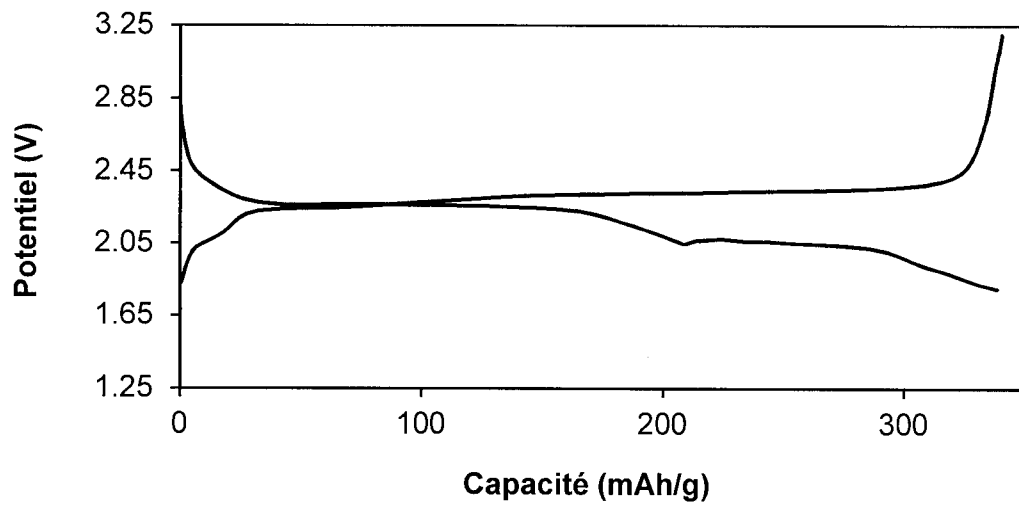


Figure 2