

**BATTERIE LITHIUM/SOUFRE À CAPACITÉ AUGMENTÉE ET PROCÉDÉ DE FABRICATION ASSOCIÉ**

[0001] La présente invention concerne le domaine des batteries et plus spécifiquement des batteries à base de soufre de hautes densités d'énergie et de puissance. En particulier, la  
5 présente invention concerne une batterie comprenant un matériau composite comprenant du soufre et du carbone présentant des performances améliorées. L'invention concerne également un procédé de préparation d'une telle batterie.

**[Art antérieur]**

10 [0002] Le développement des batteries rechargeables de haute densité énergétique est d'un très fort intérêt technologique et commercial. De telles batteries équipent déjà les systèmes d'électronique portable (e.g. batteries Li-ion) ou les voitures hybrides (e.g. batteries Ni-MH). Toutefois, en raison de la demande croissante en énergie pour les applications électroniques,  
de transport et de stockage sur réseau, le besoin se renforce pour des batteries ayant des  
15 capacités de stockage et de décharge de plus en plus importantes.

[0003] Les batteries d'accumulateurs à base de soufre, telles que les batteries d'accumulateurs lithium/soufre (Li/S) ou batteries Li/S sont pressenties comme des alternatives prometteuses aux batteries Li-ion. En outre, les batteries sodium-soufre présentent des capacités de stockage élevées et sont principalement utilisées en soutien de sources d'énergies  
20 renouvelables. En effet, le soufre présente les avantages d'être abondant, léger, de bas coût et non toxique, ce qui permet d'envisager le développement des batteries à base de soufre à grande échelle. En outre, l'intérêt pour ce type de batterie vient notamment de la forte densité d'énergie potentielle du soufre. En effet, la conversion électrochimique du soufre élémentaire en ion sulfure ( $S^{2-}$ ) offre une capacité théorique de 1675 mAh / g comparée à moins de 300  
25 mAh / g pour une cathode de cellules Li-ion conventionnelle.

[0004] Néanmoins, le développement des batteries Li-S classiques continuent à souffrir d'une baisse de capacité relativement rapide au cyclage. Ainsi, la demanderesse a proposé d'ajouter un composant organosoufré comprenant une liaison  $-S-S_n-$ , où n est supérieur ou égal à 1, dans l'électrolyte, dans la cathode ou dans le séparateur de façon à empêcher la formation des  
30 espèces insolubles de sulfure de lithium (e.g. LiS et  $LiS_2$ ) réduisant ainsi leur dépôt dans les éléments de la batterie et la perte d'espèces réactives lors de cycles de charge / décharge

répétés. Cela a permis d'observer une bonne stabilité au cyclage de la batterie (CN106058229). En outre, il a été proposé de modifier les fonctionnalités de ces espèces organosoufrées de façon à contrôler leur répartition dans la cathode / catholyte. Néanmoins, les batteries proposées comportant de telles caractéristiques ont présenté une capacité de l'ordre de 200  
5 mAh/g (WO2013155038) ou 400 W/kg (EP0739544).

[0005] Le Soufre est une matière active de cathode très attractive pour sa capacité spécifique théorique très élevée de 1672 mAh/g, très supérieure à toute matière active conventionnelle. Mais son inconvénient majeur est la faible conductivité électronique et ionique du soufre. Habituellement, la formulation de la cathode à base de soufre contient en plus du soufre un  
10 conducteur électrique carboné et une grande partie de l'état de l'art sur l'architecture de la batterie Li-S est dédié à l'optimisation du rapport Soufre - Carbone au sein de la cathode ou à l'utilisation d'autres formes de carbone telles que des nanotubes de carbone (NTC).

[0006] Les NTC s'avèrent difficiles à manipuler et à disperser, en raison de leur faible taille, de leur pulvérulence et, éventuellement, lorsqu'ils sont obtenus par dépôt chimique en phase  
15 vapeur, de leur structure enchevêtrée générant de fortes interactions de Van Der Waals entre leurs molécules. Le mélange de la matière active et de l'additif conducteur peut se faire de différentes façons. Il a été proposé par la demanderesse un composite Soufre-Carbone, plus particulièrement Soufre-NTC, formé par voie fondue permettant de rendre la cathode plus conductrice (WO2016066944). C'est une approche permettant de diminuer la quantité de  
20 charge carbonée nécessaire pour le fonctionnement de la cathode, donc à augmenter le taux de soufre dans la cathode. Néanmoins, des batteries basées sur une telle matière active ont présenté des capacités de l'ordre de 1250 mAh/g à un régime C/10 encore inférieures à la capacité théorique du soufre de 1672 mAh/g (WO2016102942).

[0007] En outre, il a été proposé des cellules électrochimiques comportant des espèces  
25 organosoufrées capables d'améliorer les performances de telles cellules électrochimiques au cours de cycles répétés de décharge et de charge batteries (US2017/084953) d'autres ont montré en outre une augmentation de la capacité (US2014/170459 et Shuru Chen et al. 2016, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 4231 –4235).

[0008] Ainsi, malgré les améliorations de stabilité au cyclage obtenues avec les méthodes de  
30 l'art antérieur, il existe un besoin pour des batteries présentant une capacité élevée et une vitesse de cyclage augmentée.

**[Problème technique]**

[0009] L'invention a donc pour but de remédier aux inconvénients de l'art antérieur. En particulier, l'invention a pour but de proposer une batterie à base de Soufre présentant une capacité améliorée. L'invention a également pour but de proposer une batterie à base de Soufre  
5 présentant un cyclage plus rapide.

[0010] L'invention a en outre pour but de proposer un procédé de préparation d'une telle batterie, ledit procédé étant rapide et simple à mettre en œuvre.

**[Brève description de l'invention]**

10 [0011] La présente invention porte sur une batterie comprenant une anode, un séparateur, une cathode comprenant un matériau composite à base de soufre et de matériau carboné, et un catholyte, caractérisée en ce que le catholyte comporte au moins une espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode et de préférence en ce que le matériau composite a été formé en voie fondue.

15 [0012] Comme cela sera présenté par la suite, la batterie selon l'invention présente une capacité spécifique supérieure à la capacité spécifique observée pour les batteries à base de soufre. En effet, les batteries Li-S de l'art antérieur présentent des capacités à la décharge initiales inférieures à 1670 mAh/g avec en majorité des capacités à la décharge initiales de l'ordre de 1000 mAh/g, alors que la batterie selon l'invention présente une capacité à la  
20 décharge initiale généralement supérieure à 1800 mAh/g. En outre, comme cela sera présenté, la batterie selon l'invention peut se passer de l'étape de formation généralement essentielle à la mise en fonctionnement de la batterie.

[0013] Selon d'autres caractéristiques avantageuses de la batterie :  
25

- l'anode comprend un matériau actif d'anode comprenant du sodium ou du lithium. De façon préférée, l'anode peut comprendre du lithium. En effet, une batterie lithium-Soufre selon l'invention permet d'atteindre des capacités de décharges inégalées.
- 30 - le matériau composite a été formé en voie fondue par exemple au travers d'une étape de la fusion du soufre et de malaxage du soufre et du matériau carboné. L'utilisation

d'un composite formé en voie fondue permet un mélange intime du soufre et du matériau carboné de façon à améliorer les performances de la batterie.

- 5
  - le matériau carboné est sélectionné parmi : noir de carbone, nanotubes de carbone, fibres de carbone, graphène, noir d'acétylène, graphite, nanofibres de carbone et un mélange de ceux-ci en toutes proportions. De préférence, le matériau carboné est sélectionné parmi : les nanotubes de carbone, nanofibres de carbone, graphène, et un mélange de ceux-ci en toutes proportions.
- 10
  - le matériau composite comprend du soufre à l'état élémentaire.
  - le matériau composite comporte en outre du sélénium. En effet, la présence de sélénium, de préférence en faible concentration, permet de protéger la cathode
- 15
  - l'au moins une espèce organosoufrée est sélectionnée parmi : un disulfure organique, un polysulfure organique, un thiol, un polythiol, un thiolate ou un polythiolate.
  - l'au moins une espèce organosoufrée est sélectionnée parmi les composés de formules suivantes :  $RS_xR$ ,  $R(SH)_n$ ,  $R(SM)_x$ ,  $R(COSH)_n$ ,  $R(COSM)_n$ ,  $RCOS_xR$  et un polymère comportant une ou plusieurs fonctions  $-S_x^-$ ,  $-COS_x^-$ ,  $-SH$ ,  $-SM$ ,  $-COSH$ ,  $-COSM$ ,  
20 Avec :
    - M sélectionné parmi Li et Na ;
    - R sélectionné parmi les groupements alkyle ou aryle, substitués ou non substitués, x un entier supérieur ou égal à 2,
    - 25 n un entier supérieur ou égal à 1.
- 30
  - le catholyte comprend en outre :
    - un ou plusieurs sels de métaux alcalins, tels que  $ATFSi$ ,  $AFSi$ ,  $ANO_3$ ,  $ATDI$ ,  $ACF_3SO_3$ ,
    - des sels de polysulfures minéraux et organiques de  $A_zS_x$  et  $RS_xA$ , ou
    - leurs mélanges,avec R sélectionné parmi les groupements alkyle ou aryle, substitués ou non substitués,
    - A sélectionné parmi Li, Na, K, Rb ou Cs,
    - 35 x un entier supérieur ou égal à 2, et
    - z un entier supérieur ou égal à 2.

- le catholyte comprend en outre un ou plusieurs sels de Lithium, tels que LiTFSi, LiFSi, LiTDI, LiNO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, et leurs mélanges et les polysulfures de Li : RS<sub>y</sub>Li avec y un entier supérieur ou égal à 2 et R sélectionné parmi les groupements alkyle ou aryle substitués ou non substitués.  
5
- le catholyte peut également comprendre un liant polymère.
- l'au moins une espèce organosoufrée est un polymère et est apte à se comporter tel un liant polymère.  
10
- l'au moins une espèce organosoufrée jouant le rôle de liant polymère est sélectionnée parmi un polymère contenant les fonctions suivantes : disulfure -S-S-, polysulfures – S<sub>n</sub>- avec n un entier supérieur ou égal à 2, et/ou -SH. L'espèce organosoufrée peut alors par exemple être sélectionnée parmi : polyéthylène sulfure, polydisulfure, polyphénylsulfure, poly(1,8-Dimercapto-3,6-dioxaoctane), et/ou polysulfureDMDO. Les fonctions disulfure -S-S-, polysulfures – S<sub>n</sub>- avec n un entier supérieur ou égal à 2 sont de préférence portées par la chaîne principale du polymère tandis que les fonctions -SH sont de préférence sur les chaînes latérales.  
15
- la ou les espèces organosoufrées participant à la capacité de la cathode sont présentes dans le catholyte à une concentration supérieure ou égale à 0,05 mol/L. De façon préférée la ou les espèces organosoufrées participant à la capacité de la cathode sont présent dans le catholyte à une concentration supérieure ou égale à 0,1 mol/L, de façon plus préférée supérieure ou égale à 0,2 mol/L et de façon encore plus préférée supérieure ou égale à 0,25 mol/L  
20
- elle comporte du soufre minéral et du soufre organique et en ce que le ratio molaire entre le soufre minéral et le soufre organique est compris entre 0,05 et 10 et de préférence entre 0,1 et 7.  
25
- la cathode présente une capacité théorique spécifique supérieure à 1700 mAh/g  
30
- la cathode présente une capacité spécifique supérieure à 1300 mAh/g mesurée à un régime de décharge égale à C/10. De préférence, la cathode présente une capacité spécifique supérieure ou égale à 1500 mAh/g mesurée à un régime de décharge égale à C/10 et de façon plus préférée supérieure ou égale à 200 mAh/g. Cette valeur est par exemple mesurée à 25°C.  
35

- la cathode présente une capacité spécifique supérieure à 500 mAh/g mesurée à un régime de décharge égale à C/1. De préférence, la cathode présente une capacité spécifique supérieure ou égale à 800 mAh/g mesurée à un régime de décharge égale à C/1 et de façon plus préférée supérieure ou égale à 1700 mAh/g et de façon plus préférée supérieure ou égale à 2000 mAh/g. Cette valeur est par exemple mesurée à 25°C.
  - la cathode est apte à présenter une capacité spécifique supérieure à 1000 mAh/g mesurée à un régime de décharge égale à C/1 après 400 cycles. Cette valeur est par exemple mesurée à 25°C.
  - la batterie ne nécessite pas d'étape de formation.
- [0014] Selon un autre aspect, l'invention porte en outre sur un procédé de fabrication d'une batterie selon l'invention caractérisée en ce qu'il comprend :
- une étape de préparation d'un catholyte comportant au moins une espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode et
  - une étape d'assemblage d'une anode, d'une cathode, d'un séparateur et du catholyte.
- [0015] Selon d'autres caractéristiques avantageuses, le procédé de fabrication selon l'invention ne comporte pas d'étape de formation de la batterie après l'étape d'assemblage.
- [0016] D'autres avantages et caractéristiques de l'invention apparaîtront à la lecture de la description suivante donnée à titre d'exemple illustratif et non limitatif, en référence aux Figures annexées qui représentent :
- La figure 1, une représentation schématique d'une batterie selon l'invention ;
  - La figure 2, une représentation schématique d'étapes mises en œuvre conformément à l'invention lors du procédé de préparation d'un matériau composite utilisé dans l'invention. Les étapes en pointillées sont facultatives ;
  - La figure 3, un profil galvanostatique de charge / décharge à C/10 présentant la capacité de décharge initiale en l'absence d'espèce organosoufrée (la courbe en pointillée) et en présence de 0,4 M de DMDO (courbe en trait plein) ;

- La figure 4, un profil galvanostatique de charge / décharge ; à C/10 pour les cycles 1 et 20 en présence de 0,2 M de DMDO ;
- La figure 5, une courbe de vieillissement d'une batterie Li-S comportant l'espèce organosoufrée diphényldisulfure à 0,2 M, illustrant la capacité de décharge (carrés pleins) et l'efficacité (cercles vides) à un régime C.

### **[Description de l'invention]**

10 [0017] Dans la suite de la description, le terme « Catholyte », désigne un électrolyte pouvant participer à la capacité de décharge par sa réduction réversible à la charge et pouvant notamment comporter les composants d'une matière active qui forment une cathode.

[0018] On entend par « liant polymère » un polymère qui en combinaison avec un sel peut former un électrolyte polymère. Le liant polymère peut être capable de former un électrolyte polymère solide ou un électrolyte polymère gélifié.

[0019] On entend par « solvant » une substance, liquide ou supercritique à sa température d'utilisation, qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier. Le « solvant en phase liquide » est un solvant à l'état liquide.

20 [0020] On entend par « Composite Soufre-Carbone » un assemblage d'au moins deux composants non miscibles dont les propriétés se complètent, lesdits composants non miscibles comportant un matériau soufré et une nanocharge carbonée. Par « matériau soufré », on entend un composé donneur de soufre, par exemple choisi parmi des agents de vulcanisation et de préférence sélectionné parmi le soufre natif (ou à l'état élémentaire), les composés organiques soufrés dont les polymères, et les composés inorganiques soufrés. De préférence le matériau soufré est du soufre à l'état élémentaire.

[0021] Par « soufre à l'état élémentaire », on entend des particules de soufre sous une forme cristalline S<sub>8</sub> ou sous une forme amorphe. Plus particulièrement, cela correspond à des particules de soufre à l'état élémentaire ne comportant pas de soufre associé à du carbone provenant des nanocharges carbonées.

[0022] Dans la présente invention, l'expression " matériau carboné " signifie un matériau comprenant essentiellement du carbone, c'est-à-dire comprenant au moins 80% en masse

environ de carbone, de préférence au moins 90% en masse environ de carbone, et de préférence encore au moins 95% en masse environ de carbone.

- [0023] 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 graphène, ou un mélange de ceux-ci en toutes proportions. De préférence, les nanocharges carbonées comprennent au moins des nanotubes de carbone. On désigne habituellement par « nanocharge » 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.
- 10 [0024] Par « dispositif de compoundage », on entend, selon l'invention, 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. Dans cet appareillage, le matériau soufré et les nanocharges carbonées sont mélangés à l'aide d'un dispositif à fort cisaillement, par exemple une extrudeuse à double vis co-rotatives ou un co-
- 15 malaxeur. La matière fondue sort généralement de l'appareillage sous une forme physique solide agglomérée, par exemple sous forme de granulés.
- [0025] Par « polymère », on entend soit un copolymère soit un homopolymère. On entend par « copolymère », un polymère regroupant plusieurs unités monomères différentes et par « homopolymère », un polymère regroupant des unités monomères identiques. On entend par
- 20 « copolymère à blocs », un polymère comprenant une ou plusieurs séquences ininterrompues de chacune des espèces polymères distinctes, les séquences polymères étant chimiquement différentes l'une de l'autre et étant liées entre elles par une liaison covalente. Ces séquences polymères sont encore dénommées blocs polymères.
- [0026] Le terme « amorceur radicalaire », au sens de l'invention, désigne un composé qui
- 25 peut démarrer/initier la polymérisation d'un monomère ou de monomères.
- [0027] Le terme « polymérisation », au sens de l'invention, désigne le procédé de conversion d'un monomère ou d'un mélange de monomères en un polymère.
- [0028] Le terme « monomère », au sens de l'invention, désigne une molécule qui peut subir une polymérisation.
- 30 [0029] L'expression « groupe composé de 1 à 20 carbones, ramifié ou linéaire ou cyclique, insaturés ou non » tel qu'utilisée dans la présente invention, correspond à une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire, cyclique ou ramifiée, contenant de 1 à 20 atomes de carbone

ou à une chaîne hydrocarbonée insaturée, linéaire, cyclique ou ramifiée, contenant de 2 à 20 atomes de carbone. Une chaîne hydrocarbonée saturée, linéaire, cyclique ou ramifiée, contenant de 1 à 20 atomes de carbone comprend, sans s'y limiter, les groupes méthyle, éthyle, n-propyle, isopropyle, n-butyle, isobutyle, sec-butyle, t-butyle, n-pentyle et similaires. Une

5 chaîne hydrocarbonée insaturée, linéaire ou ramifiée, contenant de 2 à 20 atomes de carbone comprend au moins une double ou une triple liaison, et inclut, sans s'y limiter, les groupes éthényle, propényle, butényle, pentényle, éthyneyle, propynyle, butynyle, pentynyle et similaires.

[0030] Le terme « (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle », tel qu'utilisé dans la présente invention, désigne un groupe alkyle saturé, linéaire ou ramifié comportant entre 1 et 12 atomes de carbone, substitué ou non

10 substitué, pouvant comprendre au moins un hétéroatome tel que N, ou O par exemple.

[0031] Le terme « (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle », tel qu'utilisé dans la présente invention, désigne un groupe alkyle insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique comportant entre 2 et 12 atomes de carbone et au moins une double liaison, substitué ou non substitué, pouvant comprendre au moins un hétéroatome tel que N, ou O par exemple.

15 [0032] Le terme « (C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle », tel qu'utilisé dans la présente invention, désigne un groupe alkyle insaturé, linéaire, ramifié ou cyclique comportant entre 2 et 12 atomes de carbone et au moins une triple liaison, substitué ou non substitué, pouvant comprendre au moins un hétéroatome tel que N, ou O par exemple.

[0033] Le terme « cycloalkyle », tel qu'utilisé dans la présente invention, désigne un groupe

20 alkyle saturé cyclique, substitué ou non substitué, pouvant comprendre au moins un hétéroatome tel que N, ou O par exemple.

[0034] Le terme « aryle », tel qu'utilisé dans la présente invention, désigne un groupe hydrocarboné aromatique comprenant de préférence 6 à 10 atomes de carbone et comprenant un ou plusieurs, notamment 1 ou 2, cycles condensés, comme par exemple un groupe phényle

25 ou un groupe naphthyle. Avantageusement, cela désigne un groupe phényle.

[0035] Le terme « hétéroaryle », tel qu'utilisé dans la présente invention, désigne un radical aromatique mono-, bi- ou tri-cyclique, contenant un total de 3 à 13 atomes, parmi lesquels 1, 2, 3 ou 4 sont choisis indépendamment l'un de l'autre parmi l'azote, l'oxygène et le soufre, éventuellement à l'état oxydé (cas de l'azote et du soufre), les autres atomes étant des atomes

30 de carbone, le dit radical hétéroaryle étant éventuellement substitué par une ou plusieurs espèces chimiques, identiques ou différentes.

[0036] Le terme « alkylaryle », tel qu'utilisé dans la présente invention, désigne un groupe aryle tel que défini ci-dessus lié à la molécule via un groupe alkyle. En particulier, Le terme « -(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-aryle », tel qu'utilisé dans la présente invention, désigne un groupe aryle tel que défini ci-dessus lié à la molécule via un groupe alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>12</sub> tel que défini ci-dessus.

5 En particulier, le groupe -(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-aryle selon l'invention est un groupe propane-phényle. Le terme « arylalkyle », tel qu'utilisé dans la présente invention, désigne un groupe aryle tel que défini ci-dessus, substitué par un groupe alkyle et lié à la molécule via le groupe aryle. Cela correspond par exemple à un benzyle.

[0037] Pour les groupes comprenant deux sous-groupes ou plus, l'attachement est indiqué  
10 par « - ». Par exemple, « -(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-aryle » désigne un radical alkyle lié à un radical aryle dans lequel l'alkyle est lié au reste de la molécule. Pour les groupes comprenant un attachement de chaque côté, par exemple, « -(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-aryle- », cela désigne un radical alkyle lié à un radical aryle dans lequel l'alkyle ou l'aryle sont liés au reste de la molécule et cela englobe aussi bien un groupement -(alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-aryle- qu'un groupement -aryle-(alkyle en  
15 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>)-.

[0038] Les groupements selon l'invention, par exemple les groupes alkyle, alkényle, aryle hétéroaryle ou cycloalkyle, peuvent être éventuellement substitués selon la présente invention avec un ou plusieurs groupes choisis indépendamment dans le groupe consistant en alkyle, alkoxyle (alcoyle), hydroxyle, carboxyle, ester, thiol ou thiolate. Des exemples de groupes  
20 phényle éventuellement substitués sont le méthoxyphényle, le diméthoxyphényle et le carboxyphényle. Alternativement, ils ne sont substitués que si cela est explicitement spécifié. Le terme « éventuellement substitué » tel qu'utilisé ici signifie que l'un quelconque des atomes d'hydrogène peut être remplacé par un substituant, tel qu'un groupement alkyle, alkoxyle (alcoyle), hydroxyle, carboxyle, ester, thiol ou thiolate.

25

[0039] L'invention est maintenant décrite plus en détail et de façon non limitative dans la description qui suit. Dans la suite de la description, les mêmes références sont utilisées pour désigner les mêmes éléments.

[0040] Comme cela est présenté dans les exemples, les inventeurs ont développé une  
30 nouvelle génération de batterie à base de soufre dont la cathode présente une capacité améliorée.

[0041] En effet, alors que les batteries lithium-soufre développées ces dernières années sont généralement limitées à des capacités inférieures à 1300 mAh.g<sup>-1</sup> (c.f. tableau 1), la batterie

selon l'invention permet d'atteindre dans certains modes de réalisation une capacité supérieure à 2000 mAh.g<sup>-1</sup>.

[0042] Pour cela, les inventeurs ont mis au point une batterie dont le catholyte comporte une espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode. Comme cela sera détaillé par la suite, la présence de l'espèce organosoufrée permet d'augmenter la capacité de la cathode à des niveaux jusque-là inégalés.

[0043] En outre, l'espèce organosoufrée permet de supprimer l'étape fastidieuse de 1<sup>ière</sup> charge et décharge.

#### 10 **La batterie**

[0044] Ainsi, **selon un premier aspect**, l'invention porte sur une batterie comprenant une anode 10, un séparateur 20, une cathode 30 comprenant un matériau composite à base de soufre et de matériau carboné, et un catholyte 40 comportant au moins une espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode. Une telle batterie est représentée sur la

#### 15 **figure 1.**

[0045] La batterie selon l'invention est plus particulièrement une batterie rechargeable.

#### **Le catholyte**

20 [0046] A 25°C, le catholyte peut être liquide, gélifié ou solide. L'état du catholyte à 25°C pourra être prédéterminé et sera fonction des spécifications de la batterie intégrant ledit catholyte.

[0047] Comme cela a été mentionné, la batterie selon l'invention peut notamment être caractérisée par le fait que le catholyte comporte au moins une espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode.

25 [0048] En particulier, le catholyte comporte au moins une espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode à une concentration supérieure ou égale à 0,05 mol/L, de façon préférée supérieure ou égale à 0,1 mol/L, de façon plus préférée supérieure ou égale à 0,2 mol/L et de façon encore plus préférée supérieure ou égale à 0,25 mol/L.

30 [0049] Par exemple, le catholyte comporte au moins une espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode à une concentration comprise entre 0,05 et 1 mol/L, de façon préférée entre 0,1 et 0,6 mol/L, de façon plus préférée entre 0,2 et 0,5 mol/L et de façon encore plus préférée entre 0,25 et 0,45 mol/L. Les bornes sont comprises.

[0050] Comme cela sera détaillé par la suite, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut comporter plusieurs fonctions aptes à améliorer la capacité de la cathode par exemple au moins une fonction réactive de type -S-Sn- ou de type -SH ou -SM, avec n allant de 1 à 5, et M pouvant être un sodium, un lithium, un ammonium, sulfonium ou un phosphonium quaternaire.

[0051] Ainsi, de façon particulière, le catholyte comporte au moins une espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode à une concentration telle que la concentration de fonction réactive -S-Sn- est supérieure ou égale à 0,05 mol/L, de façon préférée supérieure ou égale à 0,1 mol/L, de façon plus préférée supérieure ou égale à 0,2 mol/L et de façon encore plus préférée supérieure ou égale à 0,25 mol/L.

[0052] Par exemple, le catholyte comporte au moins une espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode à une concentration telle que la concentration de fonction réactive -S-Sn- est comprise entre 0,05 et 1 mol/L, de façon préférée entre 0,1 et 0,6 mol/L, de façon plus préférée entre 0,2 et 0,5 mol/L et de façon encore plus préférée entre 0,25 et 0,45 mol/L.

Les bornes sont comprises.

[0053] Alternativement, le catholyte comporte au moins une espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode à une concentration telle que la concentration de fonction réactive -SH ou -SM est comprise est supérieure ou égale à 0,1 mol/L, de façon préférée supérieure ou égale à 0,2 mol/L, de façon plus préférée supérieure ou égale à 0,4 mol/L et de façon encore plus préférée supérieure ou égale à 0,5 mol/L.

[0054] Par exemple, le catholyte comporte au moins une espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode à une concentration telle que la concentration de fonction réactive -SH ou -SM est comprise entre 0,1 et 2 mol/L, de façon préférée entre 0,2 et 1,2 mol/L, de façon plus préférée entre 0,4 et 1 mol/L et de façon encore plus préférée entre 0,5 et 0,9 mol/L ; avec M sélectionné parmi un sodium, un lithium, un ammonium, sulfonium ou un phosphonium quaternaire.

[0055] Comme cela sera montré dans les exemples, les inventeurs ont déterminé des ratios particulièrement avantageux entre la quantité de soufre organique et la quantité de soufre minéral dans l'ensemble cathode / catholyte ou la quantité de soufre total dans l'ensemble cathode / catholyte.

[0056] La quantité de soufre minéral peut notamment correspondre au soufre sous forme élémentaire présent dans la cathode et plus particulièrement dans le matériau composite. Néanmoins, le soufre minéral peut également inclure du soufre à l'état élémentaire qui aurait été ajouté dans le catholyte.

5 [0057] La quantité de soufre organique peut correspondre plus particulièrement à la quantité de soufre présent dans l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode. Le soufre présent dans l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode est celui retrouvé dans le catholyte mais peut également inclure celui qui pourrait être présent dans la cathode et/ou le séparateur.

10 [0058] La quantité de soufre total correspond au soufre minéral ainsi qu'au soufre présent dans l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode.

[0059] Le soufre minéral et le soufre organique présent dans l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peuvent par exemple être quantifié par : Chromatographie en phase liquide à haute performance, Cristallographie aux rayons X,

15 Spectrométrie d'absorption des rayons X, Spectroscopie Raman, Spectroscopie infrarouge, Spectroscopie UV-Vis, calorimétrie différentielle à balayage ou Spectrométrie de masse (e.g. ICP-MS ou ICP-MS-MS).

[0060] De façon avantageuse, le ratio molaire Soufre minéral / Soufre organique est compris entre 0,05 et 10, de façon préférée entre 0,1 et 7. De façon encore plus préférée, le ratio Soufre minéral / Soufre organique est sensiblement égale à 5. En particulier, le ratio molaire Soufre minéral / Soufre présent dans l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode est compris entre 0,05 et 10, de façon préférée entre 0,1 et 7. De façon encore plus préférée, le ratio molaire Soufre minéral / Soufre présent dans l'espèce organosoufrée participant à la

20

25 capacité de la cathode est sensiblement égale à 5.

#### L'espèce organosoufrée

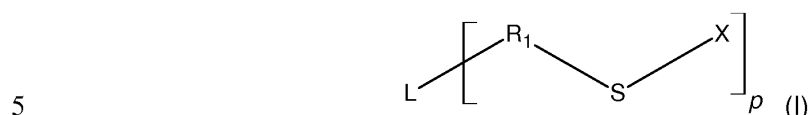
[0061] L'espèce organosoufrée est de préférence sélectionnée parmi : un disulfure organique, un polysulfure organique, un thiol (i.e. mercaptan), un polythiol, un thiolate (i.e. mercaptide) ou un polythiolate. En outre, elle peut prendre la forme d'un oligomère ou d'un polymère.

30

[0062] Ces composés peuvent présenter une ou plusieurs liaisons S-S pouvant être cassées lors du cycle de décharge d'une batterie lithium-soufre et reformées lors du cycle de charge.

De même les fonctions thiol et thiolate peuvent entraîner, lors du cycle de charge, la formation de liaison S-S.

[0063] L'espèce organosoufrée peut en particulier correspondre à un composé selon la formule I :

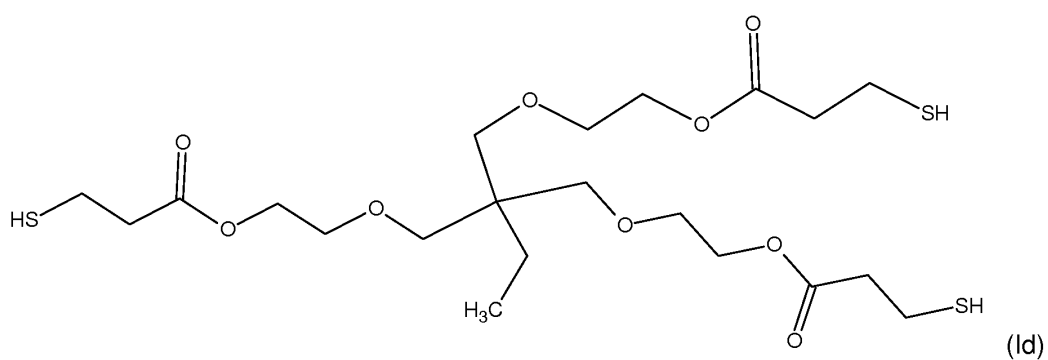
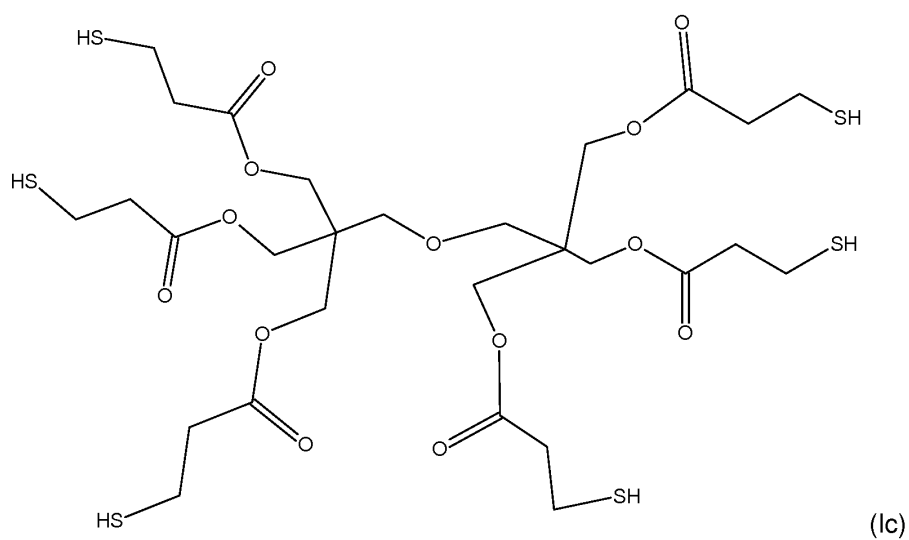
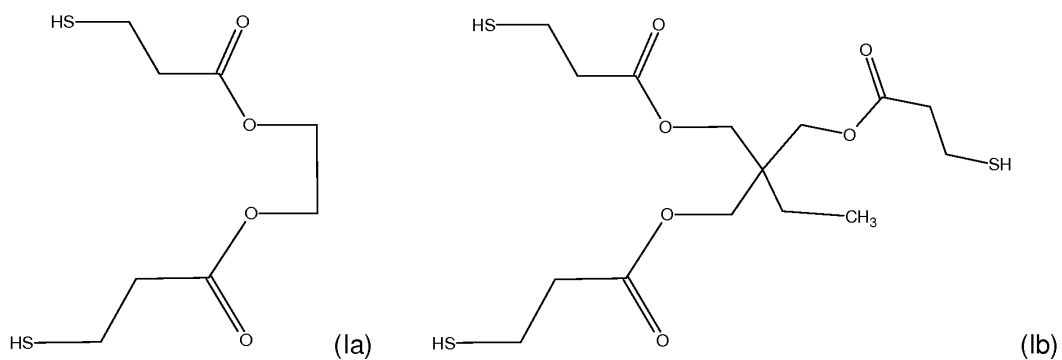


dans laquelle :

- X = -H, -M ou -A ;
- M est sélectionné parmi un sodium, un lithium, un ammonium, un sulfonium ou un phosphonium quaternaire ;
- A = -S<sub>n</sub>-R<sub>1</sub>'-L' ;
- Les groupes R<sub>1</sub> et R<sub>1</sub>' sont identiques ou différents et représentent un groupe composé de 1 à 20 carbones, ramifié ou linéaire ou cyclique, insaturé ou non, par exemple de type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- Les groupes L et L' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison, -NHR<sub>5</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -COO-, -CO-, -COS-, -CSS-, -O-, -CONR<sub>5</sub>-, un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle, -F, -CF<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>H, -SH, -COOR<sub>5</sub>, -COR<sub>5</sub>, -COSR<sub>5</sub>, -CSSR<sub>5</sub>, et -OR<sub>5</sub> ; avec si L comporte une liaison libre alors elle permet de relier L à R<sub>1</sub>' ou à L' et si L' comporte une liaison libre alors elle permet de relier L' à R<sub>1</sub> ou à L ;
- le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle ;
- n est un entier compris entre 1 et 5, les bornes sont incluses ; et
- p est un entier compris entre 1 et 10.

[0064] Par exemple, lorsque p est supérieur ou égale à 2, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut correspondre aux composés suivants :

15

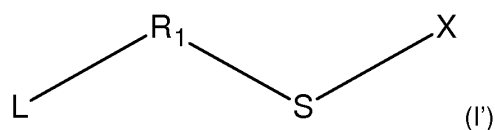


5

[0065] Les synthèses de ces composés sont connues et ils sont disponibles commercialement, par exemple sous la dénomination Thiocure® (nom commercial). Dans ce contexte, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut plus

particulièrement être sélectionnée parmi : Thiocure® GDMP (Ia), Thiocure® TMPMP (Ib), Thiocure® Di-PETMP (Ic), Thiocure® ETTMP (Id), Thiocure® PETMP, Thiocure® GDMA, Thiocure® TMPMA, Thiocure® PETMA, et Thiocure® TEMPIC (noms commerciaux).

- 5 [0066] Lorsque p est égale à 1, l'espèce organosoufrée peut en particulier correspondre à un composé selon la formule I' :

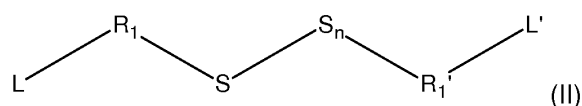


dans laquelle :

- X = -H, -M ou -A ;
- 10 - M est sélectionné parmi un sodium, un lithium, un ammonium, un sulfonium ou un phosphonium quaternaire ;
- A = -S<sub>n</sub>-R<sub>1</sub>'-L' ;
- Les groupes R<sub>1</sub> et R<sub>1</sub>' sont identiques ou différents et représentent un groupe composé de 1 à 20 carbones, ramifié ou linéaire ou cyclique, insaturé ou non, par exemple de type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- 15 - Les groupes L et L' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison, -NHR<sub>5</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -COO-, -CO-, -COS-, -CSS-, -O-, -CONR<sub>5</sub>-, un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle, -F, -CF<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>H, -SH, -COOR<sub>5</sub>, -COR<sub>5</sub>, -COSR<sub>5</sub>, -CSSR<sub>5</sub>, et -OR<sub>5</sub> ; avec si L comporte une liaison libre alors elle permet de relier L à R<sub>1</sub>' ou à L' et si L' comporte une liaison libre alors elle permet de relier L' à R<sub>1</sub> ou à L ;
- 20 - le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle ; et
- 25 - n est un entier compris entre 1 et 5, les bornes sont incluses.

[0067] En particulier, l'espèce organosoufrée peut correspondre à un polysulfure organique.

[0068] Lorsque l'espèce organosoufrée correspond à un **polysulfure organique** tel qu'un disulfure, alors elle peut correspondre à un composé selon la formule II.



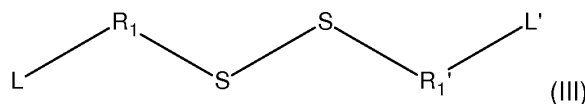
5 Dans laquelle :

- Les groupes  $R_1$  et  $R_1'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe composé de 1 à 20 carbones, ramifié ou linéaire ou cyclique, insaturé ou non, par exemple de type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- 10 - Les groupes L et L' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison,  $-\text{NHR}_5$ ,  $-\text{SO}_2$ ,  $-\text{S}$ ,  $-\text{COO}$ ,  $-\text{CO}$ ,  $-\text{COS}$ ,  $-\text{CSS}$ ,  $-\text{O}$ ,  $-\text{CONR}_5$ , un hydrogène,  $-(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ alkyle,  $-(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ alkényle,  $-(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ alkynyle,  $-\text{F}$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_2\text{H}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOR}_5$ ,  $-\text{COR}_5$ ,  $-\text{COSR}_5$ ,  $-\text{CSSR}_5$  et  $-\text{OR}_5$  ; avec si L comporte une liaison libre alors elle permet de relier L à  $R_1'$  ou à L' et si L' comporte une liaison libre alors elle permet de relier L' à  $R_1$  ou à L ;
- 15 - le groupe  $R_5$  représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ alkyle,  $-(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ alkényle ou  $-(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ alkynyle ; et
- n est un entier compris entre 1 et 5, les bornes sont incluses.

20

[0069] En particulier, l'espèce organosoufrée peut correspondre à un **disulfure organique** et donc comprendre un groupement disulfure.

[0070] Dans ce cadre, une espèce organosoufrée de type **disulfure** participant à la capacité de la cathode peut correspondre à un composé selon la formule III.



25

Dans laquelle :

- Les groupes  $R_1$  et  $R_1'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe composé de 1 à 20 carbones, ramifié ou linéaire ou cyclique, insaturé ou non, par exemple de

type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;

- Les groupes L et L' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison, -NHR<sub>5</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -COO-, -CO-, -COS-, -CSS-, -O-, -CONR<sub>5</sub>-, un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle, -F, -CF<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>H, -SH, -COOR<sub>5</sub>, -COR<sub>5</sub>, -COSR<sub>5</sub>, -CSSR<sub>5</sub> et -OR<sub>5</sub> ; avec si L comporte une liaison libre alors elle permet de relier L à R<sub>1</sub>' ou à L' et si L' comporte une liaison libre alors elle permet de relier L' à R<sub>1</sub> ou à L ; et
- le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle.

[0071] En particulier, les groupes R<sub>1</sub> et R<sub>1</sub>' peuvent représenter respectivement -R<sub>2</sub>-R<sub>4</sub>-R<sub>3</sub>- et -R<sub>2</sub>'-R<sub>4</sub>'-R<sub>3</sub>'-

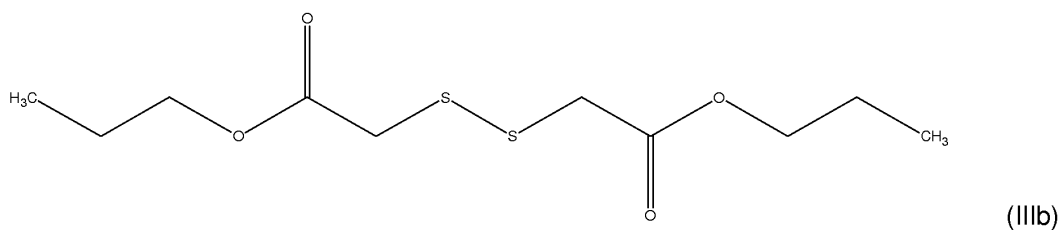
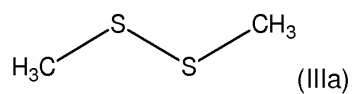
dans lesquels :

- les groupes R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>' et R<sub>3</sub>' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle-, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle-, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle-, -aryle-, -cycloalkyle-, substitués ou non substitués ;
- les groupes R<sub>4</sub> et R<sub>4</sub>' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, -NHR<sub>5</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -COO-, -CO-, -COS-, -CSS- et -O- ;
- le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle.

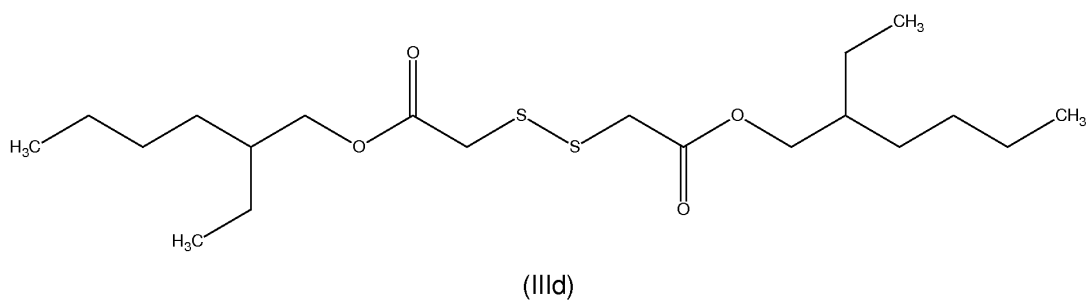
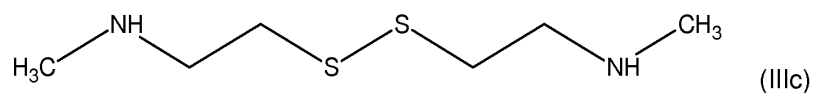
[0072] Ainsi, de façon préférée, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut correspondre à des composés disulfures symétriques à chaîne alkyle : disulfure de diméthyle (composé IIIa), le disulfure de diéthyle (DEDS), le disulfure de dipropyle (DPDS), le disulfure de dibutyle (DBDS), le disulfure de dipentyle (ou disulfure de diamyle), le disulfure de dihexyle.

[0073] Certains de ces composés ainsi que des disulfures issus de l'oxydation d'esters de l'acide thioglycolique, comme les composés IIIc et IIId sont illustrés ci-après :

19

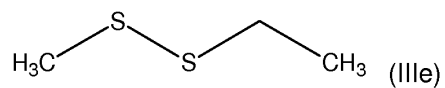


5



10

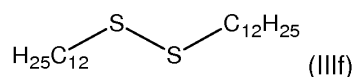
[0074] L'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut également correspondre à des composés disulfures asymétriques ou mixtes à chaîne alkyle comme l'éthylméthylsulfure (IIIe).



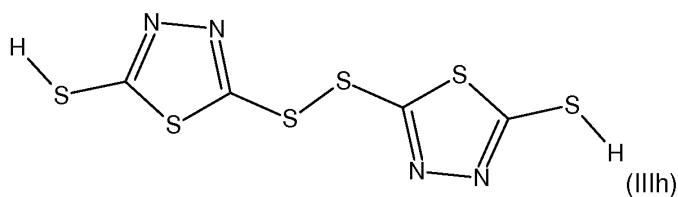
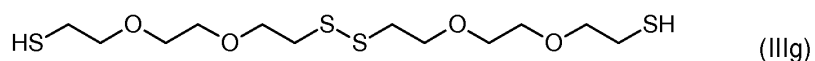
15

[0075] Dans le cadre de l'invention, des mélanges de disulfures asymétriques et symétriques, de chaînes alkyles ou aryles différentes peuvent être utilisés. Ainsi, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut correspondre à un mélange d'espèces organosoufrées.

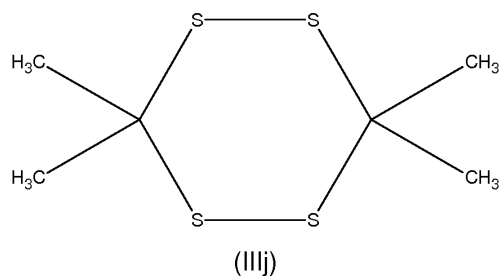
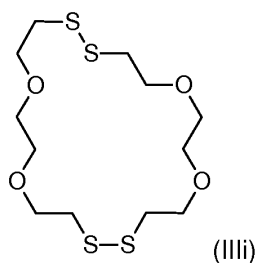
[0076] Par exemple, les DSO (« DiSulfide Oils » en langue anglaise) sont des mélanges de disulfures provenant par exemple des champs d'extraction de gaz ou de pétrole et pourraient être utilisés dans le cas de la présente invention. Le DTDDS (ditertiododécylidisulfure, IIIf) est un mélange de disulfures, dont la majeure partie est constituée par des disulfures à chaînes carbonées de 12 carbones.



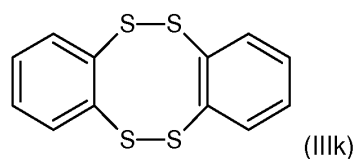
[0077] L'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut également correspondre à des composés de type disulfure issues de l'oxydation de dithiols :



[0078] L'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut également correspondre à une molécule contenant plusieurs motifs disulfures. Elle peut ainsi prendre la forme de molécules linéaires comme l'adduit de deux molécules DMDO ou cycliques comme par exemple les composés suivants :



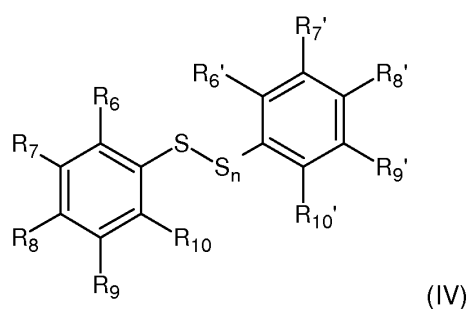
21



[0079] En particulier pour les composés (IIIi), (IIIj) et (IIIk), L comporte une liaison permettant  
5 de relier L à R<sub>1</sub>' ou à L'.

[0080] L'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut également comprendre des cycles et plus particulièrement comprendre des cycles aromatiques liés directement à la liaison S-S.

[0081] Ainsi, selon un mode de réalisation, l'espèce organosoufrée participant à la capacité  
10 de la cathode peut correspondre à un composé selon la formule IV.

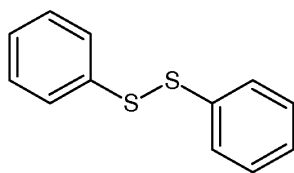


15 [0082] Dans laquelle :

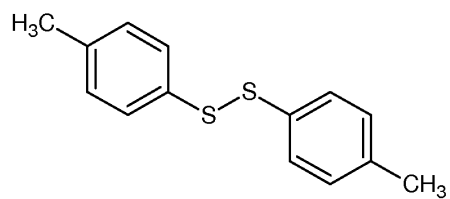
- Les groupes R<sub>6</sub>, R<sub>7</sub>, R<sub>8</sub>, R<sub>9</sub>, R<sub>10</sub>, R<sub>6</sub>', R<sub>7</sub>', R<sub>8</sub>', R<sub>9</sub>' et R<sub>10</sub>' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle, -F, -CF<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>H, -SH, -COOR<sub>5</sub>, -COR<sub>5</sub>, -COSR<sub>5</sub>, -CSSR<sub>5</sub> et -OR<sub>5</sub> ;
- 20 - le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle ; et
- n est un entier compris entre 1 et 5, les bornes sont incluses.

[0083] Comme cela sera présenté dans les exemples, dans ce cadre, l'espèce organosoufrée  
25 participant à la capacité de la cathode peut correspondre aux composés suivants :

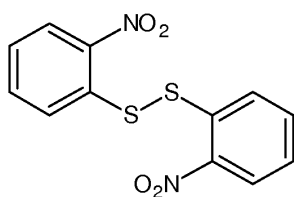
22



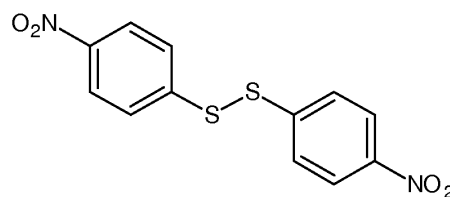
(IVa)



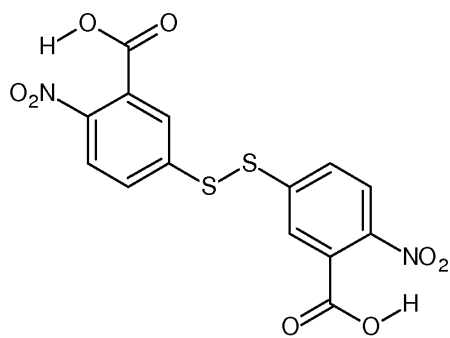
(IVb)



(IVc)



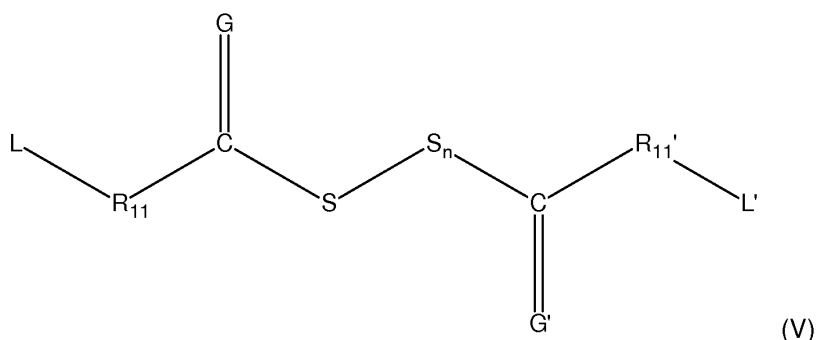
(IVd)



(IVe)

[0084] L'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut également comprendre un ou deux groupements carbonyle ou thiocarbonyle liés directement à une liaison disulfure (S-S).

[0085] Ainsi, selon un mode de réalisation, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut correspondre à un composé selon la formule V.



Dans laquelle :

- Les groupes  $R_{11}$  et  $R_{11}'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe composé de 1 à 19 carbones, ramifiés ou linéaires, insaturés ou non, par exemple de type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes.
- Les groupes  $G$  et  $G'$  sont identiques ou différents et représentent un atome sélectionné parmi Oxygène ou Soufre ;
- Les groupes  $L$  et  $L'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison,  $-NHR_5$ ,  $-SO_2$ ,  $-S$ ,  $-COO$ ,  $-CO$ ,  $-COS$ ,  $-CSS$ ,  $-O$ ,  $-CONR_5$ , un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle,  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle,  $-F$ ,  $-CF_3$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_2H$ ,  $-SH$ ,  $-COOR_5$ ,  $-COR_5$ ,  $-COSR_5$ ,  $-CSSR_5$  et  $-OR_5$  ; avec si  $L$  comporte une liaison libre alors elle permet de relier  $L$  à  $R_{11}'$  ou à  $L'$  et si  $L'$  comporte une liaison libre alors elle permet de relier  $L'$  à  $R_{11}$  ou à  $L$  ;
- le groupe  $R_5$  représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle ou  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle ; et
- $n$  est un entier compris entre 1 et 5, les bornes sont incluses.

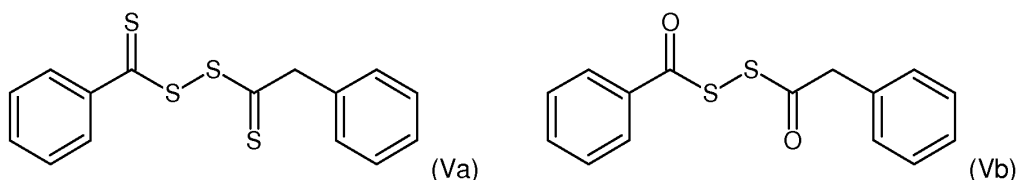
[0086] En particulier, les groupes  $R_{11}$  et  $R_{11}'$  peuvent représenter respectivement  $-R_2-R_4-R_3-$  et  $-R_2'-R_4'-R_3'-$

dans lesquels :

- les groupes  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_2'$  et  $R_3'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle-,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle-,  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle-, -aryle-, -cycloalkyle-, substitués ou non substitués ;
- les groupes  $R_4$  et  $R_4'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison,  $-NHR_5$ ,  $-SO_2$ ,  $-S$ ,  $-COO$ ,  $-CO$ ,  $-COS$ ,  $-CSS$  et  $-O$  ;

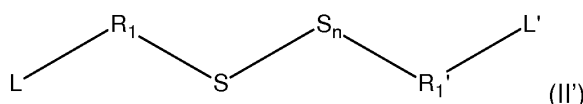
- le groupe  $R_5$  représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle ou  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle.

[0087] Comme cela sera présenté dans les exemples, dans ce cadre, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut correspondre aux composés suivants :



[0088] Comme cela a été présenté précédemment, de nombreuses espèces organosoufrées participant à la capacité de la cathode et préférées dans le cadre de l'invention sont de type disulfure. Néanmoins, certaines molécules espèces organosoufrées participant à la capacité de la cathode et préférées dans le cadre de l'invention peuvent aussi être de type **trisulfure** ou polysulfure.

[0089] Une espèce organosoufrée de type **polysulfure** participant à la capacité de la cathode peut correspondre à un composé selon la formule II'.



15 dans laquelle :

- Les groupes  $R_1$  et  $R_1'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe composé de 1 à 20 carbones, ramifié ou linéaire ou cyclique, insaturé ou non, par exemple de type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- Les groupes L et L' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison,  $-NHR_5$ ,  $-SO_2$ ,  $-S$ ,  $-COO$ ,  $-CO$ ,  $-COS$ ,  $-CSS$ ,  $-O$ ,  $-CONR_5$ , un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle,  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle,  $-F$ ,  $-CF_3$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_2H$ ,  $-SH$ ,  $-COOR_5$ ,  $-COR_5$ ,  $-COSR_5$ ,  $-CSSR_5$  et  $-OR_5$  ; avec si L comporte une liaison libre alors elle permet de

relier L à R<sub>1</sub>' ou à L' et si L' comporte une liaison libre alors elle permet de relier L' à R<sub>1</sub> ou à L ;

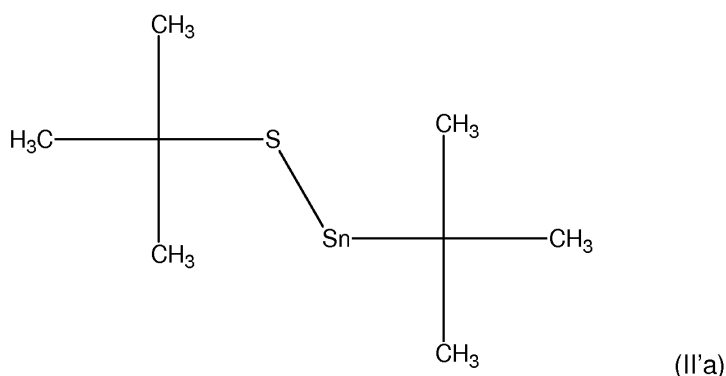
- le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle ; et
- 5 - n est un entier compris entre 2 et 5, les bornes sont incluses.

[0090] En particulier, les groupes R<sub>1</sub> et R<sub>1</sub>' peuvent représenter respectivement les groupes -R<sub>2</sub>-R<sub>4</sub>-R<sub>3</sub>- et -R<sub>2</sub>'-R<sub>4</sub>'-R<sub>3</sub>'-

dans lesquels :

- 10 - les groupes R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>' et R<sub>3</sub>' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle-, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle-, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle-, -aryle-, -cycloalkyle-, substitués ou non substitués ;
- les groupes R<sub>4</sub> et R<sub>4</sub>' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné
- 15 parmi : une simple liaison, -NHR<sub>5</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -COO-, -CO-, -COS-, -CSS- et -O- ;
- le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle.

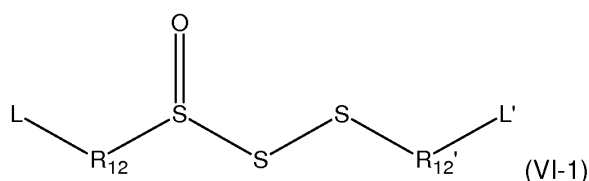
- 20 [0091] Ainsi, de façon préférée, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut correspondre aux composés de formule II'a :



dans laquelle n est un entier compris entre 2 et 5, les bornes sont incluses.

[0092] L'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut également correspondre à un mélange d'espèces organosoufrées. En l'occurrence dans le cadre de polysulfures, l'espèce organosoufrée peut correspondre à un mélange de composés selon la formule II'a, lesdits composés étant identiques et ayant différentes valeurs de n, dans lequel n a une valeur moyenne comprise entre 2 et 5.

[0093] Alternativement, l'espèce organosoufrée de type polysulfure participant à la capacité de la cathode peut correspondre à un composé selon la formule VI-1 :



dans laquelle

- 10 - les groupes  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{12}'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe composé de 1 à 20 carbones, ramifiés ou linéaires, insaturés ou non, par exemple de type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ; et
- 15 - Les groupes L et L' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison,  $-\text{NHR}_5$ ,  $-\text{SO}_2$ ,  $-\text{S}$ ,  $-\text{COO}$ ,  $-\text{CO}$ ,  $-\text{COS}$ ,  $-\text{CSS}$ ,  $-\text{O}$ ,  $-\text{CONR}_5$ , un hydrogène,  $-(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ alkyle,  $-(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ alkényle,  $-(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ alkynyle,  $-\text{F}$ ,  $-\text{CF}_3$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{SO}_2\text{H}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{COOR}_5$ ,  $-\text{COR}_5$ ,  $-\text{COSR}_5$ ,  $-\text{CSSR}_5$  et  $-\text{OR}_5$  ; avec si L comporte une liaison libre alors elle permet de relier L à  $\text{R}_{12}'$  ou à L' et si L' comporte une liaison libre alors elle permet de relier L' à  $\text{R}_{12}$  ou à L ; et
- 20 - le groupe  $\text{R}_5$  représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ alkyle,  $-(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ alkényle ou  $-(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ alkynyle.

[0094] En particulier, les groupes  $\text{R}_{12}$  et  $\text{R}_{12}'$  peuvent représenter respectivement les groupes  $-\text{R}_2\text{-R}_4\text{-R}_3$  et  $-\text{R}_2'\text{-R}_4'\text{-R}_3'$

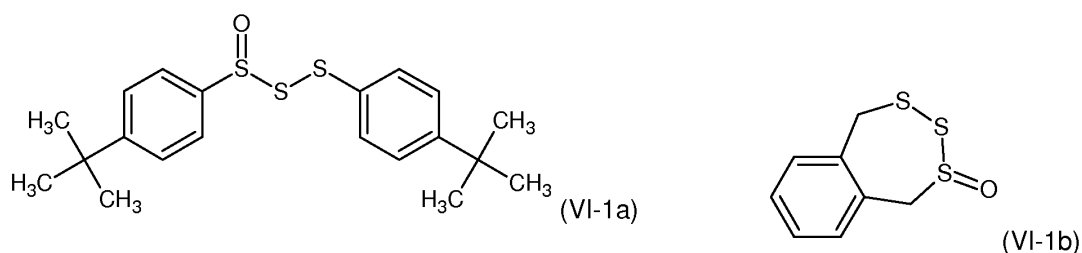
dans laquelle :

- 30 - les groupes  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_2'$  et  $\text{R}_3'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison,  $-(\text{C}_1\text{-C}_{12})$ alkyle,  $-(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ alkényle,  $-(\text{C}_2\text{-C}_{12})$ alkynyle, -aryle-, -cycloalkyle-, substitués ou non substitués ;

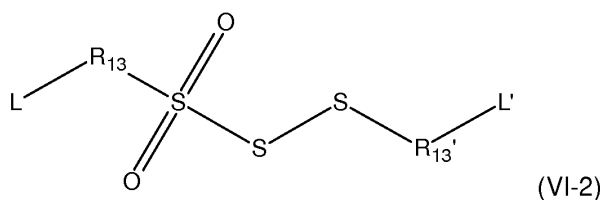
- les groupes  $R_4$  et  $R_4'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison,  $-NHR_5$ ,  $-SO_2$ ,  $-S$ ,  $-COO$ ,  $-CO$ ,  $-COS$ ,  $-CSS$  et  $-O$  ; et
- le groupe  $R_5$  représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle ou  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle.

5

[0095] Comme cela sera présenté dans les exemples, dans ce cadre, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut correspondre aux composés suivants :



[0096] Alternativement, l'espèce organosoufrée de type polysulfure participant à la capacité de la cathode peut correspondre à un composé selon la formule VI-2 :



10

dans laquelle

- les groupes  $L$  et  $L'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison,  $-NHR_5$ ,  $-SO_2$ ,  $-S$ ,  $-COO$ ,  $-CO$ ,  $-COS$ ,  $-CSS$ ,  $-O$ ,  $-CONR_5$ , un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle,  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle,  $-F$ ,  $-CF_3$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_2H$ ,  $-SH$ ,  $-COOR_5$ ,  $-COR_5$ ,  $-COSR_5$ ,  $-CSSR_5$  et  $-OR_5$  ; avec si  $L$  comporte une liaison libre alors elle permet de relier  $L$  à  $R_{12}'$  ou à  $L'$  et si  $L'$  comporte une liaison libre alors elle permet de relier  $L'$  à  $R_{12}$  ou à  $L$  ;
- le groupe  $R_5$  représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle ou  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle ; et

20

- les groupes  $R_{13}$  et  $R_{13}'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe composé de 1 à 20 carbones, ramifiés ou linéaires, insaturés ou non, par exemple de type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes.

5

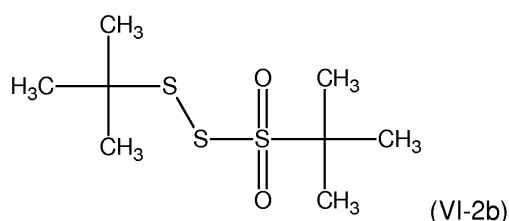
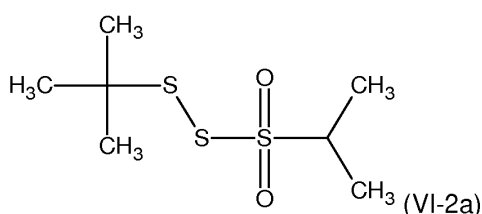
[0097] En particulier, les groupes  $R_{13}$  et  $R_{13}'$  peuvent représenter respectivement les groupes  $-R_2-R_4-R_3-$  et  $-R_2'-R_4'-R_3'-$

dans laquelle :

- les groupes  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_2'$  et  $R_3'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle-,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle-,  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle-, -aryle-, -cycloalkyle-, substitués ou non substitués ;
- les groupes  $R_4$  et  $R_4'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison,  $-NHR_5-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-S-$ ,  $-COO-$ ,  $-CO-$ ,  $-COS-$ ,  $-CSS-$  et  $-O-$  ; et
- le groupe  $R_5$  représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle-,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle ou  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle.

15

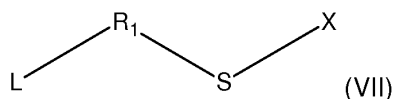
[0098] Comme cela sera présenté dans les exemples, dans ce cadre, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut correspondre aux composés suivants :



- 20 [0099] En particulier, l'espèce organosoufrée peut comprendre au moins un groupement thiol, par exemple elle comprend un groupement thiol ou deux groupement thiol.

[00100] Une espèce organosoufrée **de type thiol** participant à la capacité de la cathode peut correspondre à un composé selon la formule VII.

29



dans laquelle :

- X est sélectionné parmi un hydrogène et le groupement M ;
- M est sélectionné parmi un sodium, un lithium, un ammonium, un sulfonium ou un phosphonium quaternaire ;
- Le groupe R<sub>1</sub> représente un groupe composé de 1 à 20 carbones, ramifié ou linéaire ou cyclique, insaturé ou non, par exemple de type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- Le groupe L représente un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison, -NHR<sub>5</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -COO-, -CO-, -COS-, -CSS-, -O-, -CONR<sub>5</sub>-, un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle, -F, -CF<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>H, -SH, -COOR<sub>5</sub>, -COR<sub>5</sub>, -COSR<sub>5</sub>, -CSSR<sub>5</sub> et -OR<sub>5</sub> ; avec si L comporte une liaison libre alors elle permet de relier L à R<sub>1</sub> ; et
- le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle.

[00101] En particulier, le groupement R<sub>1</sub> peut représenter les groupes -R<sub>2</sub>-R<sub>4</sub>-R<sub>3</sub>- dans lesquels :

- les groupes R<sub>2</sub>, et R<sub>3</sub>, sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle-, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle-, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle-, -aryle-, -cycloalkyle-, substitués ou non substitués ;
- le groupe R<sub>4</sub> représente un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, -NHR<sub>5</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -COO-, -CO-, -COS-, -CSS- et -O- ;
- le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle.

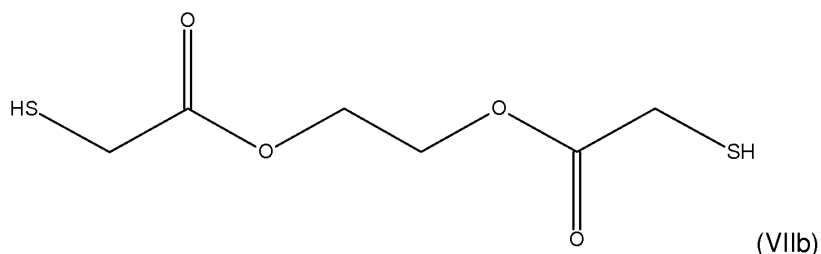
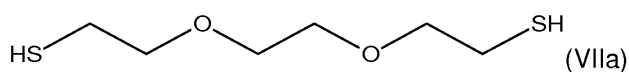
[00102] De façon préférée, X est un hydrogène.

[00103] L'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut alors être une molécule sélectionnée parmi : méthylmercaptan, l'éthylmercaptan, l'isopropylmercaptan, le tertibutylmercaptan, le n-octylmercaptan, le n-dodécylmercaptan, le tertiononylmercaptan, le tertiododécylmercaptan, l'acide thioglycolique ou le thioglycolate de 2-éthylhexyle (2-EHTG).

[00104] En particulier, l'espèce organosoufrée peut comprendre au moins deux groupements thiol, par exemple l'espèce organosoufrée peut comprendre deux groupements thiol.

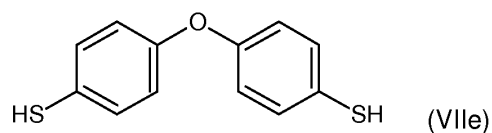
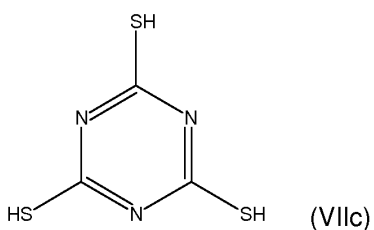
- 5 [00105] Comme cela sera présenté dans les exemples, dans ce cadre, l'espèce organosoufrée de type dithiol participant à la capacité de la cathode peut être une molécule linéaire et peut correspondre aux composés suivants :

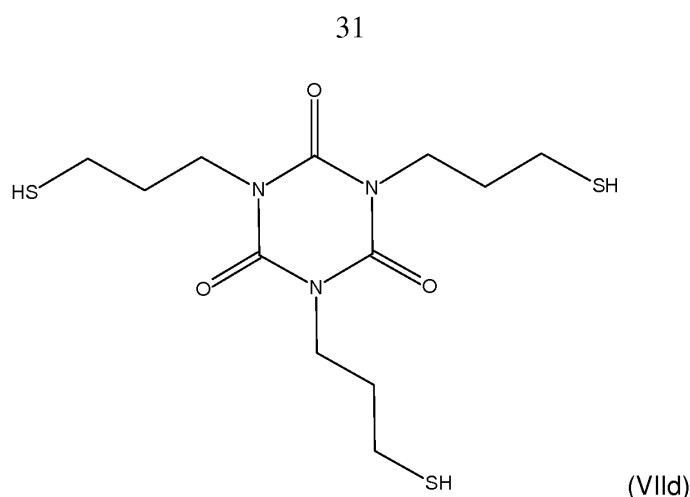
10



15

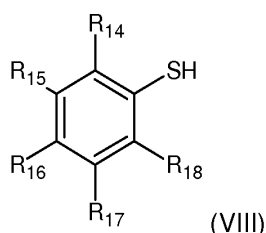
[00106] L'espèce organosoufrée de type thiol participant à la capacité de la cathode peut aussi être une molécule comportant un ou plusieurs cycles, cycloalkyle, aryl ou hétéroaryle, avec par exemple les composés suivants :





[00107] Avantageusement, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut être sélectionnée parmi : le 1,8-Dimercapto-3,6-dioxaoctane (DMDO – composé VIIa), le 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole (DMTD) ou le bis-DMTD.

[00108] En particulier, une espèce organosoufrée de type **thiol** participant à la capacité de la cathode peut correspondre à un composé selon la formule VIII

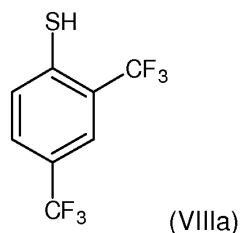


Dans laquelle :

- Les groupes  $R_{14}$ ,  $R_{15}$ ,  $R_{16}$ ,  $R_{17}$ , et  $R_{18}$  sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle,  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle,  $-F$ ,  $-CF_3$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_2H$ ,  $-SH$ ,  $-COOR_5$ ,  $-COR_5$ ,  $-COSR_5$ ,  $-CSSR_5$  et  $-OR_5$  ; et
- le groupe  $R_5$  représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle ou  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle.

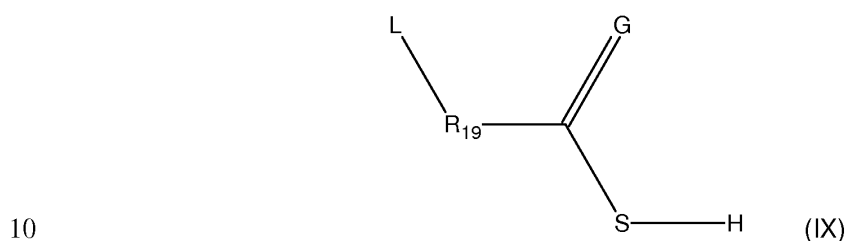
[00109] L'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut être une molécule cyclique et peut correspondre aux composés suivants :

32



- 5 [00110] En particulier, l'espèce organosoufrée peut comprendre au moins un groupement de type thioacide.

[00111] Une espèce organosoufrée de type **thioacide** participant à la capacité de la cathode peut correspondre à un composé selon la formule IX.



dans laquelle :

- G est un atome sélectionné parmi : oxygène ou soufre ;
- Le groupe R<sub>19</sub> représente un groupe composé de 1 à 19 carbones, ramifié ou linéaire, insaturées ou non, par exemple de type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- Le groupe L représente un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison, -NHR<sub>5</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -COO-, -CO-, -COS-, -CSS-, -O-, -CONR<sub>5</sub>-, un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle, -F, -CF<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>H, -SH, -COOR<sub>5</sub>, -COR<sub>5</sub>, -COSR<sub>5</sub>, -CSSR<sub>5</sub> et -OR<sub>5</sub> ; avec si L comporte une liaison libre alors elle permet de relier L à R<sub>19</sub> ;
- le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle.

- [00112] En particulier, le groupement R<sub>19</sub> peut représenter les groupes -R<sub>2</sub>-R<sub>4</sub>-R<sub>3</sub>- dans lesquels :

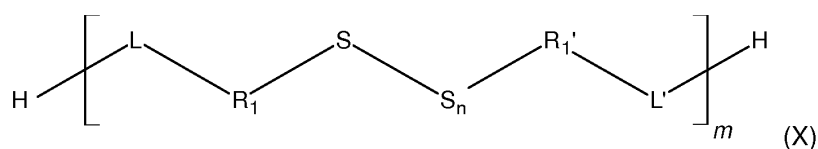
- les groupes  $R_2$ , et  $R_3$ , sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle-,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle-,  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle-, -aryle-, -cycloalkyle-, substitués ou non substitués ;
- 5    - le groupe  $R_4$  représente un groupe sélectionné parmi : une simple liaison,  $-NHR_5$ -,  $-SO_2$ -,  $-S$ -,  $-COO$ -,  $-CO$ -,  $-COS$ -,  $-CSS$ - et  $-O$ - ; et
- le groupe  $R_5$  représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle-,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle ou  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle.

10 [00113] Par exemple, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut être l'acide thioacétique.

[00114] Comme cela a été mentionné, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode selon l'invention peut correspondre à un **oligomère** ou à un **polymère**. L'oligomère et le polymère peuvent comporter des fonctions disulfure, trisulfure, polysulfure ainsi que des fonctions thiol ou thiolate. Ainsi, il est possible de décrire ces composés comme des polysulfures, des poly(polysulfures), des polythiols ou des polythiolates. De façon générale, l'espèce organosoufrée peut correspondre à un oligomère ou polymère à monomères chaîne alkyle ou aryle, pouvant comporter des hétéroatomes, étant linéaire, cyclique ou tridimensionnel (i.e. dendrimères).

20 [00115] De façon particulière, l'espèce organosoufrée comporte avantageusement une répétition du motif selon la formule I et elle peut correspondre à un oligomère ou à un polymère pouvant être formé à partir de monomères selon la formule I.

25 [00116] Ainsi, l'espèce organosoufrée peut par exemple correspondre à un composé de formule X :

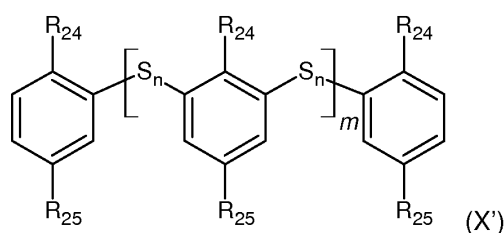


Dans laquelle :

- Les groupes  $R_1$  et  $R_1'$  sont identiques ou différents et représentent un groupe composé de 1 à 20 carbones, ramifié ou linéaire ou cyclique, insaturé ou non, par exemple de

- type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- Les groupes L et L' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison, -NHR<sub>5</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -COO-, -CO-, -COS-, -CSS-, -O-, -CONR<sub>5</sub>-, un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle, -F-, -CF<sub>3</sub>-, -NH<sub>2</sub>-, -NO<sub>2</sub>-, -SO<sub>2</sub>H-, -SH-, -COOR<sub>5</sub>-, -COR<sub>5</sub>-, -COSR<sub>5</sub>-, -CSSR<sub>5</sub> et -OR<sub>5</sub> ; avec si L comporte une liaison libre alors elle permet de relier L à R<sub>1</sub>' ou à L' et si L' comporte une liaison libre alors elle permet de relier L' à R<sub>1</sub> ou à L ; et
  - le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle ; et
  - n est un entier compris entre 1 et 5, les bornes étant incluses ; et
  - m est un entier compris entre 2 et 1000, les bornes étant incluses.
- [00117] En particulier, les groupes R<sub>1</sub> et R<sub>1</sub>' peuvent représenter respectivement -R<sub>2</sub>-R<sub>4</sub>-R<sub>3</sub>- et -R<sub>2</sub>'-R<sub>4</sub>'-R<sub>3</sub>'- dans lesquels :
- les groupes R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>2</sub>' et R<sub>3</sub>' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle-, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle-, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle-, -aryle-, -cycloalkyle-, substitués ou non substitués ;
  - les groupes R<sub>4</sub> et R<sub>4</sub>' sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, -NHR<sub>5</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -COO-, -CO-, -COS-, -CSS- et -O- ; et
  - le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle.

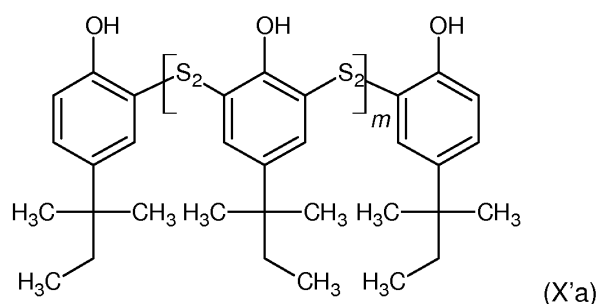
[00118] Alternativement, l'espèce organosoufrée peut par exemple correspondre à un composé de formule X' :



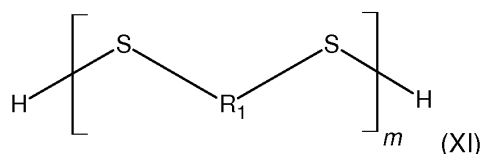
dans laquelle :

- les groupes  $R_{24}$ , et  $R_{25}$  sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle,  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle,  $-F$ ,  $-CF_3$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_2H$ ,  $-SH$ ,  $-COOR_5$ ,  $-COR_5$ ,  $-COSR_5$ ,  $-CSSR_5$  et  $-OR_5$  ; et
- 5 - le groupe  $R_5$  représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle ou  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle.
- $n$  est un entier compris entre 1 et 5, les bornes étant incluses ; et
- $m$  est un entier compris entre 1 et 1000, les bornes étant incluses.

[00119] Par exemple, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut  
10 correspondre au composé suivant :



[00120] Les espèces organosoufrées polymères selon l'invention peuvent être formées à partir d'espèces organosoufrées comportant deux fonctions thiol. Par exemple, les espèces  
15 organosoufrées polymères participant à la capacité de la cathode peuvent correspondre à des polymères formés par exemple au moins en partie par des composés selon la formule VII dans laquelle L est une fonction  $-SH$ . L'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut correspondre à un composé selon la formule XI :

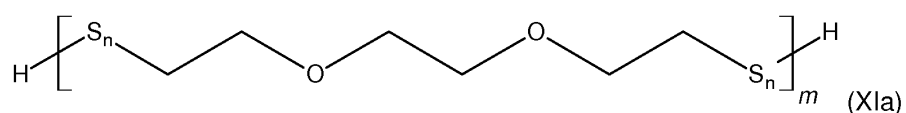


dans laquelle le groupe  $R_1$  représente un groupe composé de 1 à 20 carbones, ramifié ou linéaire ou cyclique, insaturé ou non, par exemple de type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle,

arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ; et m est un entier compris entre 2 et 1000, les bornes étant incluses.

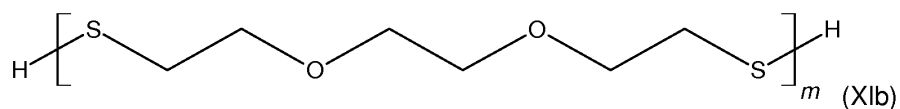
[00121] L'espèce organosoufrée peut par exemple correspondre aux composés suivants :

5

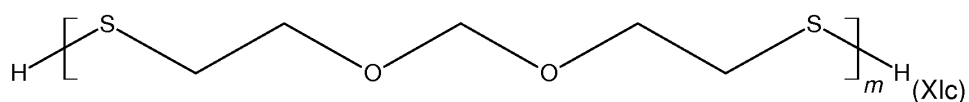


dans laquelle n est compris entre 1 et 5, m est comprise entre 2 et 1000, les bornes étant incluses.

10



dans laquelle m est comprise entre 2 et 1000

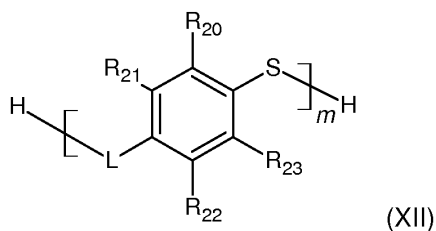


15 dans laquelle m est comprise entre 2 et 1000

[00122] En particulier, le groupement  $R_1$  peut représenter un groupement aryle ou hétéroaryle, substitué ou non substitué.

20 [00123] Plus particulièrement, dans le cas où  $R_1$  est un aryle substitué alors, l'espèce organosoufrée peut correspondre à un composé selon la formule XII :

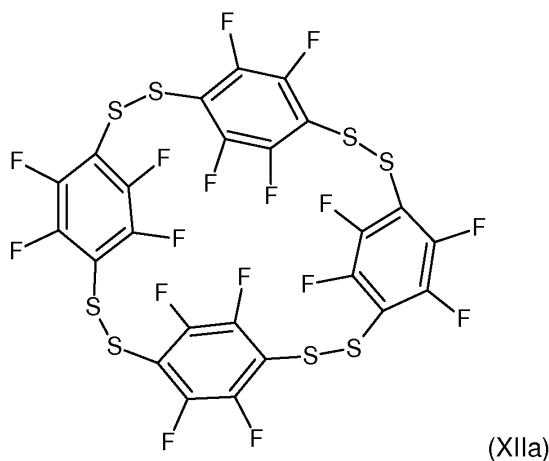
37

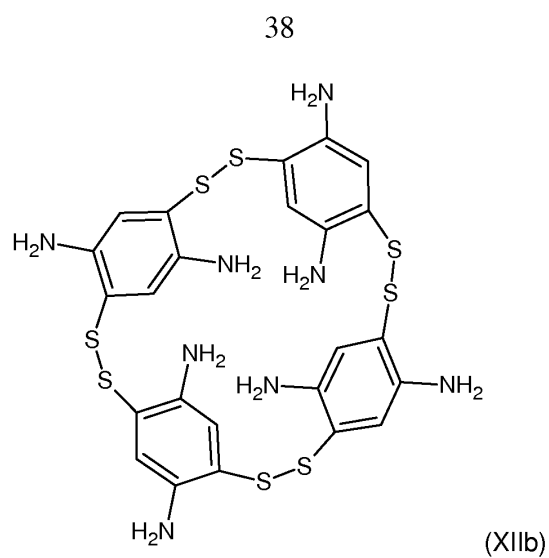


dans laquelle :

- Le groupe L représente un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison, -NHR<sub>5</sub>-, -SO<sub>2</sub>-, -S-, -COO-, -CO-, -COS-, -CSS-, -O-, -CONR<sub>5</sub>-, un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle, -F, -CF<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>H, -SH, -COOR<sub>5</sub>, -COR<sub>5</sub>, -COSR<sub>5</sub>, -CSSR<sub>5</sub> et -OR<sub>5</sub> ; avec si L comporte une liaison libre alors elle permet de relier L au soufre terminal ; et
- Les groupes R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub>, R<sub>22</sub>, et R<sub>23</sub> sont identiques ou différents et représentent un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle, -F, -CF<sub>3</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>H, -SH, -COOR<sub>5</sub>, -COR<sub>5</sub>, -COSR<sub>5</sub>, -CSSR<sub>5</sub> et -OR<sub>5</sub> ;
- le groupe R<sub>5</sub> représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène, -(C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)alkyle, -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkényle ou -(C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>)alkynyle ; et
- m est un entier compris entre 2 et 1000, les bornes étant incluses.

- 15 [00124] L'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut alors correspondre aux composés cycliques suivants :

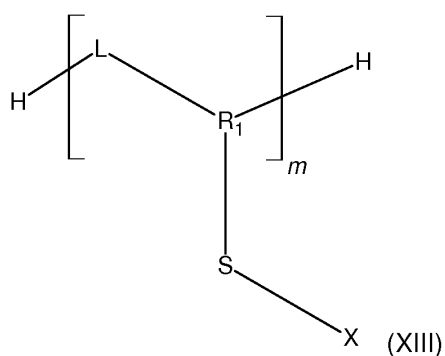




[00125] L'espèce organosoufrée polymère selon l'invention peut également correspondre à un oligomère ou un polymère formé à partir de composés selon la formule I pour former une

5 molécule dans laquelle le groupe L est lié au groupe R1 d'une autre molécule, directement ou par l'intermédiaire d'un substituant du groupement R1.

[00126] Dans ce cadre, l'espèce organosoufrée polymère selon l'invention peut correspondre aux composés selon la formule XIII :



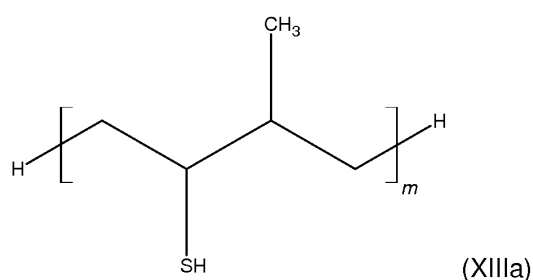
10

Dans laquelle :

- -X = -H, -M, M étant sélectionné parmi un sodium, un lithium, un ammonium, un sulfonium, ou un phosphonium quaternaire,

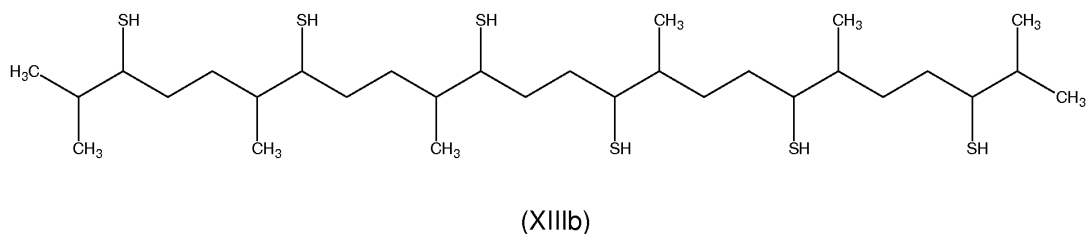
- Le groupe  $R_1$  représente un groupe composé de 1 à 20 carbones, ramifié ou linéaire ou cyclique, insaturé ou non, par exemple de type alkyle, aryle, hétéroaryle, cycloalkyle, arylalkyle ou alkylaryle et pouvant contenir un ou plusieurs hétéroatomes ;
- Le groupe L représente un groupe sélectionné parmi : une simple liaison, une double liaison, une triple liaison,  $-NHR_5$ -,  $-SO_2$ -,  $-S$ -,  $-COO$ -,  $-CO$ -,  $-COS$ -,  $-CSS$ -,  $-O$ -,  $-CONR_5$ -, un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle,  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle,  $-F$ ,  $-CF_3$ ,  $-NH_2$ ,  $-NO_2$ ,  $-SO_2H$ ,  $-SH$ ,  $-COOR_5$ ,  $-COR_5$ ,  $-COSR_5$ ,  $-CSSR_5$  et  $-OR_5$  ; avec si L comporte une liaison libre alors elle permet de relier L à  $R_1$  ou à  $L'$  et si  $L'$  comporte une liaison libre alors elle permet de relier  $L'$  à  $R_1$  ou à L ; et
- le groupe  $R_5$  représente un groupe sélectionné parmi : un hydrogène,  $-(C_1-C_{12})$ alkyle,  $-(C_2-C_{12})$ alkényle ou  $-(C_2-C_{12})$ alkynyle ; et
- m est un entier compris entre 2 et 1000, les bornes étant incluses.

[00127] L'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut donc correspondre aux composés linéaires suivant :

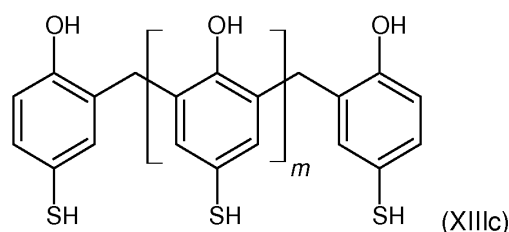


dans laquelle m est un entier compris entre 2 et 1000, les bornes étant incluses

ou :



[00128] En particulier, le groupement  $R_1$  peut représenter un groupement aryle ou hétéroaryle. Dans le cas où  $R_1$  est un aryle substitué ou un hétéroaryle substitué alors, l'espèce organosoufrée peut correspondre au composé suivant :



5 dans laquelle  $m$  est un entier compris entre 2 et 1000, les bornes étant incluses

[00129] Le catholyte peut contenir un mélange d'espèces organosoufrées participant à la capacité de la cathode.

10 [00130] Lorsque les espèces organosoufrées selon l'invention ont été représentées sous la forme de thiol, il faut comprendre que l'invention couvre également ces espèces organosoufrées sous la forme de thiolates. Le contre-ion étant alors avantageusement sélectionné parmi : un sodium, un lithium, un ammonium, un sulfonium et un phosphonium quaternaire.

15 [00131] Lorsque l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode est un polymère alors, elle peut jouer également le rôle de liant polymère.

20 [00132] Une telle l'espèce organosoufrée jouant également le rôle de liant polymère peut par exemple être sélectionnée parmi : le composé XIa, le composé XIb, le composé XIc, les copolymères de polyphénylène disulfure, et toutes autres polymères contenant les séquences de disulfure  $-S-S-$  ou polysulfures  $-S_n-$  dans la chaîne polymère principale et les groupes  $-SH$  dans les fonctionnalités

[00133] Dans ce contexte, une formulation de l'espèce organosoufrée peut être sous forme liquide à viscosité très faible à la température ambiante ou peut présenter une viscosité supérieure à 20 000 cPs formant un gel visqueux ou être à l'état solide si le composé est principalement formé de polymère.

25 [00134] Alternativement, l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode peut être associée au séparateur.

Additifs au catholyte

[00135] Le catholyte peut comprendre en outre du **soufre à l'état élémentaire**. Dans ce cas, le soufre à l'état élémentaire est de préférence en mélange avec un composé de type thiolate.

- 5 [00136] De façon particulière, le catholyte comporte du soufre à l'état élémentaire selon un ratio molaire (soufre à l'état élémentaire) / (composé de type thiolate) compris entre 1 et 10.

- [00137] La concentration en soufre à l'état élémentaire dans le catholyte peut par exemple être supérieure ou égale à 0,05 mol/L, de préférence supérieure ou égale à 0,1 mol/L, de façon plus préférée supérieure ou égale à 0,2 mol/L. Le soufre à l'état élémentaire est généralement  
10 présent à une concentration inférieure à 5 mol/L.

[00138] La concentration en thiolate quant à elle est généralement inférieure ou égale à 0,5 mol/L. Elle peut par exemple être supérieure ou égale à 0,05 mol/L, de préférence supérieure ou égale à 0,1 mol/L, de façon plus préférée supérieure ou égale à 0,2 mol/L.

- [00139] Différentes sources de soufre natif sont disponibles commercialement. La  
15 granulométrie de la poudre de soufre peut varier dans de larges mesures. Le soufre peut 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

[00140] Le catholyte permet de transporter les ions de métaux alcalins d'une électrode à l'autre. Le catholyte peut donc être un catholyte liquide comportant un ou plusieurs sels de métaux alcalins, tels qu'un **sel de lithium**, dissous dans un solvant organique.

- [00141] Ainsi, le catholyte comprend en outre un ou plusieurs sels de métaux alcalins, tels que  
25 ATFSI, AFSI, ANO<sub>3</sub>, ATDI, ACF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, AFO<sub>3</sub>, ABO<sub>2</sub>, ACIO<sub>4</sub>, APF<sub>6</sub>, ACIO<sub>4</sub>, A<sub>2</sub>B<sub>12</sub>F<sub>12</sub>, ABC<sub>4</sub>O<sub>8</sub>, ABF<sub>4</sub>, AF, des sels de polysulfures minéraux A<sub>z</sub>S<sub>x</sub>, ou leurs mélanges,  
avec A sélectionné parmi Li, Na, K, Rb ou Cs  
x un entier supérieur ou égal à 2,  
z un entier supérieur ou égal à 2.

[00142] Le catholyte peut donc comprendre un sel de lithium sélectionné de préférence parmi : fluorate de lithium ( $\text{LiFO}_3$ ), métaborate de lithium ( $\text{LiBO}_2$ ), perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ), nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ), lithium bis(oxalato)borate ( $\text{LiBOB}$  ou  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ), trifluorométhane-sulfonate de lithium ( $\text{LiTF}$ ), (Bis)trifluorométhane sulfonate imidure de lithium ( $\text{LiTFSI}$ ), 2-trifluorométhyl-4,5-dicyanoimidazole de lithium ( $\text{LiTDI}$ ), bis(fluorosulfonyl)imide de lithium ( $\text{LiFSI}$ ), hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ), perchlorate de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ), trifluorométhylsulfonate de lithium ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ), Trifluoroacétate de lithium ( $\text{CF}_3\text{COOLi}$ ), dodécafluorododécaborate de dilithium ( $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ ), bis(oxalate)borate de lithium ( $\text{LiBC}_4\text{O}_8$ ) et tétrafluoroborate de lithium ( $\text{LiBF}_4$ ), les polysulfures minéraux de Li,  $\text{S}_y\text{Li}$ , avec y un entier supérieur ou égal à 2, et leurs mélanges.

[00143] De façon encore plus préférée, le catholyte comprend en outre un ou plusieurs sels de Lithium, tels que  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiFSI}$ ,  $\text{LiTDI}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ , les polysulfures minéraux de Li,  $\text{S}_y\text{Li}$ , avec y un entier supérieur ou égal à 2, et leurs mélanges.

[00144] De façon encore plus préférée, le catholyte comporte du  $\text{LiTFSI}$  ou du  $\text{LiFSI}$ .

[00145] La concentration du ou des sels de métaux alcalins dans le catholyte sont de préférence compris entre 0,1 à 2 mol/L environ, de préférence de 0,2 à 1 mol/L environ, et de préférence encore de 0,25 à 0,75 mol/L environ.

[00146] Le catholyte de la batterie selon l'invention est non-aqueux, c'est-à-dire qu'il ne comprend donc pas d'eau ou de solvants aqueux. Ainsi, le catholyte selon l'invention comporte de préférence moins de 50 ppm d'eau et de façon plus préférée moins de 25 ppm d'eau.

[00147] Le catholyte peut par exemple comprendre un **liant polymère**, ledit liant polymère ne participant pas à la capacité de la cathode.

[00148] Le liant polymère peut avoir une masse molaire supérieure à 10.000 g.mol<sup>-1</sup>, de préférence supérieure à 50.000 g.mol<sup>-1</sup>, et de préférence encore supérieure à 100.000 g.mol<sup>-1</sup>. En fonction de sa masse molaire, le liant polymère pourra être capable de former un catholyte liquide, gélifié ou solide.

[00149] Un catholyte solide est un électrolyte solide à température ambiante, de préférence comprenant un mélange de polymères et de sels de lithium. Ce type de catholyte peut être utilisé sans séparateur car il offre une séparation physique des électrodes positive et négative. Néanmoins, le fonctionnement de la batterie doit être mené à une température supérieure à la

température ambiante, pour permettre l'état fondu du catholyte et le déplacement suffisant des ions lithium ( $T > 65^{\circ}\text{C}$  pour le POE).

[00150] Un catholyte gélifié est un catholyte dans lequel un polymère est mis en mélange avec un sel de lithium, mais également avec un solvant ou un mélange de solvants organiques. Le sel et le(s) solvant(s) sont piégés dans le polymère, qui est alors dit plastifié. Le catholyte gélifié peut également faire office de séparateur des électrodes positive et négative, et n'est donc pas couplé à un séparateur conventionnel d'électrolyte liquide. En revanche, la différence réside en la température de cyclage, puisque ce type de membrane électrolytique fonctionne à température ambiante.

10 [00151] Les liants polymères peuvent par exemple être des polyéthers, polyesters ou des polyfluorés. De façon préférée, le liant polymère est sélectionné parmi :

- les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène (e.g. POE, copolymère du POE), d'oxyde de méthylène, d'oxyde de propylène, d'épichlorhydrine, d'allylglycidyléther ;
- 15 - les polymères halogénés tels que les homopolymères et les copolymères de chlorure de vinyle, de fluorure de vinylidène (PVdF), de chlorure de vinylidène, de tétrafluorure d'éthylène, ou de chlorotrifluoroéthylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP) ;
- les homopolymères et les copolymères de (méth)acrylate tel que le
- 20 poly(méthylméthacrylate) ;
- et leurs mélanges.

[00152] Un catholyte à l'état gélifié à  $25^{\circ}\text{C}$  peut comprendre de 20 à 70% en masse environ de liant polymère, et de préférence de 30 à 60% en masse environ de liant polymère, par rapport à la masse totale de l'électrolyte polymère gélifié.

25

[00153] Dans le cadre d'un catholyte solide, il peut comprendre un **alliage** à base de Lithium, Germanium et/ou Silicium. De façon préférée, le catholyte comporte un alliage sélectionné parmi :  $\text{Li}_2\text{SP}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-Li}$ ,  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiBH}_4$ , et  $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ , ou autres formulations des céramiques de la famille  $\text{Li}_2\text{S-x-P}_2\text{S}_5$  (avec x sulfure, oxyde, séléniure ou halogénure). Aussi,

30 l'électrolyte céramique peut être composé de sulfures métalliques hétérogènes, à l'état amorphe (vitreuse) ou cristallin. Les compounds céramiques à base d'oxyde métallique peuvent être également utilisés. De façon plus préférée, l'électrolyte solide céramique est sélectionné parmi les formulations de type  $\text{Li}_2\text{S-x-P}_2\text{S}_5$  (avec x sulfure, oxyde, séléniure ou halogénure).

[00154] Le Catholyte peut contenir d'autres **additifs** dont les composants ne contribuent pas à la capacité du système. Ces additifs sont généralement présents en des proportions inférieures à 20 % en poids de la masse totale du catholyte, de préférences inférieures à 10 %.

- 5 [00155] Le catholyte peut contenir des additifs de protection des interfaces de lithium ou du matériau composite carbone-Soufre. Par exemple, le catholyte peut comporter des additifs sélectionnés parmi :
- des additifs azotés tels que le nitrate de lithium ( $\text{LiNO}_3$ ) très efficace pour supprimer le mécanisme de la navette en raison de la passivation de la surface du lithium, ou le nitrométhane ( $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ), un anion FSI du sel LiFSI peut également participer à cet effet de passivation ;
  - des composés polysulfures organiques, de formule générale  $\text{P}_2\text{S}_x$  comme le pentasulfure de phosphore ( $\text{P}_2\text{S}_5$ ), aptes à limiter le dépôt irréversible de  $\text{Li}_2\text{S}$  sur l'électrode de lithium métal, avec x un entier supérieur ou égale à 2 ;
  - 15 - un ou des conducteur(s) électrique(s), 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 % en poids par rapport au matériau soufré. De préférence, le noir de carbone est utilisé comme conducteur électrique ; et/ou
  - un ou des élément(s) donneur(s) 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 tableau périodique, de préférence choisi parmi Se, Te, Ge, Sn, Sb, Bi, Pb, Si ou As.

25

[00156] Ces additifs sont généralement présents dans des proportions comprises entre 0,5 et 5 % en poids de la masse totale de catholyte.

30 [00157] Le catholyte décrit précédemment peut contenir **un ou plusieurs solvants organiques** dans des proportions variables.

[00158] Le solvant organique peut par exemple être sélectionné parmi : un monomère, un oligomère, un polymère et un mélange de ceux-ci. En particulier, le solvant organique comporte au moins un composé sélectionné parmi : un amide, un ester de carbonates, un éther, une sulfone, une cétone, un composé fluoré, un sulfoxyde-amide, du toluène et un sulfoxyde.

35 L'amide est de préférence sélectionnée parmi la N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) ou le N,N-Diméthylformamide (DMF). Le sulfoxyde est de préférence du diméthylsulfoxyde. Le

diméthylsulfoxyde peut avantageusement être utilisé en combinaison avec des lactones (de préférence gamma butyrolactone et valerolactone), des pyrrolidones (e.g. NMP ou 2-pyrrolidone), des sulfonamides, ou les cétones (e.g. acétone, Triméthylcyclohexanone, cyclohexanone).

- 5 [00159] Le solvant organique est de préférence un solvant adapté aux batteries Lithium-Soufre. Ainsi, de préférence, le solvant organique comporte au moins un composé sélectionné parmi : un ester de carbonates, un éther, une sulfone, un composé fluoré et du toluène.

- 10 [00160] Les éthers permettent notamment d'obtenir une bonne solubilisation des polysulfures de lithium et bien que présentant des constantes diélectriques généralement plus faibles que les carbonates.

[00161] Ainsi, de façon préférée, le solvant organique est sélectionné parmi un éther tel que le 1,3-dioxolane (DIOX) ou le 1,2-diméthoxyéthane (DME) ou un ester de carbonate tel que le carbonate de diméthyle (DMC) ou le carbonate de propylène (PC).

- 15 [00162] Le solvant organique peut également comporter une combinaison de solvants. Par exemple, il peut comprendre, un éther et un ester de carbonate. Cela peut permettre de réduire la viscosité d'un mélange comportant un ester de carbonate de haut poids moléculaire.

- [00163] De façon préférée, le solvant organique est sélectionné parmi : le 1,3-dioxolane (DIOX), le 1,2-diméthoxyéthane (DME), le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diméthyle (DMC), le carbonate d'éthyle méthyle (EMC), le méthylpropylcarbonate, le tétrahydrofurane (THF), le 2-méthyltétrahydrofurane, le méthylpropylpropionate, l'éthylpropylpropionate, l'acétate de méthyle, le diglyme (2-méthoxyéthyléther), le tétraglyme, le diéthylène glycol diméthyléther (diglyme, DEGDME), le polyéthylène glycol diméthyléther (PEGDME), le tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME), le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, la butyrolactone, le dioxolane, l'hexaméthyl phosphoamide, la pyridine, le diméthylsulfoxyde, le phosphate de tributyle, le phosphate de triméthyle, le N-tétraéthylsulfamide, la sulfone et leurs mélanges.
- 20
- 25

- [00164] De façon plus préférée, le solvant organique est sélectionné parmi : le tétrahydrofurane, le 2-méthyltétrahydrofurane, le diméthylcarbonate, le diéthylcarbonate, l'éthylméthylcarbonate, le méthylpropylcarbonate, le méthylpropylpropionate, l'éthylpropylpropionate, l'acétate de méthyle, le diméthoxyéthane, le 1,3-dioxolane, le diglyme (2-méthoxyéthyléther), le tétraglyme, le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, la butyrolactone, le dioxolane, l'hexaméthyl phosphoamide, la pyridine, le diméthylsulfoxyde, le phosphate de tributyle, le phosphate de triméthyle, le N-tétraéthylsulfamide, la sulfone et leurs mélanges.
- 30
- 35

[00165] D'autres solvants peuvent également être utilisés comme par exemple des sulfones, des composés fluorés ou du toluène.

[00166] De préférence, le solvant organique est une sulfone ou un mélange de sulfones. Des exemples de sulfones sont la diméthylsulfone et le sulfolane. Le sulfolane peut être utilisé  
5 comme solvant unique ou en combinaison, par exemple, avec d'autres sulfones. Dans un mode de réalisation, le solvant liquide électrolyte comprend du trifluorométhanesulfonate de lithium et du sulfolane. Alternativement, le catholite peut être également être formulé sans solvant.

### **LES ELECTRODES**

10

[00167] Dans le cadre de la présente invention, la cathode 30 comprend du soufre capable d'insérer/désinsérer un sel tel que du sodium ou du lithium ou de former un alliage avec celui-ci.

[00168] Lors de la charge, les ions sodium ou lithium sont désintercalés par oxydation de  
15 l'anode 10, traversent le séparateur 20 et migrent à travers le catholyte 40, conducteur ionique, jusqu'à la cathode 30, généralement à base d'un matériau carboné, qui est réduit avec intercalation de ces ions.

[00169] Simultanément, les électrons libérés à l'anode 10 rejoignent la cathode 30 à travers le circuit extérieur.

20 [00170] Au cours de la première insertion dans le matériau de la cathode ou de la première formation de l'alliage avec le matériau de la cathode, une partie du sel (e.g. sodium ou Lithium contenu initialement dans l'anode est consommée de façon irréversible.

[00171] Comme cela sera présenté dans les exemples, les inventeurs ont mis au point une nouvelle batterie présentant d'une part une capacité fortement augmentée et d'autre part  
25 l'avantage de ne pas nécessiter un premier cycle de formation lent et pouvant entraîner une perte de capacité.

#### **[00172] La Cathode**

[00173] Comme cela a été mentionné, la batterie selon l'invention présente une capacité  
30 spécifique supérieure à la capacité spécifique observée pour ce type de batterie à base de soufre. Une étude de la littérature montre notamment que les batteries Li-S développées présente des capacités à la décharge initiales étant toutes inférieures à 1670 mAh/g avec en majorité des capacités à la décharge initiales de l'ordre de 1000 mAh/g. Ainsi, les systèmes actuels ne parviennent pas à utiliser le complet potentiel du soufre et présentent généralement  
35 des capacités à la décharge initiales non optimales.

[00174] Au contraire, dans le cadre de la présente invention, la cathode possède avantageusement une capacité spécifique supérieure à 1300 mAh/g. Pour vérifier cette caractéristique, la capacité spécifique de la cathode peut être mesurée à un régime de décharge égale à C/10 et à une température de 20°C. Classiquement, ces valeurs sont fonction de la

5 masse de soufre présent dans la cathode.

[00175] De préférence, la cathode possède une capacité spécifique supérieure à 1500 mAh/g, et de façon plus préférée au-delà de 2000 mAh/g.

[00176] En outre, pour présenter de telles caractéristiques, la cathode présente également une capacité théorique spécifique supérieure à 1672 mAh/g. Ainsi, la présente invention permet

10 d'aller au-delà du véritable potentiel du soufre présent dans la cathode.

[00177] De telles caractéristiques sont notamment possible du fait de la présence, dans le catholyte, de l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode.

[00178] La cathode selon l'invention présente en outre une bonne efficacité coulombique. Elle est par exemple supérieure ou égale à 95 %, et de préférence supérieur à 98%.

15 [00179] **Comme cela a été mentionné, la cathode comprend un matériau composite à base de soufre et de matériau carboné.**

[00180] Le **matériau composite** à base de soufre et de matériau carboné peut comporter en outre d'autre composés tels que des additifs détaillés ci-après.

[00181] Le matériau composite à base de soufre et de matériau carboné (i.e. matériau composite Soufre-Carbone) a été de préférence obtenu selon un procédé en voie fondue comme par exemple dans le cadre d'un procédé incluant une étape de compoundage. Un procédé de préparation d'un composite Soufre-Carbone particulièrement avantageux dans le cadre de l'invention est décrit dans le document WO2016/102865.

20

25 [00182] Pour une formation optimale du matériau composite, le matériau carboné tel que des nanotubes de carbone et/ou du noir de carbone, est mélangé avec le soufre, en voie fondue. Pour cela, 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. Le matériau carboné est ainsi dispersé

30 de façon homogène dans toute la masse des particules, et ne se trouvent pas uniquement à la surface des particules soufrées.

[00183] Avantageusement, le composite Soufre-Carbone est obtenu par un procédé de fabrication comportant une étape de la fusion du soufre et de malaxage du soufre et du matériau carboné. Cette étape de fusion et de malaxage peut être avantageusement mise en œuvre par un dispositif de compoundage. Ainsi, comme présenté en **figure 2**, le procédé selon l'invention peut comporter des étapes préalables de formation du composite Soufre-Carbone, lesdites étapes de formation du composite Soufre Carbone comportant :

- l'introduction 110 dans un dispositif de compoundage de soufre, et de matériau carboné,
- la mise en œuvre d'une étape 130 de compoundage de façon à permettre la fusion du soufre, et
- le malaxage 140 du soufre fondu et du matériau carboné.

[00184] 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. Le matériau composite à base de soufre et de matériau carboné selon l'invention peut ainsi être préparé selon un procédé comprenant les étapes suivantes :

- (a) l'introduction 110 dans un dispositif de compoundage de soufre et de matériau carboné,
- (b) la fusion 130 du soufre ;
- (c) le malaxage 140 du soufre fondu et du matériau carboné ;
- (d) la récupération 150 du mélange obtenu sous une forme physique solide agglomérée ; et
- (e) le broyage sous forme de poudre.

[00185] Dans un appareillage de compoundage, le soufre et le matériau carboné 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 joncs qui, après refroidissement, sont découpés en granulés.

[00186] 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 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.

- 5 [00187] Les co-malaxeurs utilisables ont de préférence un rapport de vis L/D allant de 7 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.

[00188] Pour atteindre une dispersion optimale du matériau carboné dans le soufre, il est préférable d'appliquer une énergie mécanique importante, qui est de préférence supérieure à  
10 0,05 kWh/kg de matière.

[00189] L'étape de compoundage est mise en œuvre à une température supérieure à la température de fusion du soufre. Ainsi, la température de compoundage peut aller de 120°C à 150°C.

[00190] Ce procédé permet de disperser de façon efficace et homogène une quantité  
15 importante de matériau carboné dans le soufre, malgré la différence de densité entre les constituants du matériau composite.

[00191] Le matériau composite 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 d50 compris entre 1 et 60 µm, de  
20 préférence entre 10 et 60 µm, plus préférentiellement entre 20 et 50 µm, un diamètre médian d90 inférieur à 100 µm, de préférence un diamètre d100 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.

25

#### **Le Soufre utilisé pour le matériau composite**

[00192] Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, le soufre utilisé pour former le matériau composite comprend au moins du soufre à l'état élémentaire et/ou au moins un matériau soufré.

- 30 [00193] Ainsi, le matériau composite peut comporter du soufre à l'état élémentaire seul, au moins un autre matériau soufré ou leurs mélanges

[00194] Différentes sources de soufre à l'état élémentaire sont disponibles commercialement. La granulométrie de la poudre de soufre peut varier dans de larges mesures. Le soufre peut être utilisé tel quel, ou le soufre peut être au préalable purifié selon différentes techniques telles  
35 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.

[00195] Le matériau soufré peut être un composé ou polymère organique soufré, ou un composé inorganique soufré, ou un mélange de ceux-ci en toutes proportions.

- 5 [00196] 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  $\text{Li}_2\text{S}_n$  (avec  $n \geq 1$ ).

- [00197] Les composés ou polymères organiques soufrés utilisables comme matériaux soufrés sont par exemple : polyDMDO, polysulfide-DMDO, copolymères de polyphenilène disulfide, et  
10 toutes autres polymères contenant les séquences de disulfide -S-S- ou polysulfides  $-\text{S}_n-$  sans la chaîne polymère principale et les groupes -SH dans les fonctionnalités.

- [00198] Le soufre utilisé pour former le composite Soufre-Carbone selon l'invention peut présenter différentes valeurs d'enthalpie de fusion. Cette enthalpie de fusion ( $\Delta H_{\text{fus}}$ ) peut de préférence être comprise entre 70 et 100  $\text{J.g}^{-1}$ . En effet, le matériau soufré, par exemple à l'état  
15 élémentaire ou sous la forme de polysulfure aromatique, peut être caractérisé par une enthalpie de fusion mesurée lors d'une transition de phase (fusion) par Calorimétrie différentielle à balayage entre 80°C et 130°C (DSC – « Differential scanning calorimetry » en terminologie anglo-saxonne). Suite à la mise en œuvre du procédé selon l'invention, et notamment l'incorporation des nanocharges carbonées en voie fondue, il y a diminution de la valeur  
20 d'enthalpie ( $\Delta H_{\text{fus}}$ ) du composite par rapport à la valeur d'enthalpie du matériau soufré d'origine.

[00199] Le matériau composite peut comprendre de 30 à 90 % en masse environ de soufre, de préférence de 50 à 90 % environ en masse de soufre, et de façon plus préférée de 70 à 90 % environ en masse de soufre, par rapport à la masse totale de matériau composite.

25

### **Le matériau carboné utilisé pour le matériau composite**

- [00200] Selon l'invention, le matériau carboné peut être sélectionné parmi : noir de carbone, nanotubes de carbone (NTC), nanofibres de carbone, graphène, noir d'acétylène, graphite, fibres de carbone et un mélange de ceux-ci en toutes proportions. Avantagusement, le matériau carboné est sélectionné parmi les nanotubes de carbone (NTC), les nanofibres de carbone, et le graphène et un mélange de ceux-ci en toutes proportions.

- 35 [00201] De préférence, le matériau carboné comporte au moins des nanotubes de carbone ou des nanofibres de carbone. C'est à dire que le matériau carboné peut correspondre à des nanotubes de carbone et des nanofibres de carbone, seuls ou mélangés avec au moins une

autre nanocharge carbonée. En effet, à la différence du noir de carbone, les additifs de type 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 meilleure cyclabilité. La nanocharge carbonée peut correspondre ici à du noir de carbone, du graphène, du noir d'acétylène, du graphite, des fibres de carbone et un mélange de ceux-ci en toutes proportions.

[00202] Le matériau composite peut comprendre de 10 à 70 % en masse environ de matériau carboné, de préférence de 10 à 50 % environ en masse de matériau carboné, et de façon plus préférée de 10 à 30 % environ en masse de matériau carboné, par rapport à la masse totale de matériau composite.

[00203] Les NTC entrant dans la composition du matériau composite peuvent être du type monoparoi, à double parois ou à parois multiples, de préférence à parois multiples (MWNT).

[00204] 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  $\mu\text{m}$  et avantageusement de 0,1 à 20  $\mu\text{m}$ , de préférence de 0,1 à 10  $\mu\text{m}$ , par exemple d'environ 6  $\mu\text{m}$ . 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  $\text{m}^2/\text{g}$ , avantageusement entre 200 et 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , et leur densité apparente peut notamment être comprise entre 0,01 et 0,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  et plus préférentiellement entre 0,07 et 0,2  $\text{g}/\text{cm}^3$ . Les MWNT peuvent par exemple comprendre de 5 à 15 feuillets et plus préférentiellement de 7 à 10 feuillets.

[00205] Les nanotubes de carbone sont notamment obtenus par dépôt chimique en phase vapeur, par exemple selon le procédé décrit dans le document WO06/082325. De préférence, ils sont obtenus à partir de matière première renouvelable, en particulier d'origine végétale, comme décrit dans la demande de brevet EP1980530.

[00206] Ces nanotubes peuvent ou non être traités.

[00207] Un exemple de nanotubes de carbone bruts est notamment la dénomination commerciale Graphistrength® C100 de la société Arkema.

[00208] Ces nanotubes peuvent être purifiés et/ou traités (par exemple oxydés) et/ou broyés et/ou fonctionnalisés.

[00209] 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 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.

[00210] 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 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 purifiés par traitement thermique à haute température, typiquement supérieur à 1000°C.

[00211] 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 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.

[00212] La fonctionnalisation des nanotubes peut être réalisée par greffage de motifs réactifs tels que des monomères vinyliques à la surface des nanotubes.

[00213] 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.

[00214] Les nanofibres de carbone utilisables comme matériau carboné dans la 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 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.

[00215] 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.

- 5 [00216] Par graphène, on désigne un feuillet de graphite plan, isolé et individualisé, mais 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 NanoRibbons ou nano-rubans de graphène).
- 10 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.
- 15 [00217] 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,
- 20 plus préférentiellement de 50 à 600 nm, voire de 100 à 400 nm. Chacune de ces particules renferme en général de 1 à 50 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.
- 25

#### **Additifs utilisés pour le matériau composite**

- 30 [00218] Selon un mode de réalisation de l'invention, le matériau composite 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. Ces additifs sont avantageusement introduits au cours d'une étape 120, préalablement ou durant l'étape de compoundage, de façon à obtenir un matériau composite homogène. Ainsi, de façon préférée, un modificateur de rhéologie est ajouté au dispositif de compoundage, de préférence
- 35 avant la mise en œuvre de l'étape de compoundage.

- [00219] 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'auto-échauffement du mélange dans le dispositif de compoundage. De tels additifs ayant un effet fluidifiant sur le soufre liquide sont décrits dans la demande WO 2013/178930. On peut
- 5 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, leurs homologues hexasulfures, seuls ou en mélanges de deux ou plusieurs d'entre eux en toutes proportions.
- 10 [00220] 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 du composite Carbone-Soufre.
- [00221] Le matériau composite peut comprendre un liant, notamment un liant polymère. Ainsi, il est également possible d'ajouter pendant la formation du matériau composite un liant
- 15 polymère tel que défini précédemment.
- [00222] Le matériau composite peut comprendre un conducteur électrique et/ou 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.
- [00223] Ces composés additifs peuvent généralement être ajoutés dans des proportions
- 20 pouvant aller de 1 à 10% en poids par rapport au poids de matériau soufré.
- [00224] Avantageusement, le matériau composite à base de soufre et de matériau carboné peut comprendre en outre du Sélénium. Le Sélénium peut être sous la forme de Sélénium minéral ou organique (e.g. composés organosélénés).
- 25 [00225] Le matériau composite peut comprendre de 0,1 % à 10 % en masse environ de Sélénium, de préférence de 0,1 à 5 % environ en masse de Sélénium, et de façon plus préférée de 0,1 à 2 % environ en masse de Sélénium, par rapport à la masse totale de matériau composite.
- [00226] Le matériau composite peut comprendre de 1 à 50% en masse de céramique de type
- 30  $\text{Li}_2\text{S-x-P}_2\text{S}_5$ , de préférence de 5 à 30% (avec x sulfure, oxyde, séléniure ou halogénure).

### **Constitution de la cathode**

- [00227] Ainsi, la cathode selon l'invention comporte un matériau composite à base de
- 35 soufre et de matériau carboné.

[00228] Avantageusement, la cathode peut comprendre de 30 à 95% en masse environ de matériau composite.

[00229] En outre, la cathode selon l'invention peut notamment comprendre un ou plusieurs liant polymère et un ou plusieurs Sel métallique.

5

#### Le liant polymère

[00230] La cathode peut comprendre un liant polymère capable d'en améliorer les propriétés physicochimiques et mécaniques.

[00231] Le liant polymère peut être choisi parmi les homopolymères et copolymères d'éthylène ; les homopolymères et copolymères de propylène ; les homopolymères et les copolymères d'oxyde d'éthylène (e.g. POE, copolymère du POE), d'oxyde de méthylène, d'oxyde de propylène, d'épichlorhydrine, d'allylglycidyléther, le ter-octylphenyl ether d'oxyde d'éthylène de formule  $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$ , les polyallylamine de formules  $R(C_3H_5NH_2)_n$ , les polyères de lactones, telles que la caprolactone  $P(\epsilon CL)_n$ , les polymères de triméthylène carbonate  $P(TMC)_n$ , ou les oligomère de caprolactone et de triméthylène carbonate  $P(\epsilon CL_n\text{-co-TMC}_m)$  de formule  $CH_3(C_6H_{10}O_2)_m(C_4H_6O_2)_nCH_3$ , les copolymères en forme d'étoile de type  $[P(OE_n\text{-co-OP}_m)\text{acrylate}]_4$ , où OE est l'oxyde d'éthylène et OE l'oxyde de propylène, les  $P[\epsilon CL_n\text{-co-(AGE-g-MePEG}_7)_m]$  où AGE est l'allylglycidylether et le MePEG est le méthylpolyéthyléneglycol ( $O-CH_2-CH_2)_7-O-CH_3$ , les  $P(SF_4\text{-g-MePEG}_7)_n\text{-b-PS}_m$  où PS est un groupe polystyrène,  $SF_4$  est un groupe  $CH_2-CH_2-C_6F_4-O-CH_2-CH_2$ . Enfin, de façon générale, tout polymère obtenu par polymérisation d'au moins un monomère cyclique incluant dans la chaîne cyclique un hétéroatome choisi parmi les atomes d'oxygène, d'azote, de phosphore, de silicium ou de soufre, pouvant être à titre non limitatif de type lactone, carbonate, lactide, oxyde d'alkylène et leurs mélanges ; les polymères halogénés tels que les homopolymères et les copolymères de chlorure de vinyle, de fluorure de vinylidène (PVdF), de chlorure de vinylidène, de tétrafluorure d'éthylène, ou de chlorotrifluoroéthylène, les copolymères de fluorure de vinylidène et de hexafluoropropylène (PVdF-co-HFP) ou leurs mélanges ; les polyacrylates tels que le polyméthacrylate de méthyle ; les polyalcools tels que l'alcool polyvinylique (PVA) ; les polymères conducteurs électroniques tels que la polyaniline, le polypyrrole, les polyfluorènes, les polypyrènes, les polyazulènes, les polynaphtalènes, les polyacétylènes, le poly(p-phénylène-vinylène), les polycarbazoles, les polyindoles, les polyazépines, les polythiophènes, le polysulfure de p-phénylène ou leurs mélanges ; les polymères de type cationique tels que le polyéthylèneimine (PEI), la polyaniline sous forme de sel éméraldine (ES), le poly(N-vinylimidazole quaternisé), le poly(acrylamide-co-chlorure de diallyldiméthyl ammonium) (AMAC) ou leurs mélanges ; les polymères de type anionique tels que le poly(styrène sulfonate), la gélatine ou la pectine ; et un de leurs mélanges.

35

[00232] Selon une forme de réalisation particulière, la cathode comprend de 1 à 30 % en masse environ de liant polymère, et de préférence de 5 à 10 % en masse environ de liant polymère, par rapport à la masse totale de la cathode.

5

#### Le sel métallique

[00233] La cathode peut comprendre en outre au moins un sel métallique. De préférence l'au  
10 moins un sel métallique est sélectionné parmi les sels de lithium et de sodium.

[00234] De façon plus préférée, la cathode peut comprendre en outre au moins un sel de lithium.

[00235] Le sel de lithium peut être choisi parmi les sels déjà présentés lors de la description du catholyte.

15 [00236] Parmi les sels électrolytes, on choisit de préférence les sels comme LiTFSI, LiPF<sub>6</sub>, LiFSI, LiTDI, LIBOB, LIDFOB, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, et leurs mélanges.

[00237] LiTFSI ou LiFSI sont les sels de lithium préférés.

[00238] La cathode peut comprendre de 1 à 25 % en masse environ de sel métallique, de  
20 préférence de 1 à 15% en masse environ de sel métallique, et de préférence encore de 1 à 10% en masse environ de sel métallique, par rapport à la masse totale de la cathode.

[00239] **La cathode selon l'invention peut être fabriquée par toute méthode classique.**

25 [00240] Par exemple, la cathode peut être préparée en mélangeant un matériau composite, à **base de soufre et de matériau carboné**, à au moins un liant polymère, éventuellement au moins un sel métallique, et éventuellement à au moins un solvant dudit liant polymère, pour obtenir une encre d'électrode. L'encre d'électrode peut ensuite être appliquée sur au moins un support.

30 [00241] Le solvant du liant polymère peut être choisi parmi l'eau, la N-méthylpyrrolidone, les solvants de type carbonate tels que le carbonate d'éthylène, le carbonate de propylène, le carbonate de diméthyle, le carbonate de diéthyle ou le carbonate de méthyle et d'éthyle, l'acétone, les alcools tels que le méthanol, l'éthanol ou le propanol, et leurs mélanges.

[00242] L'application de la pâte d'électrode peut être réalisée par laminage ou par enduction. L'application peut être réalisée sur un collecteur de courant et/ou un film de support. Le collecteur de courant peut par exemple comporter en une feuille d'aluminium. Le film de support peut par exemple être un film plastique de type polyéthylène téréphtalate (PET) siliconé.

- 5 [00243] Le procédé de fabrication de la cathode selon l'invention peut comporter une étape de séchage de la pâte d'électrode pour obtenir une électrode positive sous forme de film supporté.

[00244] En outre, le procédé de fabrication de cathode peut comprendre une étape de calandrage ou d'extrusion.

- 10 [00245] La cathode selon l'invention peut présenter une épaisseur allant de 2 à 100 mm environ, et de préférence de 10 à 60 mm.

### **Le séparateur**

- 15 [00246] Classiquement, le séparateur 20 est placé entre l'anode 10 et la cathode 30 et plus particulièrement entre le catholyte 40 et l'anode 10.

- 20 [00247] Le séparateur assure généralement une parfaite isolation entre les deux électrodes pour éviter tout risque de court-circuit. Il présente avantageusement une résistance mécanique suffisante pour supporter les contraintes dues aux variations de volume des matières actives pendant les cycles de charge et de décharge, une résistance chimique suffisante pour assurer sa tenue dans le temps puisqu'il est immergé dans l'électrolyte, et une structure poreuse appropriée, pour permettre la diffusion des anions et cations de l'électrolyte, et éviter tout transport de matière active d'une électrode sur l'autre.

- 25 [00248] Le séparateur correspond par exemple à un élément séparateur intermédiaire placé entre l'anode et la cathode agissant pour séparer les solutions d'électrolyte liquide ou gel au contact de l'anode et de la cathode, à travers lesquelles les ions métalliques et leurs contre-ions se déplacent entre l'anode et la cathode.

[00249] Le séparateur peut prendre la forme d'un électrolyte solide ou d'un séparateur 20 imprégné par un catholyte liquide.

- 30 [00250] Le séparateur utilisé dans la batterie lithium organique de l'invention permet également d'assurer la séparation électrique des électrodes, tout en évitant ou limitant la diffusion de la structure organique rédox de l'électrode positive dans la batterie. En outre, le séparateur est

stable vis-à-vis de l'électrolyte de la batterie, que ledit électrolyte soit sous forme liquide ou solide (e.g. électrolyte polymère gélifié). De préférence, une partie de sa structure est non réactive par rapport aux espèces soufrée organique ou minérale.

5 [00251] Le séparateur est généralement en un matériau poreux non conducteur électronique, par exemple en un matériau polymère à base de polyoléfines (e.g. polyéthylène) ou en fibres (e.g. fibres de verre ou fibres de bois).

[00252] Dans un mode de réalisation particulier, le séparateur poreux présente des pores de taille moyenne allant de 50 nm à 3 µm environ, de préférence de 50 nm à 1 µm environ, et de préférence encore de 100 nm à 500 nm environ. Grâce à cette porosité, ledit séparateur peut  
10 être imprégné facilement par l'électrolyte tout en garantissant une tenue mécanique suffisante.

[00253] Le polypropylène du séparateur poreux peut être un homopolymère du polypropylène (PP) ou un copolymère du polypropylène.

[00254] **Le séparateur poreux peut être imprégné avec les polymères ou copolymères de DMDO, Ph-S-S-R ou autres fonctionnalités cités dans la partie « cathode ».**

15 [00255] Le séparateur peut comporter une espèce organofluorée comme le fluorure de polyvinylidène (PVDF) et les copolymères ou terpolymères, dont des représentants typiques sont les copolymères PVDF-TrFE (trifluoroéthylène) ou les terpolymères PVDF-TrFE-CTFE (chlorotrifluoroéthylène).

[00256] Le séparateur comporte avantageusement un ou plusieurs alliages céramiques. La  
20 céramique peut être associée au séparateur via un dépôt par exemple via un dépôt au laser (laser pulsed deposition).

#### L'Anode

25 [00257] La batterie selon l'invention comporte également une anode. En particulier, l'anode peut comprendre un matériau actif d'anode comprenant du sodium ou du lithium. Le matériau actif d'anode est de façon préférée un matériau composite à base de sodium ou de lithium ou un alliage à base de sodium ou de lithium.

[00258] Le matériau actif d'anode peut par exemple correspondre à matériau de type lithium-  
30 métal ou bien à un silicium lithié (e.g. silicium recouvert de lithium par exemple via électrolyse).

**Le procédé de préparation de la batterie**

- [00259] L'invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une batterie à base de soufre telle que définie dans le premier objet de l'invention, caractérisé en ce qu'il comprend
- 5 une étape de préparation d'un catholyte tel que défini dans la présente invention comportant notamment au moins une espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode et une étape d'assemblage d'une anode, d'une cathode et d'un séparateur poreux tels que définis dans la présente invention.
- [00260] Lorsque l'espèce organosoufrée comporte une fonction thiol, la préparation du
- 10 catholyte peut comporter au préalable une étape de réduction de l'espèce organosoufrée par mise en contact avec du lithium minéral.
- [00261] De préférence, la préparation du catholyte comporte en outre la dissolution sous agitation au moins un sel de lithium dans un solvant organique, éventuellement à une température allant de 20 à 120°C environ.
- 15 [00262] Le procédé peut comporter une étape d'imprégnation du séparateur préalable à l'étape d'assemblage. L'imprégnation du séparateur par le catholyte peut être effectuée par co-laminage du séparateur et d'un film de catholyte gélifié.
- [00263] Le procédé peut également comprendre une étape de montage de l'anode avec la cathode positive, le séparateur et le catholyte pour former une cellule électrochimique.
- 20 [00264] La batterie peut ensuite être chargée et différents cycles sont effectués.
- [00265] Suite à l'assemblage, les batteries à base de soufre nécessitent généralement une étape préalable de formation. Lors de cette étape de formation, les batteries suivent de longs cycles de charge et décharge pour créer les interfaces nécessaires à leur fonctionnement ultérieur. Cependant, avantageusement, ce n'est pas le cas pour la batterie selon l'invention.
- 25 [00266] Ainsi, de préférence, dans le cadre de l'invention, le procédé de fabrication de la batterie selon l'invention ne nécessite pas d'étape de formation.
- [00267] Comme cela est illustré par les exemples ci-après, la présente invention fournit une solution basée sur la réactivité du catholyte comportant une espèce organosoufrée pour améliorer la capacité des batteries Li-S tout en conservant une stabilité du système.

**[Exemples]****Exemple 1 - Préparation d'un matériau composite soufre / NTC**

[00268] Le matériau composite (ou « compound ») soufre/NTC est réalisé selon la méthode décrite dans la demande de brevet WO2016/102865.

- 5 [00269] Des nanotubes (Graphistrength C100 d'ARKEMA) et du soufre solide (50-800 microns) ont été introduits dans la première trémie d'alimentation d'un co-malaxeur BUSS MDK 30 (L/D = 15), équipé d'une vis d'extrusion de reprise et d'un dispositif de granulation.

[00270] Les consignes de température au sein du co-malaxeur étaient les suivantes : Zone 1: 140°C; Zone 2: 130°C.

- 10 [00271] A la sortie de la filière, le mélange, constitué de 87% en poids de soufre et 13% en poids de nanotubes, est sous forme de granulés obtenus par la coupe en tête refroidie par de l'air. Le matériau composite est caractérisé par une densité de 1,55 g/cm<sup>3</sup> et une densité apparente est de 1,05 g/cm<sup>3</sup>. Une autre caractéristique spécifique au matériau composite est l'enthalpie de fusion de soufre mesuré par DSC (la valeur de  $\Delta H_{fus}$  a été mesurée entre 90 et
- 15 130°C). Pour le soufre de départ le  $\Delta H_{fus} = 72 \text{ J g}^{-1}$ . Les granulés de matériau composite après le compoundage démontrent une valeur de 54 J g<sup>-1</sup>.

- [00272] Le broyage des granulés a été réalisé dans un broyeur à marteau sous azote. La poudre de matériau composite obtenue est caractérisée par un D50 < 50µm et une densité apparente de 0,90 g/cm<sup>3</sup>. Cette poudre de matériau composite Soufre/NTC est ensuite utilisée
- 20 comme matière active de cathode dans la batterie Li/S.

**Exemple 2 - Préparation de cathode de référence 1 à base de Soufre**

- [00273] Le mélange de (S/NTC):noir de carbone:PVDF = 60:30:10 est mélangé dans de la N-Méthyl-2-pyrrolidone pour former une encre. L'encre de consistance semi-fluide est déposée
- 25 en couche fines directement sur papier carbone et séchée pendant 3h à 60°C. La masse de matière active de soufre est par la suite calculée en évaluant la quantité déposée selon le pourcentage reporté plus haut. Les valeurs de masses actives de soufre sont généralement comprises entre 0,8 mg et 2 mg pour 1 cm<sup>2</sup>.

- 30 [00274] Les éléments de la batterie : séparateur, cathode sont séchés à 80 °C sous vide pendant 24h puis assemblé en boîtes à gants

**Exemple 3 - Préparation de l'électrode de référence 2 à base de la matière active de l'exemple 1 sur papier d'aluminium**

[00275] Une encre formée selon l'exemple 2 puis déposée sur une feuille d'aluminium via une technologie de type racle (e.g. doctor blade). Le film ainsi obtenu a été séché à 120°C pendant 5 20 minutes dans une étuve pour obtenir une cathode.

**Exemple 4 Préparation de l'électrode de référence 3 à base de la matière active de l'exemple 1 autosupporté et déposé sur une grille d'aluminium.**

[00276] Le mélange de (S/NTC):noir de carbone:PTFE = 45:45:10 est mélangé dans de la N- 10 Méthyl-2-pyrrolidone /Ethanol pour former une pâte. La mixture de consistance semi-solide (pâte) est mise en forme par simple pressage, entre grille d'aluminium à 3 tonnes pour une adhérence optimale.

**Exemple 5 Préparation d'un catholyte liquide**

15 [00277] Deux sels de lithium  $\text{LiNO}_3$  et LiTFSI (0,25 M / 0,75 M) ont été mélangés à une base de solvant constituée d'un mélange binaire DOL :DME. Une électrolyte liquide à 1 M de sel de lithium dans du DOL :DME a été ainsi obtenue. La teneur en eau est contrôlée et ne doit pas excéder 20ppm.

[00278] L'électrolyte est additionné ou non d'une espèce organosoufrée (e.g. 0,2 M). En 20 fonction de la nature de l'espèce organosoufrée il est important de convertir sa concentration en concentration de fonction thiolate (e.g. 0,4 M RS<sup>-</sup>).

[00279] Dans le cas où l'espèce organosoufrée est un thiol (i.e. R-SH) ou polythiol, il est 25 préférable d'effectuer une réduction préalable *ex situ* 24h avant assemblage, sous atmosphère inerte par du lithium métal en ajoutant un excès de lithium métal dans le mélange de solvants/sels + R-SH préalablement préparé. La réaction est totale et conduit à la formation du thiolate de lithium correspondant.

[00280] Par exemple, pour 1,3 mg de soufre dans la cathode et 100 microlitre d'électrolyte à base de de DMDO soit 0,2 mol/L, il y a alors 0,02 millimoles de dithioles soit 0,04 millimole de fonctions RS<sup>-</sup> pour 1, 3 mg de soufre. Le ratio S/RS<sup>-</sup> peut alors être de 1.

30 [00281] La quantité de matière active dans l'électrode est de 1,75 mg de S soit 0,05 millimole.

[00282] La proportion de Soufre minéral / soufre organique (soufre provenant de l'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode) est égale ou sensiblement égale à 1,25.

#### **Exemple 6 Préparation d'un catholyte solide**

- 5 [00283] Le catholyte solide est préparé à partir des constituants présentés dans l'exemple 5 excepté la présence dans la solution de copolymère de PVDF-co-HFP.

[00284] En outre, le catholyte est préparé par extrusion du mélange, puis par laminage de l'encre obtenue à 125°C entre deux films plastiques.

#### **10 Exemple 7. Préparation et essais de batteries Li/S**

[00285] L'assemblage est réalisé par superposition de l'anode de lithium, du séparateur imprégné avec le catholyte selon l'exemple 5 puis de la cathode Soufre-Carbone en boîte à gant.

- 15 [00286] Les batteries Ref1, Ref2 et Ref3 ne sont pas conformes à l'invention car il n'y a pas d'espèce organosoufrée participant à la capacité de la cathode dans le catholyte.

[00287] Les batteries I1 à I5 sont conformes à l'invention et présentent différents composés ainsi que différentes concentrations. Elles sont basées sur les électrodes formées selon l'exemple 2.

- 20 [00288] Les courbes de décharge sont mesurées à température ambiante, le courant imposé à la première décharge (extraction du soufre) est équivalent à un régime C /10 (10 h de décharge. Le cyclage des piles ainsi réalisé peut également se faire à température plus élevée (45 à 50°C).

#### **25 Exemple 8 Propriétés des batteries étudiées**

[00289] Un exemple de courbe galvanostatique de charge / décharge représentant la capacité de décharge initiale obtenue pour une batterie de référence et une batterie selon l'invention, comportant du DMDO 0,4 M comme espèce organosoufrée est présenté en Figure 3 et un résumé des résultats obtenus est présenté dans le tableau ci-dessous :

| Cathode    | Espèce organosoufrée                  | Concentration de l'espèce organosoufrée | Soufre minéral dans le catholyte | Capacité Théorique du système | Capacité de décharge initial C/10 |
|------------|---------------------------------------|-----------------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|
| Ref1 (ex2) | Néant                                 | 0                                       | 0                                | 1672                          | 850                               |
| Ref2 (ex3) | Néant                                 | 0                                       | 0                                | 1672                          | < 1000                            |
| Ref3 (ex4) | Néant                                 | 0                                       | 0                                | 1672                          | < 1000                            |
| I1         | Ph-S-S-Ph                             | 0,2 M                                   | 0                                | 2562                          | 2400                              |
| I2         | DMDO                                  | 0,2 M                                   | 0                                | 2280                          | 1833                              |
| I3         | DMDS                                  | 0,2 M                                   | 0                                | 2492                          | 2238                              |
| I4         | (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Ph-SH | 0,2 M                                   | 0                                | 2322                          | 1600                              |
| I5         | TPS44                                 | 0,2 M                                   | 0                                | 2482                          | 2200                              |

[00290] Ainsi, la présence d'au moins une espèce organosoufrée dans le catholyte permet d'augmenter la capacité de décharge initiale de la batterie de façon significative. En effet, tous les exemples selon l'invention présentent des valeurs de capacités de décharge initiale à un régime C/10 bien supérieures aux valeurs de capacités de décharge initiale à un régime C/10 des exemples comparatifs (Ref1, Ref2, Ref3). L'augmentation comparée à la Ref1 basée sur la même électrode peut atteindre plus de 280 % (cf. Ref1 vs I1). De plus, la capacité de décharge à un régime C est également améliorée avec une augmentation pouvant atteindre plus de 500 % (cf. Ref1 vs I1).

[00291] La figure 4 montre en outre que la capacité de la batterie augmente au fil des cycles réalisés en présence de DMDO à 0,2M. Tandis que la figure 5 montre sur 400 cycles, pour une batterie selon l'invention comportant du Diphényldisulfure, une excellente efficacité de cette batterie ainsi que des niveaux de capacités de décharge bien supérieurs au niveau classiques.

[00292] Enfin, l'ajout de soufre à l'état minéral dans le catholyte permet d'augmenter encore la capacité de la batterie selon l'invention (résultat non montré).

#### **Exemple 8 – Préparation d'un catholyte solide où l'espèce organosoufrée est aussi un liant polymère**

[00293] Le catholyte solide est préparé à partir des constituants présentés dans l'exemple 5 où l'espèce organosoufrée est un polyDMDO. Le catholyte est préparé par extrusion du mélange, puis par laminage de l'encre obtenue à 125°C entre deux films plastiques.