



Accumulateurs Li/S : barrières organiques à la réactivité des polysulfures

Valentin Vinci

► To cite this version:

Valentin Vinci. Accumulateurs Li/S : barrières organiques à la réactivité des polysulfures. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAI043 . tel-01868315

HAL Id: tel-01868315

<https://theses.hal.science/tel-01868315>

Submitted on 5 Sep 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,
Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Valentin VINCI

Thèse dirigée par **Fannie ALLOIN**, Directeur de Recherche,
CNRS

codirigée par **Jean-Claude LEPRETRE**, Professeur, UGA
et par **Renaud BOUCHET**, Professeur, INP

Préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et
de Physico-Chimie des Matériaux et des Interfaces**

dans l'École Doctorale **I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux,
Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés,
Production**

Accumulateurs Li/S : barrières organiques à la réactivité des polysulfures

Thèse soutenue publiquement le « **1 Juin 2018** »,
devant le jury composé de :

Monsieur Philippe POIZOT

Professeur, IMN • Nantes, Président

Madame Meriem ANOUTI

Professeur, PCM2E • Tours, Rapporteur

Monsieur Lorenzo STIEVANO

Professeur, ICGM • Montpellier, Rapporteur

Madame Fannie ALLOIN

Directeur de recherche, LEPMI • Grenoble, Directeur de thèse

Monsieur Renaud BOUCHET

Professeur, LEPMI • Grenoble, Co-directeur de thèse

Monsieur Jean-Claude LEPRETRE

Professeur, LEPMI • Grenoble, Co-directeur de thèse



Quelques lignes de remerciements

La hantise qui me tenaille, en débutant ces lignes, c'est d'oublier quelqu'un ... tellement de gens, amis ou collègues ont rendu cela possible, tous ont été essentiel à leur façon, que le risque est grand d'oublier quelqu'un. Celui-là, puisse-t-il me pardonner.

J'ai donc eu la chance d'effectuer ma thèse au LEPMI, sur des financements apportés par un projet ANR nommé PERSEPOLIS. Ce travail s'est déroulé sous la direction de Fannie Alloin, Jean-Claude Leprêtre et Renaud Bouchet, et chacun d'eux sait l'étendue de ma reconnaissance. Tout trois m'ont fait confiance, m'ont fait profiter de leur immense expérience pratique et théorique.

Merci donc Fannie, pour ton soutien dans les moments les plus délicats, pour ta patience, mais surtout pour la qualité de ta science : à tes cotés on apprend la rigueur et la nuance et ce n'est pas rien, je n'aurais pu rêver d'une directrice de thèse plus à l'écoute. Merci pour tout.

Merci aussi à Jean-Claude, pour toutes ton œuvre : comme tu l'as souligné, ça fait 10 ans qu'on se connaît, puisque tu fus, mon professeur de méthodes spectrales en toute première année. Un des meilleurs transmetteurs de savoir que j'ai pu connaître. Une connaissance encyclopédique de la chimie (mais pas que), plein d'idées de montage expérimentaux innovants et efficaces, un enthousiasme rugissant, tonitruant, explosif mais toujours communicatif.

Merci enfin à Renaud, dont je sais qu'il aurait voulu aller plus loin pour certains aspects de ce travail : je sais ne pas avoir été l'étudiant dont tu aurais rêvé, sache que t'avoir en encadrant a été une vraie chance pour moi, car tu as toujours su me faire sortir de ma zone de confort pour aller plus loin dans la science.

Trois encadrants officiels, mais combien d'encadrants officieux ? Celui qui vous règle un problème sur lequel on piochait depuis plusieurs semaines, comme ça, à la machine à café ... merci à Cristina, pour avoir partagé sa connaissance des propriétés des polymères, merci à Céline, Jean-Yves, Vincent, Didier et Laure pour votre aide et vos précieux conseils.

Je ne peux évidemment pas oublier les collègues thésards, ou étudiants, ou ingénieurs, ceux avec qui j'ai partagé le territoire du laboratoire pendant des temps systématiquement trop

courts : mon « co paillasse », le fabuleusement flegmatique Minou , Laz, compère historique, Bubulle – tu es une très grande chimiste, n’en doute jamais – Phillipe, Sylwia (qui m’a formé sur le montage des cellule en pile bouton !), Alice, dont j’ai eu le bonheur de partager le bureau et qui m’a offert une courbe et tant d’informations (Merci Alice, je te dois tellement), Thibault, qui m’a tant appris, Yannick, dont le moindre des talents est la résolution de mots croisés, Olesia, pour la bonne humeur (ça compte beaucoup), Clément, (ingénieur, batteur, restaurateur... n’en jetez plus), Xavier, le grand Romain , Rémi, Laureline (trop brièvement), Faustin, Seb, Marco, Louise, Seydou... mais aussi des compères de l’étage d’au-dessus, ou d’en dessous : Céline, Lucien, Gwen, Vincent, Raphaël, Fanny ... et ceux qu’on oublie toujours et qui font tellement pour que la science avance : les techniciens, comptables, responsables R.H., responsables de l’école de doctorale, de l’IRIS etc. ... qui supportent ardemment la science en supportant patiemment les scientifiques : Claire et Claire, Yasmine, Bernard, Agustina ...

J’ai aussi reçu une aide précieuse pour certaines de mes expériences notamment au CMTC, qui m’a permis de faire de l’imagerie MEB de grande qualité (merci à Rachel), au sein de l’équipe CIRE du DCM en ce qui concerne les expériences RPE (merci à Florian Molton), au LMOPS pour la micro-U.V., (merci à Emilie Planes).

Il y a aussi sur un plan plus personnel, tous ceux qui m’ont supporté (vraiment supporté, parce que j’ai été tout à fait insupportable, ne nous le cachons pas), la famille (papa, maman, soeurette, ma cousine ...), les amis (Yoann qui a toujours décroché son téléphone quand c’était nécessaire, mais aussi Laz [déjà cité], Gaffr, Florian, Charly et Charlie et Charlène, Toinou, Guillaume ... ils sont trop nombreux), les voisins attentionnés (Jean pierre, qui élève la vente de chaussures au rang d’art majeur [magasin ViaVai, 23 rue de la poste, si ça vous intéresse] et Bachir, qui cuisine le meilleur Couscous de Grenoble) et, bien sûr, la fille qui squatte mon appartement et mon cœur (Mako)(on peut carrément parler de soutien matériel, puisque j’ai réquisitionné sa souris d’ordinateur pour toute la durée de la rédaction) et bien sûr sa famille (*big-up* à Renée et Silvere).

Enfin, une pensée pour quelques âmes que je ne connais que par pixel interposé mais qui m’ont, à l’occasion, apporté une aide plus qu’appréciable : merci, donc à Avdudia, Cortoma, et aussi Lutine qui a sauvé ma mise en page, à distance, avec un calme et une efficacité rarement observé.

Sans vous tous (et ceux que j’ai immanquablement oublié), je n’aurais pas pu terminer ce modeste travail.

Du fond du cœur, merci.

Table des matières

INTRODUCTION ET AVANT-PROPOS.....	- 11 -
Le contexte.....	- 11 -
Les batteries.....	- 14 -
Références	- 16 -
 I. LES ACCUMULATEURS LITHIUM/SOUFRE	 - 17 -
I.1. Caractéristiques des systèmes Li/S	- 17 -
I.1.1. Les avantages de l'accumulateur Li/S	- 17 -
I.1.2. Principe de l'accumulateur Li/S.....	- 18 -
I.2. mécanisme réactionnel	- 21 -
I.2.1. De S_8 à S_4^{2-}	- 21 -
I.2.2. De S_4^{2-} à S^{2-}	- 23 -
I.2.3. Les polysulfures de lithium	- 24 -
I.2.3.1. Propriétés	- 24 -
I.2.3.2. Caractérisations des polysulfures.....	- 25 -
U.V.-visible	- 25 -
I.3. Le fonctionnement d'une batterie Li/S	- 27 -
I.3.1. Architecture classique.....	- 27 -
I.3.2. Limites des systèmes Li/S.....	- 29 -
I.3.3. Contenir la matière soufrée	- 32 -
I.3.3.1. La taille des pores	- 32 -
I.3.3.2. Interaction chimique	- 35 -
I.3.4. Empêcher la solubilisation de la matière	- 38 -
I.3.4.1. Encapsulation du matériau actif.....	- 38 -
I.3.4.2. Immobilisation par liaison covalente.....	- 44 -
I.3.4.3. Des électrolytes moins solvatants	- 45 -
I.3.5. Protéger le lithium	- 46 -
I.3.5.1. L'approche <i>in situ</i>	- 47 -
I.3.5.2. L'approche ex situ.....	- 49 -
I.3.6. Des architectures Alternatives	- 51 -
I.3.6.1. Des polysulfures en phase aqueuse	- 51 -
I.3.6.2. Des systèmes « tout-solide, tout inorganique »	- 52 -
I.4. Les objectifs de ce travail.....	- 53 -
I.5. Références.....	- 54 -

II. VERS UNE NOUVELLE CLASSE D'ADDITIF - 58 -

II.1. Des fonctions d'intérêts..... - 58 -

II.1.1. Discriminer les fonctions.....	- 58 -
II.1.1.1. Expérience de référence.....	- 59 -
II.1.2. Les fonctions isocyanates.....	- 60 -
II.1.3. Les carbonates fluorés	- 61 -
II.1.4. Anhydride succinique.....	- 62 -
II.1.5. Les fonctions biphényles	- 65 -
II.1.5.1. Utilisation de l'éthylphosphate-bis(biphényle)	- 65 -
II.1.5.2. Utilisation du poly(4-vinylbiphényle)	- 71 -
II.1.5.3. Modification du P(4VBP)	- 73 -

II.2. Test en pile bouton..... - 73 -

II.2.1. cellule symétrique Li/électrolyte/Li	- 74 -
II.2.2. Test en système Li/S.....	- 77 -

II.3. Conclusion..... - 79 -

II.4. Références..... - 80 -

III. UN MATERIAU POLYMERE POUR PIEGER LES POLYSULFURES - 81 -

III.1. Choix du matériau - 81 -

III.1.1. Les fonctions ammoniums	- 82 -
III.1.2. Matrice Polymère.....	- 84 -

III.2. Caractérisation de l'interaction membrane polymère/PS - 87 -

III.2.1. Etude électrochimique	- 87 -
III.2.2. Etude par spectrométrie UV.....	- 90 -
III.2.2.1. Etude qualitative via l'U.V. visible dans les solvants éther.....	- 90 -
III.2.2.2. Vers une quantification	- 92 -
III.2.2.3. Réversibilité de l'interaction.....	- 95 -
III.2.3. Interaction préférentielle	- 97 -

III.3. Etude en configuration batterie..... - 99 -

III.3.1. Protection de l'électrode négative	- 99 -
III.3.1.1. Dépôt de la protection	- 100 -
III.3.1.2. Comparaison de l'allure des courbes galvanostatiques	- 101 -
III.3.1.3. Etude en cyclage.....	- 104 -
III.3.2. Modification de l'électrode positive	- 106 -
III.3.2.1. Modifier une électrode composite	- 106 -
III.3.2.2. Allure des courbes électrochimiques	- 107 -
III.3.2.3. Etude en cyclage.....	- 111 -
III.3.3. Un séparateur bicouche	- 112 -
III.3.3.1. Séparateur commercial modifié.....	- 113 -
III.3.3.2. Un séparateur bicouche	- 118 -
Nature du réseau cationique (RC _x)	- 128 -

III.4.	Conclusion	- 134 -
III.5.	Références.....	- 135 -
IV.	LE DEPOT DU LITHIUM	- 136 -
IV.1.	Etat de l'art.....	- 137 -
IV.1.1.	Le modèle de Monroe et Newman	- 137 -
IV.1.2.	Le modèle de Chazlaviel	- 139 -
IV.1.3.	Le modèle de Yamaki	- 142 -
IV.2.	Les dendrites dans l'électrolyte de référence	- 143 -
IV.2.1.	Temps de court-circuit	- 146 -
IV.2.2.	Morphologiques du dépôt de lithium	- 147 -
IV.2.2.1.	Discussion	- 150 -
IV.2.3.	Ajout de LiNO_3	- 155 -
IV.2.4.	Effet d'un séparateur polymère dense.....	- 159 -
IV.2.4.1.	Obtention d'un séparateur renforcé	- 159 -
IV.2.4.2.	Etude de la croissance des dendrites	- 161 -
IV.3.	Conclusion	- 163 -
IV.4.	Référence	- 164 -
	CONCLUSION GENERALE	- 165 -
	METHODES EXPERIMENTALES	- 168 -
	Concernant les additifs.....	- 168 -
	Provenance des additifs	- 168 -
	Les solutions de Li_2S_x	- 168 -
	Bromation du P(4VBP).....	- 169 -
	Analyse et caractérisation	- 169 -
	Analyse Infra-Rouge.....	- 169 -
	Analyse électrochimiques en réacteur trois électrodes	- 169 -
	Analyse électrochimique en pile bouton	- 170 -
	Polymères cationiques	- 171 -
	Synthèse	- 171 -
	Synthèse du DADMA,TFSI	- 171 -
	Synthèse du Poly(DADMA,TFSI).....	- 171 -
	Synthèse du polycondensat PC_x	- 172 -
	Analyse et caractérisation	- 172 -
	Analyse électrochimiques en réacteur « trois électrodes »	- 172 -
	Analyse électrochimiques en pile bouton	- 172 -
	Caractérisation en Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	- 173 -
	Mise en forme	- 173 -
	Modification d'une électrode négative de lithium	- 173 -

IV.4.1.1. Modification d'une électrode positive (électrode composite de soufre)	- 174 -
Modification d'un séparateur commercial (celgard®)	- 174 -
Obtention d'un séparateur dense de PVdF-HFP de 10 µm d'épaisseur	- 174 -
Obtention d'une dispersion de NCC dans DMF	- 175 -
Obtention d'un séparateur dense de PVdF-HFP renforcé de 10 µm d'épaisseur	- 175 -
Obtention d'un séparateur bicouche	- 175 -
Concernant le dépôt électrochimique du lithium	- 176 -
Analyse et caractérisation	- 176 -
Analyse électrochimique en pile bouton	- 176 -
Caractérisation en Microscope Electronique à Balayage (MEB)	- 176 -
Références	- 176 -
ANNEXE : L'ALLURE DES PREMIERS CYCLES.....	177
Cellule contenant une électrode négative protégée	178
Cellule contenant une électrode positive protégée	179
Cellule A contenant un séparateur commercial modifié	180
Cellule B contenant un séparateur commercial modifié	181
Cellule Cell_{mod-400}^{3,3} contenant un séparateur bicouche	182

Introduction et avant-propos

Le contexte

Depuis quelques années les batteries bénéficient d'un engouement qui ne se dément pas : les recherches concernant les accumulateurs sont de plus en plus nombreuses, concurrentielles (Figure 1) et s'appuient sur un nombre croissant de technologies avec une augmentation très importante des ventes de batteries. Les raisons de ce phénomène sont variées, complexes et parfois contradictoires : il convient de les énumérer pour en comprendre l'enjeu.

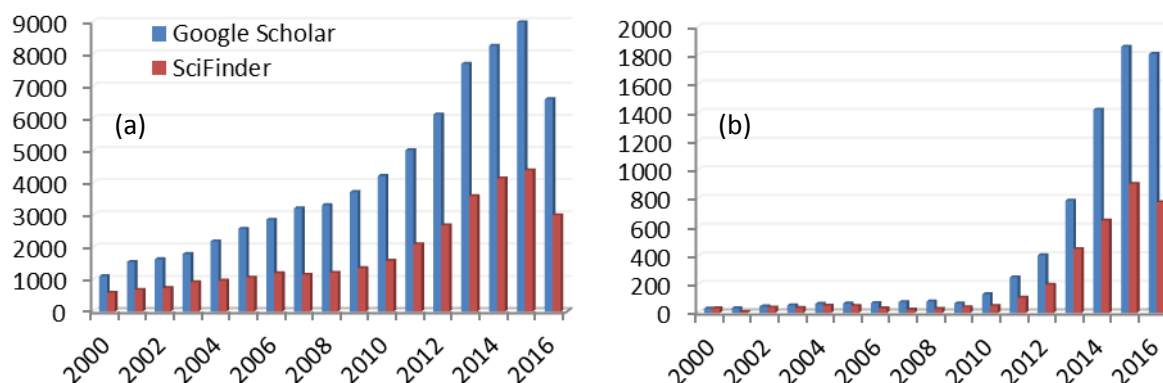


Figure 1 : Nombres d'articles mentionnant 'battery' et 'electrochemistry' (a) et 'Lithium/Sulfur' (b) en Août 2016.

Premièrement, les milieux urbains connaissent de sérieux problèmes de pollution atmosphérique et sonore dus, entre autre à la multiplication des véhicules personnels motorisés. Les moteurs thermiques utilisés dégagent des gaz d'échappement dont la toxicité génère des problèmes de santé publique^[1]. Parmi les solutions envisagées (promouvoir les modes de transports *doux*, les transports en commun, ou participatifs), le remplacement massif des moteurs thermiques par des modes de propulsion hybrides ou électrique bénéficie d'un intérêt croissant (Figure 2 : Evolution et prévision d'évolution des ventes de véhicules hybrides dans le monde (étude de marché Avicenne Energy^[2])Figure). Ces véhicules sont alimentés par des batteries secondaires de fortes énergies dont il faudra améliorer les performances, en termes d'énergie stockée, de cyclabilité, de fiabilité et de sécurité tout en réduisant le coût du kWh afin d'en démocratiser l'usage.

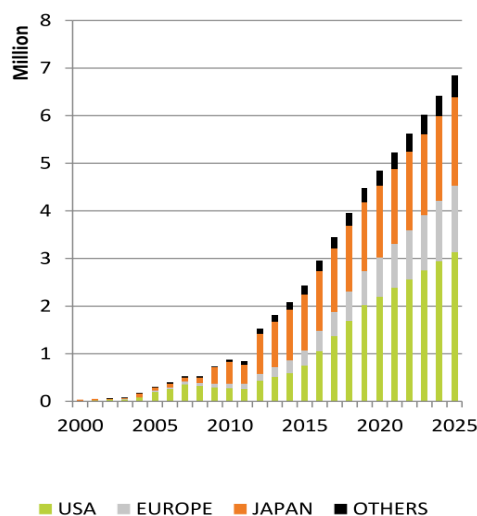


Figure 2 : Evolution et prévision d'évolution des ventes de véhicules hybrides dans le monde (étude de marché Avicenne Energy^[2]).

En second lieu, la demande en objets connectés, en appareils électroniques portables, a explosé (Figure 3), ces objets électroniques fonctionnent grâce à des accumulateurs, et leur performance accrue induit une consommation croissante d'énergie. Des améliorations constantes sont donc nécessaires pour satisfaire un marché exigeant en termes de capacité de stockage et de coût.

Enfin, l'humanité est de plus en plus consciente de son influence négative sur l'environnement, et notamment sur le climat^[3]. Pour diminuer cet impact, le monde envisage de se détourner massivement des énergies dites « fossiles carbonées » et faire le choix de moyens de production renouvelables (éolien, marémoteur, solaire...). Or ces énergies renouvelables sont pour la plupart intermittentes et doivent être associées à des modes de stockage de l'énergie : on pense à du stockage mécanique (stockage hydraulique de type S.T.E.P.^a, volant d'inertie, air comprimé...), thermique, mais aussi au stockage électrochimique et notamment aux accumulateurs. Pour ces applications, les performances des batteries en termes de capacité sont moins importantes que leur fiabilité, leur sécurité et leur longévité. Au vu des volumes concernés, nous y ajouterons le critère de disponibilité des ressources nécessaires à leur fabrication.

^a Station de Transfers d'Energie par Pompage

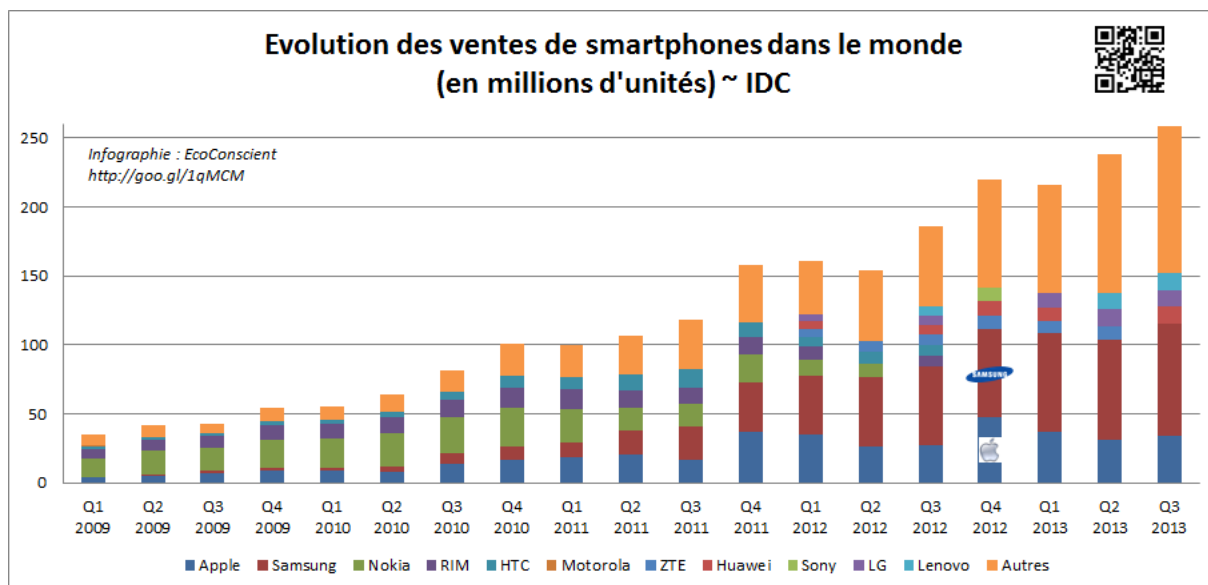


Figure 3 : Evolution des ventes de smartphone dans le monde; infographie extraite du site www.eco-conscient.com[4] d'après les données de l'International Data Corporation (IDC).

Ce n'est évidemment pas une liste exhaustive, et les batteries sont connues et utilisées depuis des décennies^[5], néanmoins l'intérêt dont elles font l'objet n'a jamais été si manifeste ; il n'a jamais semblé si justifié.

Les batteries

Batterie est un terme ambigu qui désigne communément une association de cellules électrochimiques, c'est-à-dire un système composé de plusieurs de ces cellules disposées en parallèle et/ou série pour atteindre la tension et la capacité voulues.

De tels systèmes peuvent être primaires, systèmes non rechargeables et couramment désignés par le terme lui aussi ambigu de *pile* ou secondaires, systèmes rechargeables, composés d'une association d'accumulateurs. Dans le cas des systèmes rechargeables, la conversion d'énergie chimique en énergie électrique est réversible, et permet ainsi un fonctionnement sur un grand nombre de cycles charge/décharge.

Toutes les cellules électrochimiques génératrices de courant fonctionnent sur un même principe : chaque électrode est le siège d'une réaction électrochimique (oxydation ou réduction), l'une libérant des électrons, l'autre en consommant ; le flux d'électrons passant par un circuit électrique extérieur et le flux ionique via l'électrolyte. Dans les faits, ce principe simple est décliné sous de nombreuses formes dont quelques exemples sont donnés en Figure 4.

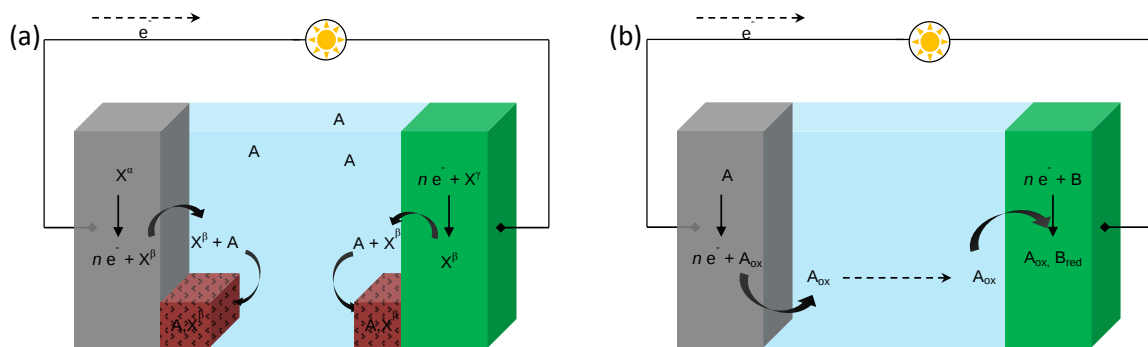


Figure 4 : Deux exemples de fonctionnement en décharge parmi les différentes configurations possibles :

a) une batterie de type plomb-acide : les réactions de réduction à la positive et d'oxydation à la négative produisent la même espèce qui se recombine avec un élément contenu dans l'électrolyte (ici α , β et γ sont des niveaux d'oxydation, et $\alpha < \beta < \gamma$)

b) une batterie de type rocking-chair (i.e. la technologie Lithium-Ion) : la réduction à l'électrode négative libère une espèce soluble dans l'électrolyte tandis que la même espèce s'insère dans l'électrode positive pour équilibrer la réaction de réduction.

Une cellule de stockage électrochimique est définie par plusieurs grandeurs caractéristiques :

Dans le cas général, la tension mesurée entre les bornes d'une cellule à l'état chargé résulte de la différence de potentiel d'oxydoréduction des espèces impliquées dans la réaction.

Noté E^0 , la **tension nominale** peut être définie comme suit :

Où

$$E^0 = \frac{-\Delta G}{nF}$$

- U^0 est la tension de la cellule en V à l'abandon
- ΔG (exprimé en J) est l'enthalpie libre (ou énergie de Gibb) qui correspond ici à la quantité maximale d'énergie qui peut être convertie en énergie électrique
- n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction
- F est la constante de faraday (96485 C.mol⁻¹)

Équation 1 : Définition de la tension nominale.

La **capacité** est la quantité d'électricité qui peut être stockée dans la cellule. L'unité S.I. correspondante est le coulomb (C) mais les unités usuelles restent l'ampère-heure (Ah) et ses multiples.

Les matériaux actifs utilisés au sein des électrodes sont caractérisés par leurs **capacités massique et volumique**, il s'agit de la quantité d'électron qu'un matériau peut échanger rapportée à sa masse ou son volume. Les unités usuelles sont A.h.g⁻¹ et A.h.cm⁻³.

Les **densités d'énergie massique et volumique** correspondent aux quantités d'énergie qui peuvent être stockées par unité de masse et de volume de la cellule. Celles-ci se calculent par le produit de la capacité massique et volumique d'une cellule par sa tension nominale. Il existe donc deux moyens d'augmenter l'énergie que peut stocker une batterie : utiliser des matériaux de capacité massique/volumique élevée, ou utiliser des couples redox présentant des potentiels très éloignés.

La durée de vie d'une batterie est également un élément très important, celle-ci est généralement définie comme le nombre de cycles de charge-décharge pour lequel la capacité de la batterie ne devient pas inférieure à 80 % de sa capacité nominale (ou celle de son premier cycle). Précisons qu'il ne s'agit pas d'une véritable norme, mais plutôt d'un consensus qui se dégage de la littérature sur le sujet ^{[6][7][8]}.

Il existe de nombreuses technologies de batterie, utilisées dans des applications variées, aux exigences différentes ; certaines sont connues et utilisées depuis longtemps, et d'autres en sont encore au stade de prototype comme la batterie Lithium/Soufre, objet d'un intérêt grandissant (Figure 1) pour des raisons qui seront explicitées ultérieurement.

Le travail qui va suivre est issu de PERSEPOLIS^b, un projet de Agence Nationale de la Recherche (ANR) portant sur les batteries Lithium/Soufre avec pour objectif d'identifier des solutions pour augmenter la fiabilité des accumulateurs Li/S en traitant les problèmes de dendrites et d'efficacité coulombique qui minent leur performances.

Références

- [1] J.-F. Husson and L. Aïchi, "Sur le coût économique et financier de la pollution de l'air," 2015.
- [2] Avicenne ENERGY, "Battery Market Development for Consumer Electronics, Automotive, and Industrial: Materials Requirements & Trends," 2014.
- [3] R. K. Pachauri and L. Meyer, "Climate Change 2014 : Synthesis Report," 2014.
- [4] "https://www.eco-conscient.com." [Online]. Available: <https://www.eco-conscient.com/art-714-quels-sont-les-parts-de-marche-des-fabricants-de-smartphone-apple-rim-htc-samsung-nokia.html>.
- [5] **1899**, *Le Petit Paris*, p. 5.
- [6] P. Van den Bossche, F. Vergels, J. Van Mierlo, J. Matheys, and W. Van Autenboer, **Nov. 2006**, *J. Power Sources*, vol. 162, no. 2, pp. 913–919.
- [7] J. L. Sullivan and L. Gaines, **Jun. 2012**, *Energy Convers. Manag.*, vol. 58, pp. 134–148.
- [8] C. J. Rydh and B. a. Sandén, **Jul. 2005**, *Energy Convers. Manag.*, vol. 46, no. 11–12, pp. 1957–1979.

^b PERSEPOLIS est un acronyme signifiant PERFORMANCE et SECURITÉ POur accumulateurs Lithium/Soufre,

I. Les accumulateurs Lithium/Soufre

Les premiers brevets concernant les accumulateurs Li/S datent des années soixante^{[1][2]} mais l'attrait pour cette technologie s'est récemment fortement renouvelé avec la volonté d'appliquer les avancées de décennies de recherche sur d'autres types d'accumulateurs (Li-Ion par exemple) à ce couple aux caractéristiques remarquables : le Lithium/Soufre.

I.1. Caractéristiques des systèmes Li/S

I.1.1. Les avantages de l'accumulateur Li/S

Actuellement les technologies d'accumulateurs les plus performantes du marché sont les batteries lithium-ion. Cependant le prix des matériaux actifs d'électrodes positives et surtout leur disponibilité sont un frein à leur utilisation massive. De fait, elles restent l'apanage du marché de l'électronique portable, seule application pour laquelle le prix des batteries ne pose pas de problème insurmontable.

Le soufre est l'un des éléments les plus abondants de la croûte terrestre. Il est relativement facile à extraire ou à produire (c'est par exemple un sous-produit du raffinage du pétrole^[3]), et est donc très abordable (moins de 300 \$ la tonne sur le marché des matières premières). Son utilisation en tant que matériau d'électrode positive est donc particulièrement intéressante d'un point de vue financier. Par ailleurs, si un matériau est aisé à produire ou à extraire, alors, son coût environnemental est faible ce qui ajoute un argument écologique à l'argument économique.

Ajoutons que, le couple Lithium/Soufre a une capacité massique intrinsèque extrêmement élevée (Tableau 1) si on le compare aux autres couples électrochimiques utilisés dans les technologies de batterie.

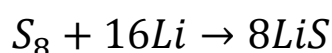
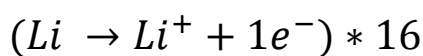
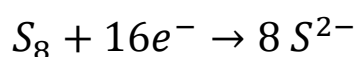
Malgré ces avantages indiscutables, les accumulateurs Li/S souffrent encore aujourd'hui de nombreuses limites qui rendent impossible d'envisager leurs utilisations à grande échelle, et qui seront détaillées dans les pages qui suivent.

	<u>Li/S</u>		<u>Li-Ion</u>			<u>Ni/Cd</u>	<u>Pb/H⁺</u>
			<i>LiFePO₄/C₆</i>	<i>LiCoO₂/C₆</i>	<i>LiMnO₄/C₆</i>		
Voltage utile (V)	2,1	3,5	4,1	4,1		1,2	2,1
Capacité du système (mAh.g ⁻¹)	1165	117	157	132		161	119
Densité d'énergie du système (mWh.g ⁻¹)	2445	408	646	543		194	250

Tableau 1 : Tableau des densités d'énergie théorique pour quelques systèmes fréquemment rencontrés dans des technologies d'accumulateur.

1.1.2. Principe de l'accumulateur Li/S

Accumulateur Li/S fonctionne, comme son nom l'indique, avec les couples redox Li⁺/Li et S₈/S²⁻ ; l'équation chimique correspondante est la suivante :



A l'état chargé, l'électrode positive contient du soufre à son degré d'oxydation 0. A température ambiante et pour des conditions de pression normale, le soufre natif se trouve sous forme d'un cycle à huit atomes^[4] (le cyclooctasoufre, Figure 5). Son caractère isolant^[5], impose l'utilisation d'un conducteur électrique afin d'assurer la percolation électronique dans le volume de l'électrode.

L'électrode négative est généralement constituée de lithium métallique.

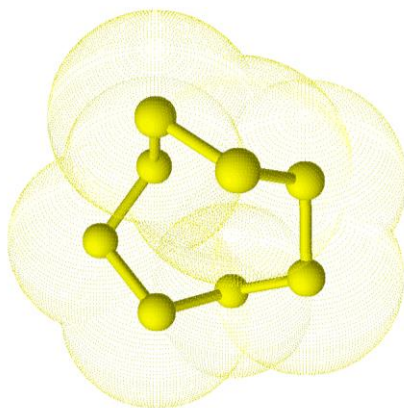


Figure 5: Molécule de S_8 vue en trois dimensions.

La courbe de décharge d'une cellule Li/S présente une allure caractéristique (Figure 6) avec deux plateaux apparents (2,4 V vs Li^+/Li et 2,0 V vs Li^+/Li)^c et un potentiel moyen d'environ 2,15 V vs Li^+/Li .

Le système Li/S présente une capacité spécifique de 1675 mAh.g⁻¹ de soufre, dans le cas de l'électrode positive seule, ou de 1165 mAh.g⁻¹ en comptant le lithium de l'électrode négative ce qui permet de calculer une densité d'énergie massique théorique de 2,445 Wh.g⁻¹:

^c Sauf mention contraire, les potentiels seront systématiquement exprimés versus Li^+/Li

$$Q_{th} = \frac{1000 * n * F}{3600 * (2(M_{Li}) + M_S)}$$

$$Q_{th} = 1165 \text{ mAh.g}^{-1}$$

$$D_{th} = E_{moy} * Q_{th}$$

$$D_{th} = 2445 \text{ mWh.g}^{-1}$$

- Q_{th} est la capacité massique du système
- n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction (ici : 2 électrons par soufre) électrons)
- F est la constante de faraday (96485 C.mol⁻¹)
- M_a est la masse molaire de l'élément A (exprimé g.mol⁻¹, $M_{Li}=6.9$ et $M_S=32$)
- D_{th} est la densité d'énergie massique du couple
- E_{moy} est la différence de potentiel utile du couple (ici 2,1V)

Pour la suite de ce travail, nous utiliserons fréquemment la notion de capacité, il s'agira, sauf mention contraire, de la capacité mesurée d'une électrode de soufre que nous exprimerons en mAh.g⁻¹ sans forcément préciser systématiquement qu'il s'agit mAh.g⁻¹ de soufre présent dans l'électrode.

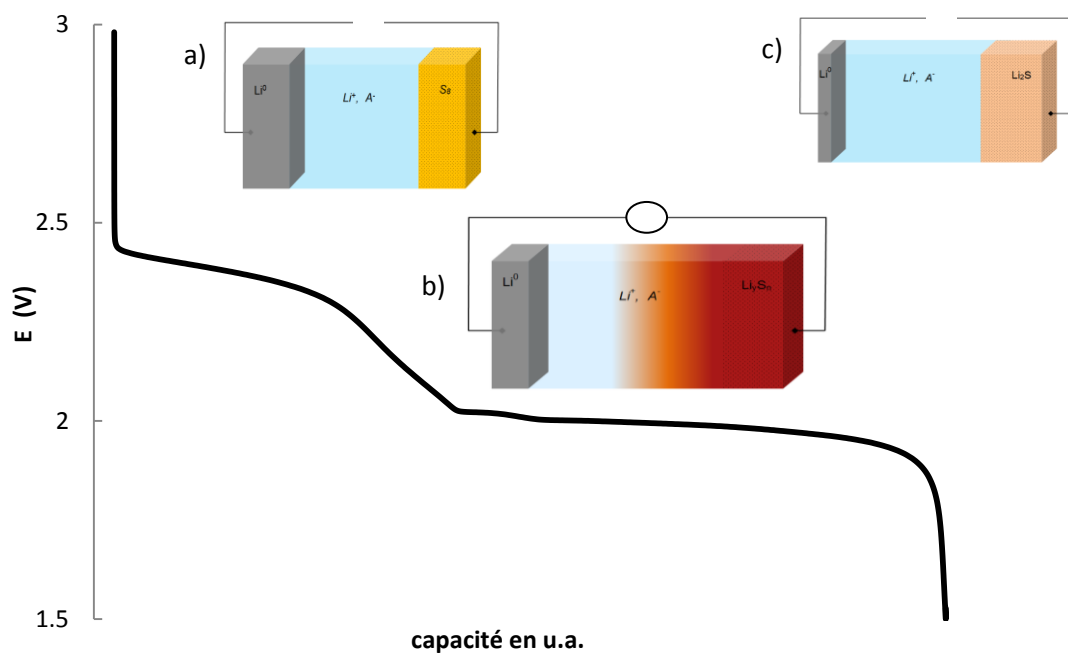


Figure 6 : Courbe de décharge pour une batterie Li/S classique : la cellule à l'état chargé (a) présente une OCV de 2,7V environ, la décharge implique la formation et la réaction d'espèces solubles et se termine par formation de Li₂S (c) ; l'OCV est alors d'environ 1,9 V.

Les plateaux d'une courbe de décharge sont généralement associés à la présence de composés biphasés (comme dans le cas du $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$), mais dans le cas du Li/S , les intermédiaires réactionnels, qui sont des polysulfures de longueur de chaîne variable (voir paragraphe « I.2 mécanisme réactionnel ») sont des espèces solubles. L'allure de la courbe est ainsi associée à de multiples équilibres électrochimiques impliquant des espèces solubles et insolubles. Cette complexité implique que l'allure de la courbe dépend de la configuration de l'électrode positive et des facteurs influençant la nature/proportion des espèces solubles (voir les paragraphes « I.2.3-Les polysulfures de lithium » et « I.3.2-Limites des systèmes Li/S »).

I.2. mécanisme réactionnel

La réduction du soufre dans les milieux organiques est complexe et est toujours sujet à discussions.

Il ne s'agit pas d'un phénomène d'insertion de l'ion Li^+ dans une matrice cristallisée comme on peut le voir dans des batteries Li-ion classique, mais d'un processus qui intervient, pour tout ou partie, en solution dans l'électrolyte.

I.2.1. De S_8 à S_4^{2-}

Cette première partie de réaction (qui concerne théoriquement 420 mAh.g^{-1} sur les 1675 disponibles puisque n'engageant que 4 électrons par soufre) a été largement documentée dans les années 70^{[6][7][8][9]}, mais aussi plus récemment^{[10][11][12][13]}. Il est généralement admis que la réaction passe nécessairement par l'ouverture du cycle S_8 impliquant deux électrons (Figure 7a) et que le polysulfure ainsi obtenu est sujet à un équilibre dismutation/amphotérisation (Figure 7b) dont le produit est lui-même sujet à un équilibre dimérisation/dissociation (Figure 7c).

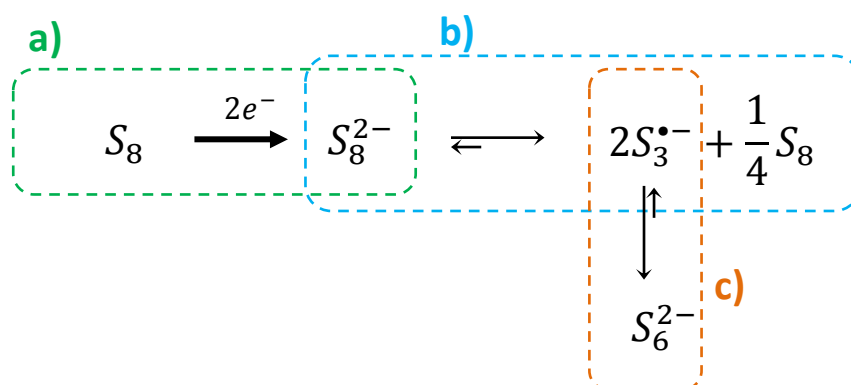


Figure 7 : Propositions de mécanisme pour la première étape de la réduction du soufre formulée par Badoz-Lambling et al^[9].

Pour l'étape suivante, deux mécanismes possibles sont évoqués dans la littérature, un mécanisme à deux électrons (Figure 8a) et un mécanisme impliquant un électron suivi d'une anti-dismutation (Figure 8b et c).

Cependant, en 2014, Lu *et al* proposent un mécanisme différent, basé sur une étude utilisant une électrode tournante à disque et à anneau.^[13], notamment pour les milieux ayant une faible constante diélectrique (Figure 9). C'est le cas des solvants de type « éthers » majoritairement utilisés dans les accumulateurs.

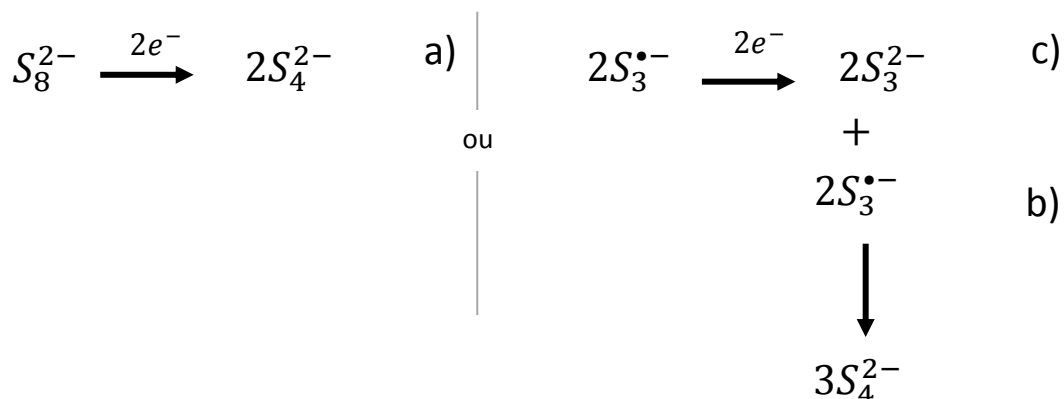


Figure 8 : Propositions pour la deuxième étape de la réduction du soufre formulées par Paris et Plichon^[14].

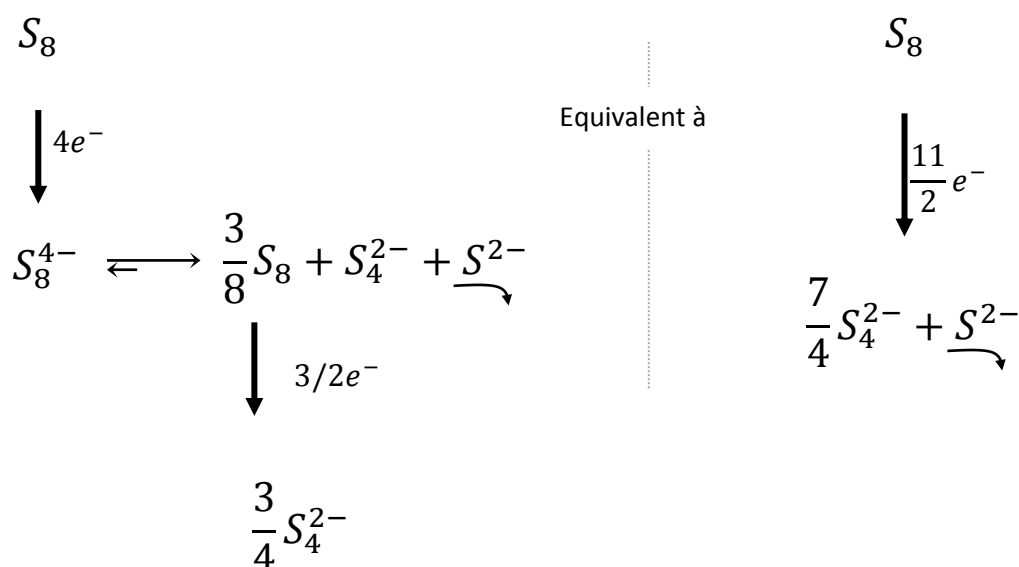


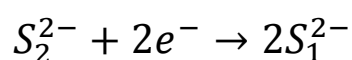
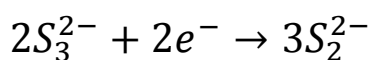
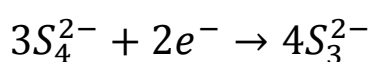
Figure 9 : Proposition de Lu *et al*^[15] pour les premières étapes du mécanisme dans les solvants type éthers.

1.2.2. De S_4^{2-} à S^{2-}

La littérature est moins abondante pour ce qui concerne la seconde partie de la réduction car les intermédiaires et produits impliqués ne sont pas tous solubles dans les électrolytes utilisés pour les études, ce qui complique fatalement tout travail fondamental en limitant l'usage des outils classiques de l'électrochimiste.

Cependant on peut citer Barchasz *et al*^[16] qui proposent un mécanisme mettant en jeu plusieurs réactions à deux électrons successives qui se produiraient à des potentiels électrochimiques très proches, quand Lu *et al*^[13] imaginent plutôt des dismutations en chaîne de S_4^{2-} qui aboutiraient à la formation de S^{2-} , de S_2^{2-} ou de S_8^{2-} (ce dernier serait alors réduit comme vu précédemment). Dans les deux cas (Figure 6), les auteurs évoquent les possibles précipitations des espèces ainsi créées et justifient ainsi le fait que le bilan du nombre d'électrons échangés en fin de décharge est rarement compatible avec la théorie (16 électrons).

a)



b)

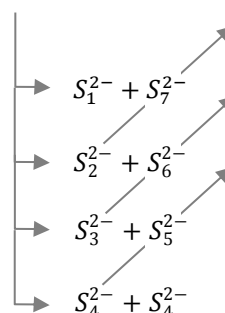
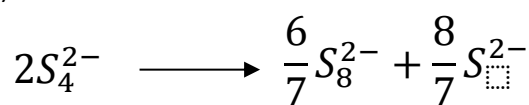


Figure 10 : Propositions de mécanismes pour la seconde partie de réaction : a) proposition de Barchasz *et al*^[16], un mécanisme électrochimique ; b) proposition de Lu *et al*^[13], un mécanisme purement chimique.

La liste n'est pas exhaustive et d'autres chercheurs ont proposé des mécanismes alternatifs (Wujick *et al*, par exemple, proposent un mécanisme massivement basé sur des espèces radical-anioniques^[17], au moins pour la première étape).

Les nombreux intermédiaires polysulfures de lithium rendent le mécanisme complexe, leur caractérisation difficile, expliquent le manque de consensus au sujet du mécanisme de réduction du soufre.

1.2.3. Les polysulfures de lithium

Les polysulfures de lithium (que nous pourrions abrégé par PS) sont les produits de la réduction incomplète du soufre par le lithium, ils prennent part au mécanisme réactionnel de l'accumulateur mais leur présence pose, nous le verrons, de nombreux problèmes.

Il s'agit probablement de chaînes d'atomes de soufre qui se présentent sous la forme S_n^{2-} ou $S_n^{\bullet}$ avec $8 \leq n \leq 1$.

I.2.3.1. Propriétés

La solubilité des polysulfures de lithium dans les solvants organiques est souvent beaucoup plus importante que celle du produit de leur réduction totale (Li_2S , totalement insoluble dans la plupart des milieux organiques) ou d'oxydation totale (S , solubilité de l'ordre de quelques millimoles).

Par ailleurs, malgré un potentiel modérément réducteur, les PS se trouvent être réactifs envers certains solvants, notamment à cause du caractère radicalaire de certains d'entre eux^[18].

Ajoutons que les polysulfures de lithium en solution vont jouer un rôle important sur la conductivité ionique de l'électrolyte, ils augmentent la quantité de cation lithium en solution mais aussi la viscosité de l'ensemble^{[19][20]}. Ces phénomènes n'ont été étudiés que partiellement et, à notre connaissance que du point de vue de la concentration d'un seul équivalent polysulfure or il est certain que la taille et la nature des polysulfures influent sur les propriétés de l'électrolyte.

Les solutions de PS sont, toujours des mélanges de plusieurs polysulfures de lithium en équilibre les uns avec les autres. Prenons l'exemple d'une solution contenant le produit de la réduction de six équivalents de soufre par deux équivalents de lithium. Elle ne contient pas seulement le polysulfure Li_2S_6 mais aussi des espèces plus oxydées (Li_2S_8 ou même S_8), moins oxydées (Li_2S_4 , $Li_2S_2...$) ou ayant le même degré d'oxydation mais une réactivité différente (LiS_3 , une espèce radicalaire).

Ces mélanges, déjà complexes au vu du nombre d'espèces mis en jeux, sont aussi extrêmement variables selon la nature du solvant, la présence de sel, la température et la concentration des solutions.

Cette variabilité explique en partie l'absence de consensus sur le mécanisme de fonctionnement de l'accumulateur ; Lu *et al* ont montré que les conclusions de leur étude à trois électrodes ne sont pas directement applicables au même système en configuration pile-bouton.

I.2.3.2. Caractérisations des polysulfures

On a vu que la complexité des solutions de PS rend les méthodes électrochimiques insuffisantes per se pour une caractérisation approfondie des polysulfures de lithium, il est souvent nécessaire de les coupler avec des méthodes spectroscopiques.

U.V.-visible

Les solutions de polysulfures sont vivement colorées, et il est donc logique de trouver une abondance de travaux utilisant des technique U.V.-visible, que ce soit dans un but fondamental^{[6][8][12][21][22]} ou pour étudier une configuration précise d'accumulateur^{[16][23]}.

Les méthodes U.V.-Vis. sont relativement simples à mettre en place et ne nécessitent pas de matériel coûteux, d'où leur grand succès. Cependant, si chaque polysulfure a une signature propre, il est extrêmement délicat d'attribuer sans ambiguïté une longueur d'onde à chacun, attendu qu'ils sont systématiquement en équilibre avec les autres, et donc, impossible à isoler et à étudier seul ; la détermination du coefficient d'extinction de chacun des PS est, elle, pratiquement impossible.

Cependant il semble y avoir consensus pour l'indentification de certaines bandes d'absorption.

Considérons, par exemple, la bande à 617 nm : celle-ci est à l'origine de la couleur bleue que prennent les solution de PS dans des solvants à forte constante diélectrique, couleur qui a fasciné de nombreux chercheurs dans les années 60-70^{[7][8]}. Elle jouit d'un autre avantage : elle est presque seule dans cette zone spectrale ce qui la rend plus facile à étudier sans qu'il y est besoin de décomposer les signaux. Elle est unanimement attribuée à S_3^{2-} .

Bande (nm)	proposition	référence	commentaires
700-800	S_4^{2-}	[22]	
610-620	S_3^{2-}	[21][22][22][24][25]	Cette bande est très documentée, et attribuée assez précisément dans de nombreux solvants (DMF, DMSO, Glyme...). Quelques équipes la situent plutôt à 600 nm, mais on peut suspecter sa superposition avec une autre bande vers 570.
560-580	S_8^{2-}	[16]	
492	S_8^{2-}	[21] [22][9] [24]	
475	S_6^{2-}	[21]	
	S_7^{2-}	[22]	
420	S_4^{2-}	[21] [22]	
380	S_8^{2-}	[24]	
340	S_6^{2-}	[24]	
310	S_4^{2-}	[24]	
270	S_3^{2-}	[24]	

Tableau 2 : Propositions de bandes d'absorption UV-visible pour quelques polysulfures.

Utilisation des Rayons X

La diffraction des rayons X a été utilisée dans l'étude du fonctionnement des accumulateurs Li/S : il est, par exemple, possible d'observer le changement de composition de la phase solide des électrodes, et d'observer la précipitation des espèces totalement oxydées^{[26][27][28]}.

L'étude de l'absorption des rayons X (XANES, *X-ray Absorbption Near Edge Structure*, et EXAFS, *Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) permet d'étudier des espèces dans des états autres que les solides cristallisés (en solution, par exemple) et en ciblant un élément ; c'est donc une méthode de choix pour l'étude des batteries Li/S. L'absorption des rayons X peut être mesurée directement (soustraction entre le rayon émis et le rayon incident) ou déduite de l'émission fluorescente qui fait suite à l'absorption. Un spectre d'absorption X se divise en deux : la partie proche du front d'absorption (Near Edge) qui est lié entre autres à l'état d'oxydation de l'élément et la partie 'étendue' qui apporte des informations sur l'environnement de l'espèce^[29].

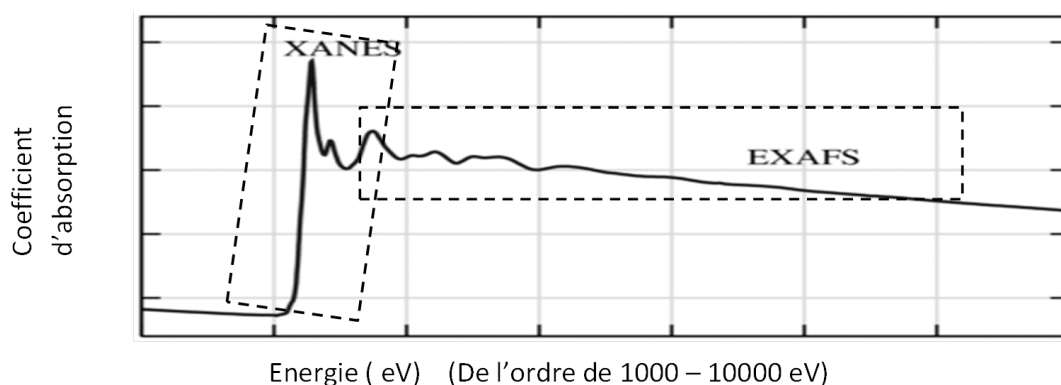


Figure 11 : Exemple de spectre d'absorption des rayons-X avec les différentes régions d'intérêt.

Cuisinier et al^[30], par exemple, ont pu caractériser simultanément quatre espèces soufrées (S^{2-} , S_4^{2-} , S_6^{2-} et S^0) pendant plusieurs cycles de charge et décharge, et, par-là, comprendre plus finement le mécanisme présent dans les sphères creuses de carbone qui composaient leur électrode positive (notamment la mise en évidence de la sous-utilisation du soufre).

Les techniques relatives à l'absorption des rayons X sont difficiles, coûteuses à mettre en place et nécessitent l'utilisation d'une source monochromatique et très brillante de rayons X, donc d'un synchrotron.

Résonance paramagnétique électronique

Il s'agit d'une technique dédiée à la détection, identification et quantification des espèces présentant un électron non apparié, comme par exemple les espèces radicalaires. Nous avons vu qu'au moins un radical polysulfure est présent dans le mécanisme d'oxydo-réduction même si son rôle n'est pas clairement identifié. L'utilisation de la RPE présente plusieurs intérêts : elle est simple à mettre en place et ne répond qu'à la présence de radicaux, ce qui limite grandement les possibilités de mésinterprétation ; elle est aussi extrêmement sensible, ce qui permet, malgré des concentrations très faibles en radicaux, de faire des études *operando* sur un prototype en fonctionnement. La principale limite est la difficile discrimination des radicaux entre eux : tous les radicaux organiques ont un facteur de Landé (g , le paramètre principal d'un spectre RPE) très proche ($2,001 < g < 2,010$).

Spectroscopie Raman

C'est une méthode de spectroscopie utilisant l'effet Raman : une diffusion inélastique de la lumière par un matériau. C'est une technique non destructive et susceptible d'être utilisée *operando*, mais sa faible sensibilité, rend les spectres difficiles à interpréter sans ambiguïté^[31] (voir Figure 12).

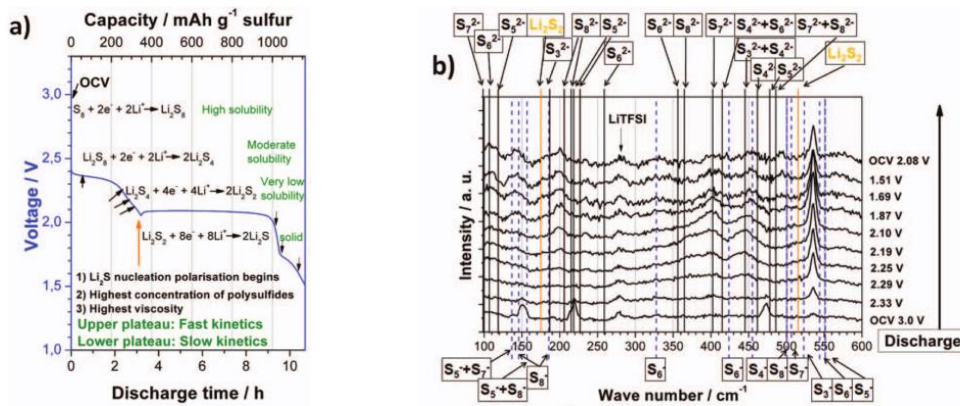


Figure 12 : Etude Raman operando pour une batterie Li/S, proposé par Hagen et al^[31].

I.3. Le fonctionnement d'une batterie Li/S

I.3.1. Architecture classique

Il s'agit de l'architecture la plus simple, inspirée des brevets et articles des années 1960-1970^[2], et qui consiste en une électrode composite de soufre séparée d'une électrode de lithium métallique par un électrolyte organique liquide.

L'électrolyte

Les plages de potentiels d'utilisation d'un accumulateur Li/S, la présence de Lithium métallique, interdisent l'utilisation d'électrolyte contenant des espèces protiques.

Par ailleurs, les solvants classiquement utilisés pour les batteries lithium-ion (carbonates, esters...) ne conviennent pas aux systèmes Li/S du fait de leur grande réactivité avec les polysulfures produits lors de la décharge^[32] ; bien que d'autres solvants tels que le DMSO (diméthylsulfoxyde) ou la NMP (N-méthylpyrrolidone), soient cités dans la littérature^[33], l'écrasante majorité des équipes utilisent des solvants de type éther (souvent en mélange binaire), qui, en plus de leur grande stabilité vis-à-vis du lithium métallique et des polysulfures, sont de bons solvatants pour les sels de lithium.

Parmi les sels de lithiums disponibles, c'est clairement le bis-trifluorométhanesulfonimide de lithium (LiTFSI) qui est le plus largement utilisé pour les systèmes Li/S; connu depuis presque 30 ans^[34], sa bonne conductivité dans les électrolytes de type éther^[35] en fait un bon candidat pour les systèmes lithium/Soufre. Les autres sels communément utilisés dans les accumulateurs lithium sont soit peu stables (LiClO_4 ^[36], LiPF_6 ^[37]), soit réactifs avec les polysulfures (par exemple le Lithium DiFluoro(Oxalato)Borate - LiDFOB - ou le Lithium Bis(Oxalato)Borate - LiBOB^{-[38]}). Si d'autres candidats sont parfois rencontrés (bis-fluorosulfonylimide - LiFSI - par exemple^[39]), leur moindre disponibilité ou leur caractère expérimental, n'en font pas des options utilisées pour l'instant.

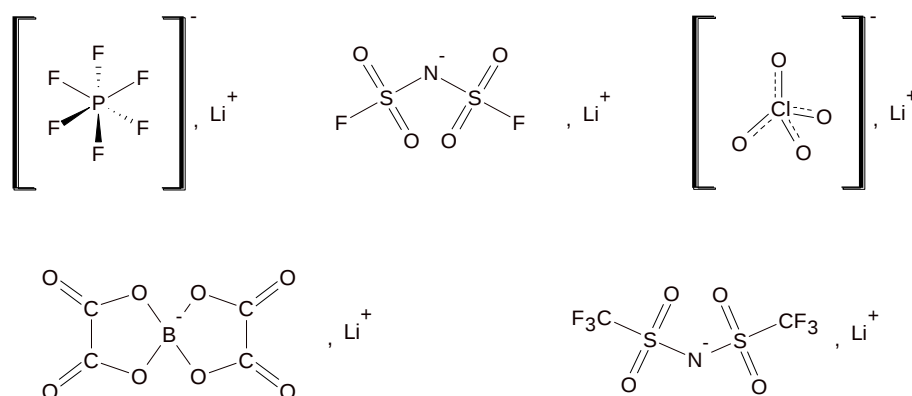


Figure 13 : Structures de quelques sels de lithium utilisés dans les accumulateurs : le hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6), le (bis)fluorosulfonylimide de lithium (LiFSI), le perchlorate de lithium (LiClO_4), le bis(oxalato)borate de lithium (LiBOB) et le (bis) trifluorométhanesulfonimide de lithium (LiTFSI).

L'électrode composite

L'électrode composite est, nous l'avons vu, principalement constituée de soufre, mélangé à une matrice de conducteur électronique (le carbone, peu cher, est fréquemment utilisé, mais on trouve d'autres exemples dans la littérature). La cohésion de l'électrode est apportée

par un polymère, (*i.e.* le Poly(Fluorure de Vinylidène) - PVdF -, la CarboxyMéthylCellulose - CMC -, le PolyOxydeEthylène - POE -...) qui doit être inerte vis-à-vis des produits de réaction et stable dans la fenêtre électrochimique de travail. L'électrode permet la conduction ionique et électronique jusqu'à chaque particule de soufre et certaines formulations d'électrode sont conçues pour retenir les polysulfures produits lors du fonctionnement dans leur volume. Le choix des matériaux importe donc autant que leur micro/nano structuration, et que la formulation de l'ensemble.

Le lithium métallique

L'électrode négative est très simple puisqu'il s'agit d'un feuillard de lithium, qui n'a pas besoin de support mécanique hors le collecteur de courant, ni d'additif conducteur électronique. Théoriquement, il s'agit de l'électrode négative la plus performante pour un accumulateur : sa capacité est extrêmement importante et le potentiel redox du couple Li^+/Li est l'un des plus bas existant. (-3,04 vs SHE^[5])

1.3.2. Limites des systèmes Li/S

Si les systèmes Li/S sont en principes très performants, ils souffrent de nombreuses limitations qui rendent leur développement à grande échelle difficile en l'état actuel des connaissances.

Il y a, en tout premier lieu, les inconvénients classiquement liés à l'utilisation d'une électrode de lithium métallique : sa réactivité et son fort pouvoir réducteur posent de nombreuses questions :

- L'assemblage de l'accumulateur en premier lieu ; celle-ci peut être réglée par l'utilisation d'atmosphère sèche (salle blanche) ou inerte (boîte à gants), mais solutions qui restent coûteuses d'un point de vue industriel.

- De compatibilité, ensuite, avec l'électrolyte et la matière soufrée (*vide infra*). En principe, les métaux alcalins sont protégés par une couche passivante, conductrice ionique, qui joue un rôle primordial lors du fonctionnement de l'accumulateur, c'est la SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) proposée par Pelled *et al*^[40]. Mais, dans le cas du lithium métallique, pour des raisons multiples, la SEI n'est pas stable. Ce phénomène conduit à la dégradation de l'état de surface de l'électrode^[41], à des changements dans son volume et sa morphologie qui compromettent la SEI déjà présente et force la formation de nouvelles couches de passivation.

L'électrode de lithium est ainsi peu efficace en cyclage^{[42][43]}, la SEI perd en homogénéité (qualité, épaisseur, composition...) tout au long de la vie du système. Cette inhomogénéité de surface, et la formation de gradient de concentration ionique au sein de l'électrolyte conduisent à la formation de dendrites, objets métalliques dont la croissance est globalement perpendiculaire au plan de l'électrode (Figure 14). Elles peuvent traverser l'électrolyte et provoquer un court-circuit qui, lorsqu'il est massif, génère des échauffements et des réactions

en chaîne particulièrement dangereuses, pouvant conduire à un emballement (échauffement, incendie...).

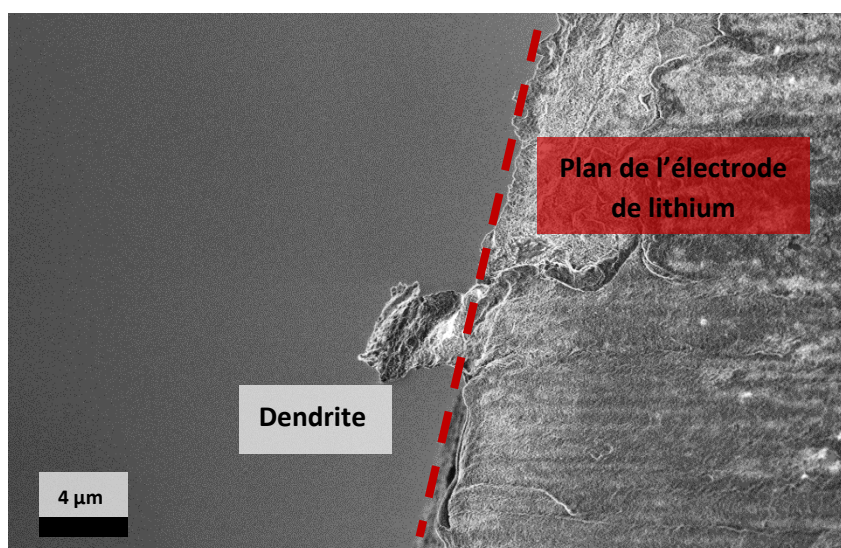


Figure 14 : Cliché MEB d'une dendrite sur une électrode de lithium

Cependant, si les accumulateurs Li/S n'atteignent que très rarement leurs capacités théoriques, si les capacités diminuent au cours des cycles avec une efficacité coulombique faible, c'est bien plus la positive soufrée et le mécanisme charge-décharge complexe intégrant des polysulfures solubles de lithium qui en sont la cause.

Le premier problème est la variation très importante de la proportion de matière solide dans l'électrode positive ; à la fin du premier plateau, tout le S_8 peu soluble est réduit en polysulfures à chaîne longue (S_8^{2-} ou S_6^{2-}) solubles. La matière active, qui compose à 80% l'électrode, passe donc en solution et la tenue mécanique de l'électrode n'est plus assurée que par le conducteur électronique et le liant polymère.

Le second plateau voit les espèces solubles se réduire au profit d'espèces insolubles dont le volume molaire est plus important que celui du soufre de départ ; dans le cas idéal d'une électrode qui réduirait la totalité de la matière soufrée en Li_2S , l'expansion volumique serait de l'ordre de 80 %^[44].

Ainsi l'électrode positive subit des contraintes mécaniques très importantes qui compromettent ses propriétés et sa structuration. Cet effondrement mécanique est responsable de la perte de capacité importante lors des premiers cycles^[45] (Figure 16).

Certaines équipes (Elazari et al^[45], Yang et al^[46], Walus et al^[47] ...) préviennent cet effondrement en utilisant des carbones autosupportés dont les propriétés mécaniques permettent de résister au changement de volume et au cycle dissolution-précipitation sans subir de variation trop importante de ses caractéristiques en termes de porosité et de surface spécifique.

Par ailleurs, si on considère les mécanismes présentés plus haut, la précipitation du Li_2S a lieu assez tôt dans le processus de décharge (dès le début du second plateau). Celle-ci passive la surface de l'électrode positive, la rendant isolante et donc indisponible pour la réduction des espèces soufrées restantes dans l'électrolyte. Ceci explique qu'une partie de la matière soufrée ne participe pas à la réaction de décharge et que les capacités théoriques ne sont jamais atteintes^{[20][48]}.

Les PS solubles traversent l'électrolyte liquide pour aller se réduire chimiquement sur l'électrode négative de lithium (corrodant celle-ci), ou sont l'objet de réactions de dismutations, au sein même de l'électrolyte. Si le produit de cette réaction est peu soluble comme c'est le cas pour les chaînes courtes, la précipitation dans l'électrolyte de la matière active, qui en résulte, conduit à une perte de capacité généralement définitive. Ce mécanisme explique la diminution lente mais continue des performances des accumulateurs Li/S (voir Figure 16).

De surcroît, la mobilité des intermédiaires PS perturbe fortement la recharge de la batterie : les polysulfures à chaîne courte peuvent s'oxyder à l'interface de l'électrode positive puis diffuser jusqu'à l'électrode négative, s'y réduire et ainsi de suite. Ce phénomène appelé navette redox occasionne de l'autodécharge et consomme une partie de l'énergie de la charge. L'efficacité du système s'en trouve grandement diminuée (voir Figure 15).

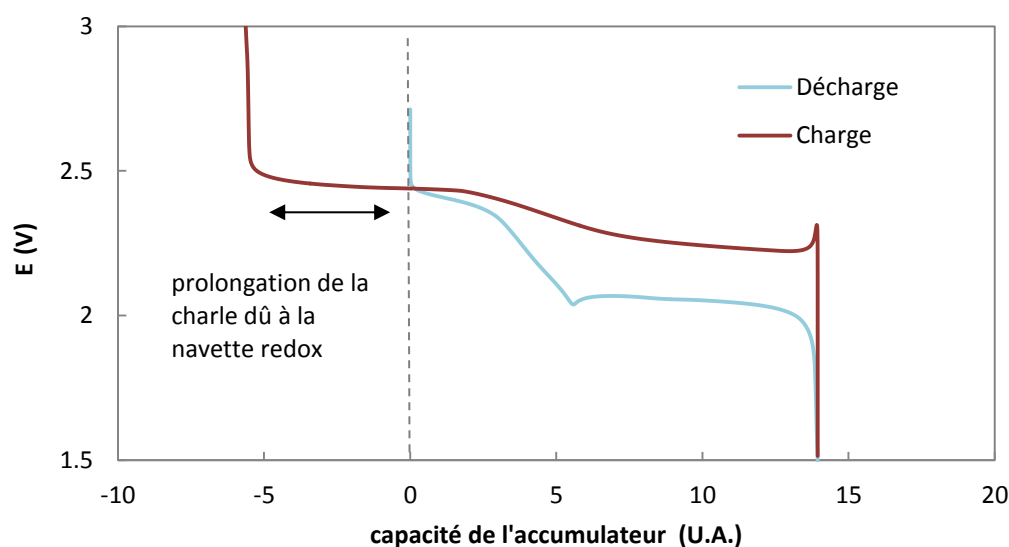


Figure 15 : Sur ce cycle décharge-charge d'un accumulateur Li/S classique, la navette redox a pour conséquence une charge anormalement longue.

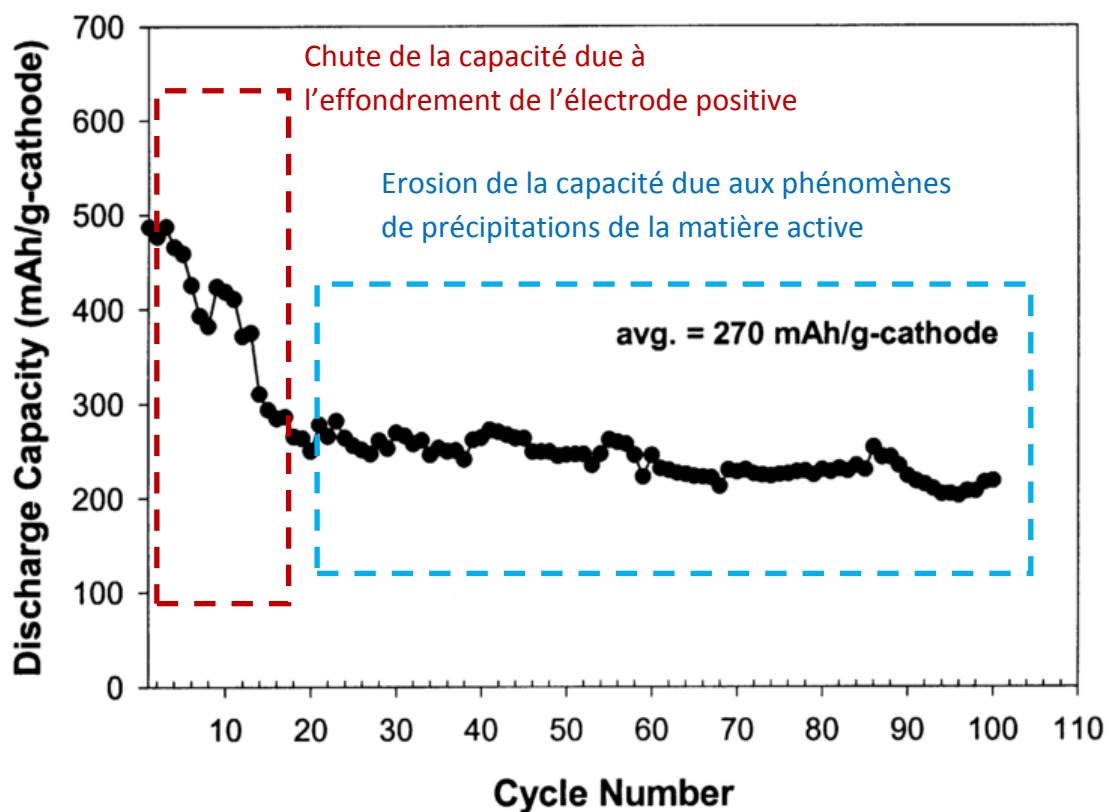


Figure 16 : Evolution typique des performances en cyclage d'une batterie Li/S (extraite des travaux de Lee *et al*^[49]): les premiers cycles (encadrés en rouge) voient la chute de la capacité consécutive à l'effondrement de l'électrode positive, et les cycles suivants (encadrés en bleu), une érosion de la capacité due aux phénomènes de précipitation de la matière active dans l'électrolyte.

I.3.3. Contenir la matière soufrée

Quel que soit l'électrolyte utilisé, le mécanisme considéré, la réduction du cycle S_8 implique nécessairement des espèces S_2^{n-} solubles dont la diffusion est à l'origine de nombreuses limitations pour les systèmes Li/S.

I.3.3.1. La taille des pores

Une des stratégies les plus couramment rencontrées dans la littérature est d'opposer à la diffusion inter-électrode des polysulfures une tortuosité importante avec une taille de pores contrôlée.

Le carbone est le matériau classique pour ce type d'application car de nombreuses voies de synthèse et de mises en forme donnent accès à un catalogue très important de morphologies qui permettent de moduler finement ses propriétés (la porosité en premier lieu). Notons qu'il n'est pas systématiquement utilisé au sein de l'électrode.

En 2012 Manthiram et Su^[50] proposent, par exemple, un séparateur additionnel, un «carbon paper», élaboré à partir de carbone mésoporeux. Selon cette étude, un tel dispositif permettrait d'empêcher la migration des polysulfures et de récupérer leur capacité associée en tirant partie des propriétés de conducteur électronique du carbone. Il permet une efficacité moyenne de 98% à 1C (en présence de LiNO_3), pour une capacité moyenne de 850 mA.h.g^{-1} de soufre.

Du fait de la difficulté de caractériser directement les polysulfures, les preuves expérimentales de l'efficacité de ces confinements sont généralement déduites de l'efficacité coulombique du dispositif en cellule complète et de la tenue en cyclage de l'électrode positive : les polysulfures captifs ne peuvent participer au phénomène de navette redox. Cependant, il convient de prendre en compte les conditions expérimentales (solvant, sel, quantité d'électrolyte... et la présence d'additif passivant le lithium métal, qui influent aussi sur le phénomène de navette redox, comme le LiNO_3 (voir ci-dessous) qui diffèrent d'un article à l'autre et de comparer les résultats publiés avec prudence.

D'autres articles mettent en évidence la propension d'un carbone poreux à améliorer les performances mais cette étude est la première à formaliser clairement le lien entre taille des molécules de polysulfures et taille des pores nécessaire pour s'opposer à leur diffusion, ce qui sera corroboré par la suite dans des travaux similaires utilisant du graphène^[51].

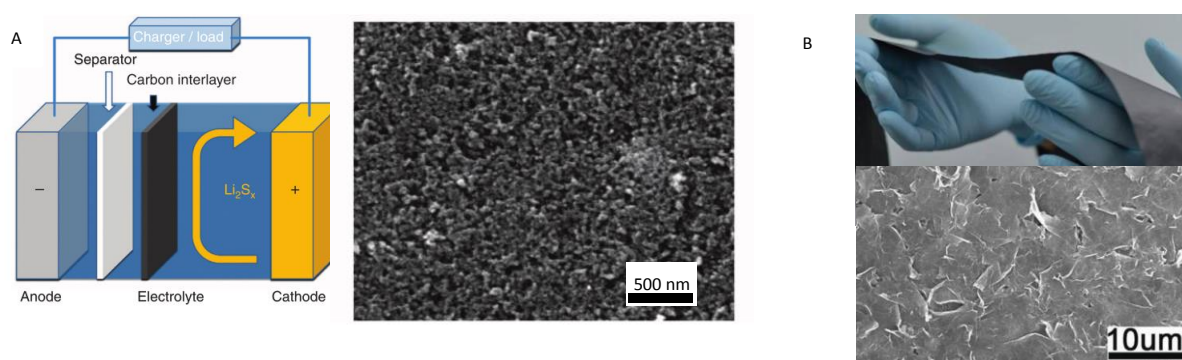


Figure 17 : Différents exemples de matériaux dont la porosité est contrôlée pour s'opposer à la diffusion des polysulfures mis-en-forme sous forme de séparateur : A) le 'carbon paper' de l'équipe de Manthiram^[50], qui est en fait un film composite de noir de carbone et de polymère fluoré dont la porosité est inférieure à 5 nm ; B) aspect macroscopique et microscopique d'un séparateur recouvert de graphène (Zhou et al^[51]).

Le même effet de taille de la porosité a été mis à profit au sein de l'électrode positive, toujours en utilisant différentes structures carbonées et pour des effets similaires. Schneider et al^[52] proposent par exemple une structure nanoporeuse de carbone pour l'encapsulation du soufre et obtiennent une capacité en décharge de l'ordre de 600 mAh.g^{-1} pour une efficacité comprise entre 96 et 99% à C/5, mais toujours en utilisant le LiNO_3 comme additif (Figure 14 D). En l'absence de LiNO_3 , Shuster et al^[53] obtiennent des rendements de l'ordre de 92% à

C/1 avec une électrode ayant une teneur en soufre comparable (entre 50 et 60%) (Figure 14 B).

Notons que la popularité de cette stratégie tient aussi au fait que, l'augmentation de la porosité, et la diminution de la taille des pores, augmentent mécaniquement la surface spécifique de l'électrode et ralentit la passivation par formation de Li_2S de l'électrode positive.

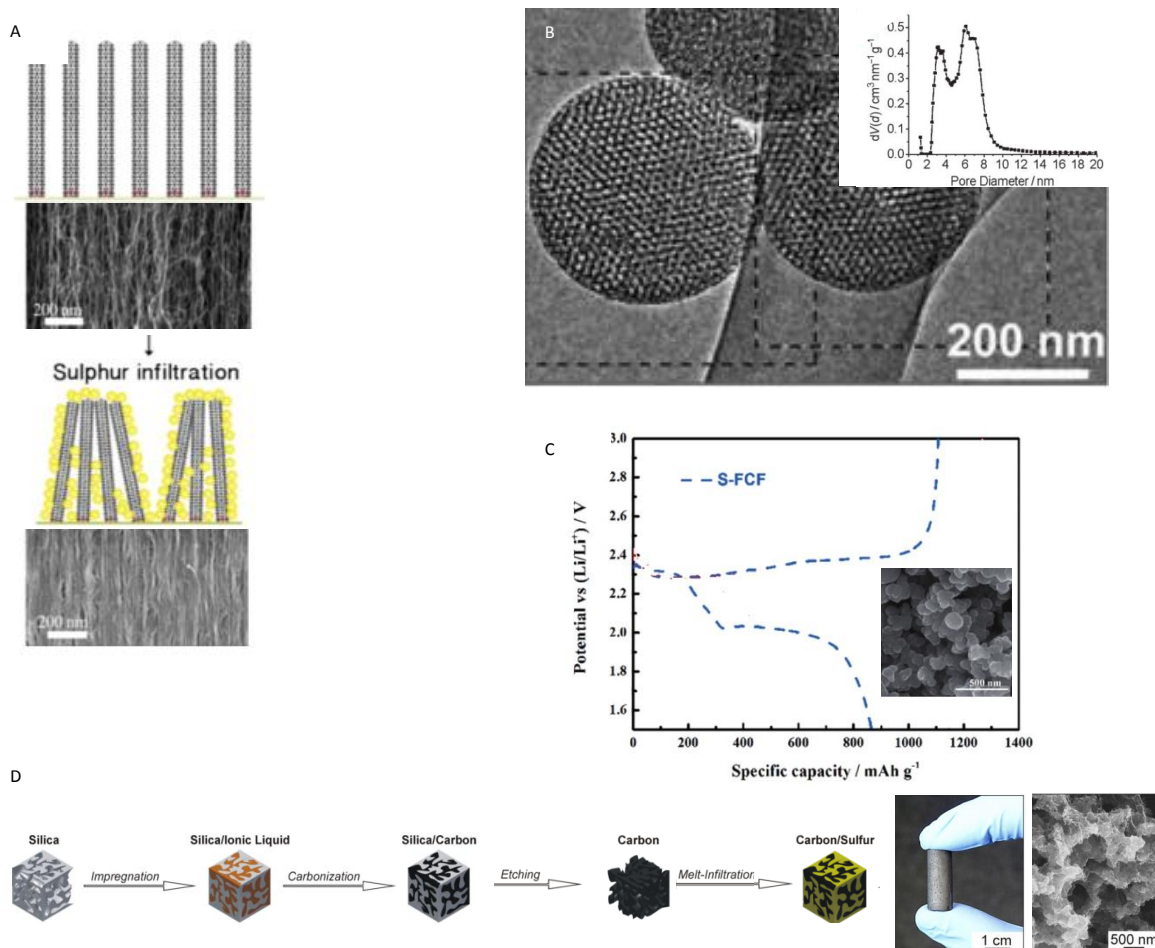


Figure 18 : Différents exemples de matériaux dont la porosité est contrôlée pour s'opposer à la diffusion des polysulfures mis-en-formes sous forme de matrice pour l'électrode positive :

A) processus d'imprégnation du soufre dans une 'forêt de nanotubes' utilisable en tant qu'électrode positive (Xi et al^[54]) ;

B) image MEB d'une structure de carbone mésoporeux proposée par Schuster et al^[53] ; taille des pores <10nm ;

C) courbe de polarisation pour une électrode intégrant une structure hôte pour le soufre synthétisée par carbonisation d'un simple papier filtre, la caractérisation morphologique par MEB est insérée en médaillons ; porosité < 20 nm (chen et al^[55]) ;

D) aspects macro et micro d'une structure monolithique de carbone contenant du soufre ; Le procédé passe par plusieurs étape impliquant une structure de silice nanoporeuse qui sert de gabarit pour la formation d'une structure de carbone dont les pores sont remplis avec du soufre (porosité < 20 nm) (Schneider et al^[52]).

Si le carbone est le matériau le plus courant pour ces dispositifs, il n'est pas le seul possible : d'autres substrats ont été utilisés pour confiner la matière soufrée, comme des oxydes de silicium par exemple, qui ont ouvert la voie à de nouvelles stratégies de rétention des polysulfures, basées non seulement sur la tortuosité ou la taille des pores, mais aussi sur des interactions physicochimiques entre les polysulfures dissous et le matériau d'électrode.

I.3.3.2. Interaction chimique

A notre connaissance, le premier exemple de rétention chimique des polysulfures, est fourni par Evers *et al* en 2011^[56] : de la silice mésoporeuse est incorporée à une électrode de soufre en tant qu'additif, et les fonctions polaires massivement présentes à la surface du matériaux fournissent autant de sites pouvant interagir avec les polysulfures issus du fonctionnement de l'électrode. Ces interactions s'apparentent à des liaisons chimiques faibles et surtout réversibles qui limitent la diffusion des polysulfures tout en préservant leur disponibilité pour le fonctionnement de l'électrode.

La même concept a été repris en utilisant l'oxyde de titane^{[44][57]} au lieu de l'oxyde de silicium, (les fonctions de surface O-Ti-O et Ti-OH, jouant le même rôle hydrophile que O-Si-O et Si-OH), et même, pour palier le caractère faiblement conducteur des oxydes de métaux tout en conservant leurs propriétés d'interaction, une phase Magnelli d'oxyde de titane (Ti_4O_7)^[58] dont la lacune en oxygène permet la conduction électronique. Dans ce dernier exemple, le Ti_4O_7 est utilisé en remplacement du carbone dans l'électrode soufrée et permet une augmentation de l'efficacité de 80 à 95 % pour une capacité équivalente (compris entre 800 et 900 mA.h.g⁻¹).

La littérature propose aussi des équivalents organiques, toujours utilisés au sein de l'électrode positive, comme ces carbonés^[59] et graphènes^{[60][61]} modifiés pour présenter des fonctions de surface hydrophiles ou des polymères utilisés en tant que liant ou additifs conducteurs interagissant eux-aussi avec les polysulfures.

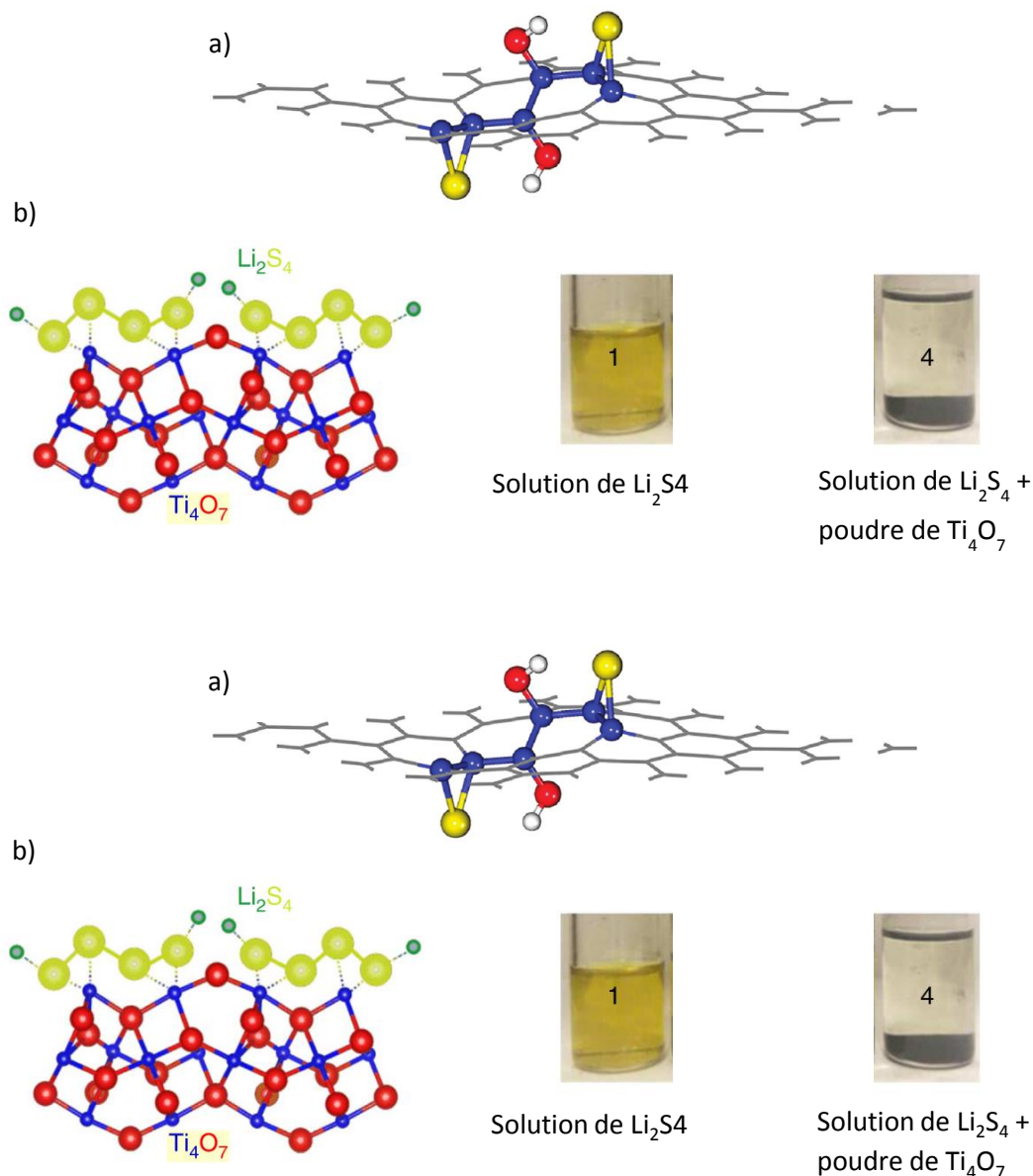


Figure 19 : Deux exemples de matériaux de positive pouvant interagir chimiquement avec les PS

a) le graphène modifié proposé par Ji et al^[61] contient des fonctions époxydes et hydroxyles en surface capable d'interagir fortement avec les polysulfures

b) la structure du TiO_{2n-1} que l'équipe de Nazar^[58] utilise en tant que conducteur électronique possède aussi des fonctions polaires de surface ; l'interaction avec les PS dissous est mise en évidence visuellement : la couleur de la solution contenant des Li_2S_x disparaît au contact de la structure Magnelli.

Certaines équipes ont choisi d'opérer ce confinement chimique de la matière soufrée au niveau de l'électrolyte ; la stratégie est alors d'empêcher les polysulfures de traverser le séparateur poreux soit en créant un écran électrostatique^[62] qui laisserait passer sélectivement les ions Li^+ soit en utilisant un séparateur dense anionique qui empêche la migration du

solvant et des polysulfures dissous mais assure cependant le transport des cations lithium d'une électrode à l'autre : le Nafion® lithié en est un exemple^[63].

Les travaux de Gu *et al*^[62] en 2014 illustrent parfaitement les avantages et limites de ce type de solution organique : un assemblage couche par couche de polymères anionique et cationique joue le rôle de membrane sélective, les propriétés et l'épaisseur du film étant finement contrôlées par les conditions (pH) de synthèse et de mise en forme. L'évolution de la perméabilité du séparateur pour les cations et les anions en fonction du nombre de couches permet de mettre en évidence le caractère sélectif de la membrane qui favorise très nettement la conduction du cation sur l'anion (l'explication du phénomène n'est pas donnée, mais la densité ionique est très probablement en cause). Dans ce cas, l'intérêt du séparateur organique réside notamment dans les méthodes de synthèse et de mises en forme aisées par rapport aux solutions inorganiques précédentes. Mais les propriétés mécaniques de tels films, a fortiori au contact de solvants gonflant la structure polymère, sont souvent trop faibles pour envisager une utilisation seule : un support mécanique est très souvent nécessaire (ici, une membrane poreuse de polyéthylène).

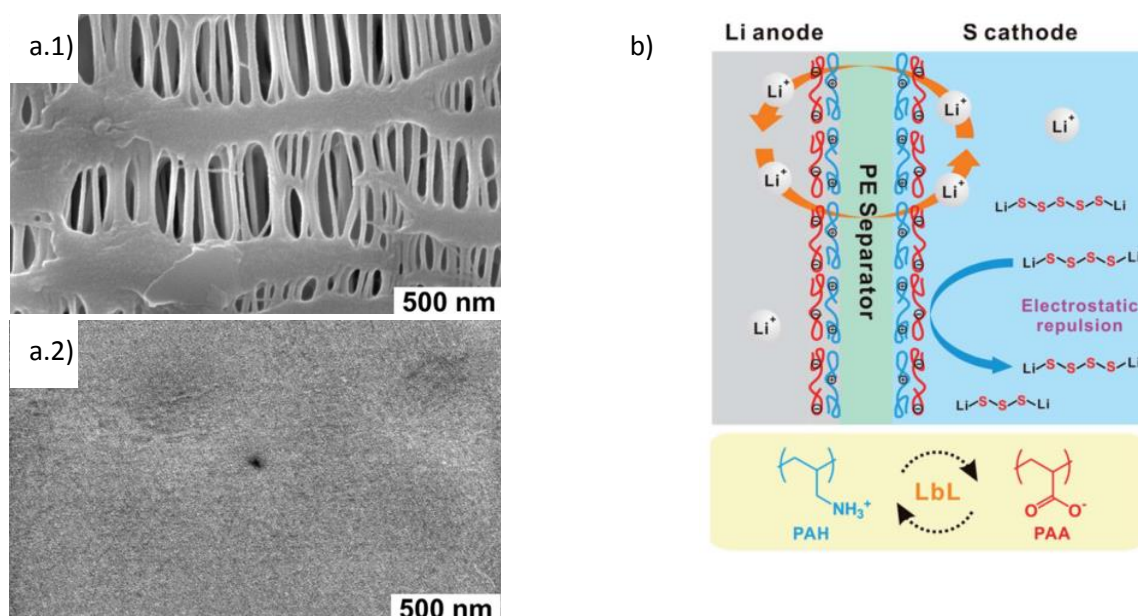


Figure 20 : Deux exemples de séparateurs modifiés pour interagir électrostatiquement avec les polysulfures :

a) image MEB d'un séparateur commercial (a.1) et du même séparateur recouvert de Nafion® (a.2) ; la couche de polymère déposée est dense^[63]

b) représentation schématique du séparateur multicouche proposé par Minsu Gu et al^[62].

1.3.4. Empêcher la solubilisation de la matière

Plutôt que de s'opposer à la diffusion des polysulfures, certaines équipes ont tenté d'empêcher leur solubilisation. Il est possible de distinguer trois approches

I.3.4.1. Encapsulation du matériau actif

En cherchant à pousser la stratégie de confinement des PS plus avant, de nombreuses équipes ont tenté d'utiliser du soufre préalablement 'encapsulé' au sein des accumulateurs : Le mécanisme de réduction-oxydation du soufre est sensé avoir lieu à l'intérieur d'une enveloppe que ne franchissent jamais les polysulfures de lithium.

En pratique il existe deux possibilités pour obtenir ces micro-réacteurs : La mise en forme de couche de protection autour des particules de matière soufrée (Figure 21) ou la synthèse de la matrice puis l'incorporation *a posteriori* de la matière soufrée à l'intérieur de celle-ci (Figure 22).

L'enrobage semble *a priori* la méthode la plus simple mais nécessite de prendre en compte les contraintes physico-chimiques imposées par le matériau soufré : le soufre fond à 115 °C et se sublime très facilement ce qui limite considérablement les conditions de synthèse possible pour la couche de matériau protecteur. L'équipe de Nazar^[64] propose par exemple, une réaction dans laquelle du soufre partiellement réduit est mélangé à de l'oxyde de graphène provoquant la co-précipitation du S⁰ et du graphène. Il est aussi possible de travailler à partir de Li₂S, dont la stabilité à haute température autorise des traitements de type CVD (dépôt chimique de carbone en phase vapeur) ou carbonisation^{[65][66]}.

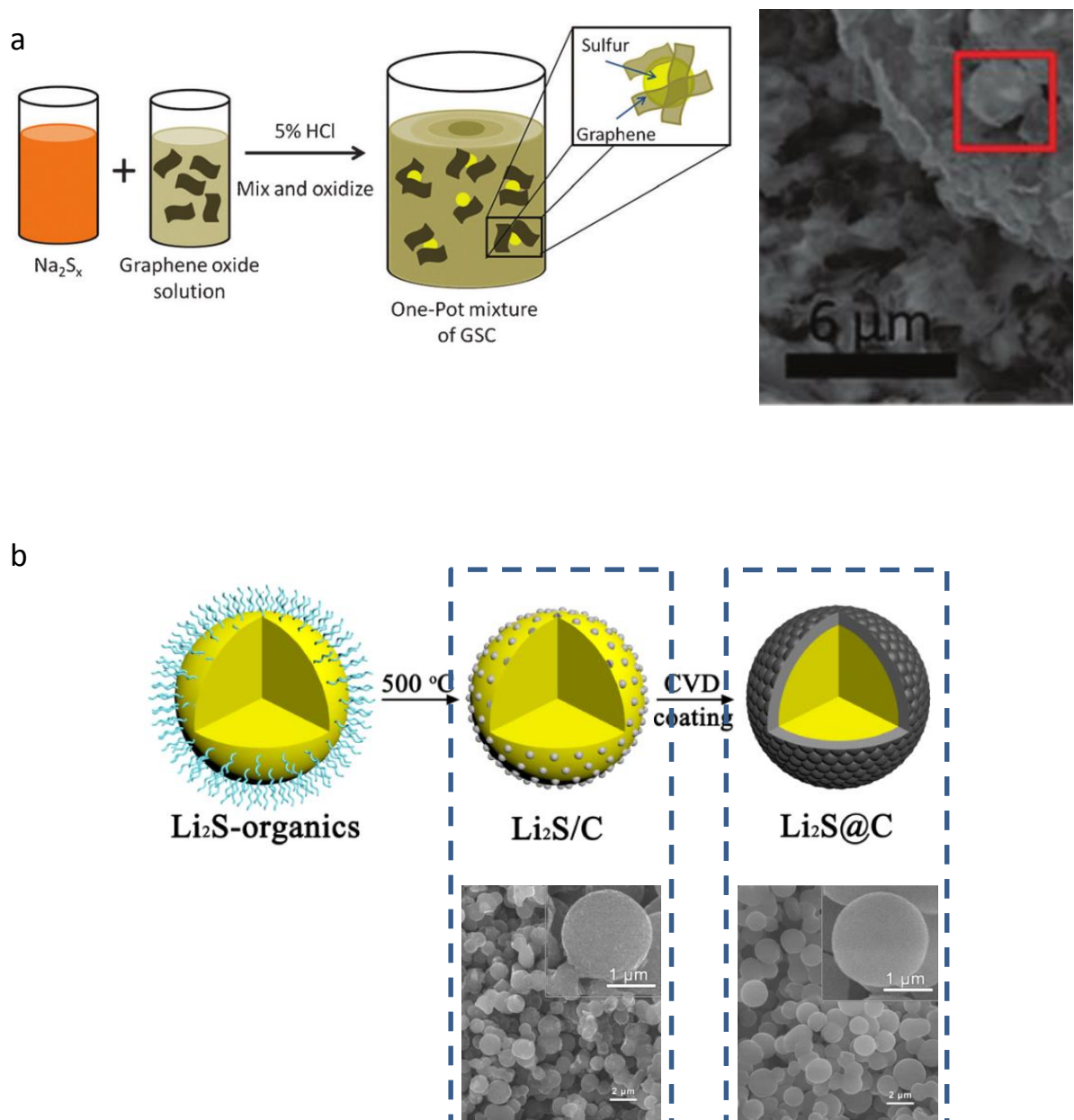


Figure 21 : Exemples de particule de matière soufrée protégée :

a) Evers et Nazar[64] proposent une synthèse aboutissant à la co-précipitation d'un composite soufre/graphène

b) Nan et al[67] propose l'enrobage du Li_2S par un précurseur de carbone suivi d'un traitement thermique puis d'un dépôt par CVD.

La méthode en deux temps, synthèse de la matrice puis intégration de la matière soufrée, permet plus de liberté quant aux procédés de fabrication de la structure hôte ; une grande variété de structures ont d'ailleurs été proposées dans la littérature : des structures organométalliques autoassemblées (Metal Ordered Framework—MOF)^[68], des fibres de carbone creuses^[69], des nano sphères, creuses^[53], des assemblages de graphène^[70]...

L'incorporation de la matière soufrée au sein de ces matrices est nécessairement délicate, puisque ces structures sont censées l'encapsuler de manière étanche. Il existe quelques exemples d'infiltration de soufre via une solution (succession de cycles infiltration/évaporation pour enrichir le composite), mais le S₈ est assez peu soluble dans les solvants conventionnels. La méthode la plus courante est l'incorporation du soufre à l'état fondu, à 150°C. Les composites ainsi formés subissent souvent une étape supplémentaire de lavage visant à éliminer le soufre « excédentaire » qui ne serait pas rentré au sein de la structure.

Quelle que soit la méthode, ces structures d'encapsulation diminuent de façon importante la quantité de PS solubilisé dans le volume de l'électrolyte et donc ralentissent nettement la diminution de la capacité et améliorent l'efficacité coulombique du système.

Ces méthodes sont cependant limitées par des synthèses longues et/ou difficilement industrialisable pour les structures encapsulantes, et une proportion finale de soufre dans l'électrode relativement modeste : dans le cas des nanosphère creuse^[53], par exemple, deux étapes sont nécessaires pour obtenir un « gabarit » pour la structure, puis une étapes supplémentaire pour obtenir les particules sphérique creuse de carbone, une autre pour incorporer le soufre et le matériau actif ainsi obtenu doit être intégré dans une préparation d'électrode positive, pour obtenir un taux final de soufre dans l'électrode inférieur 60%.

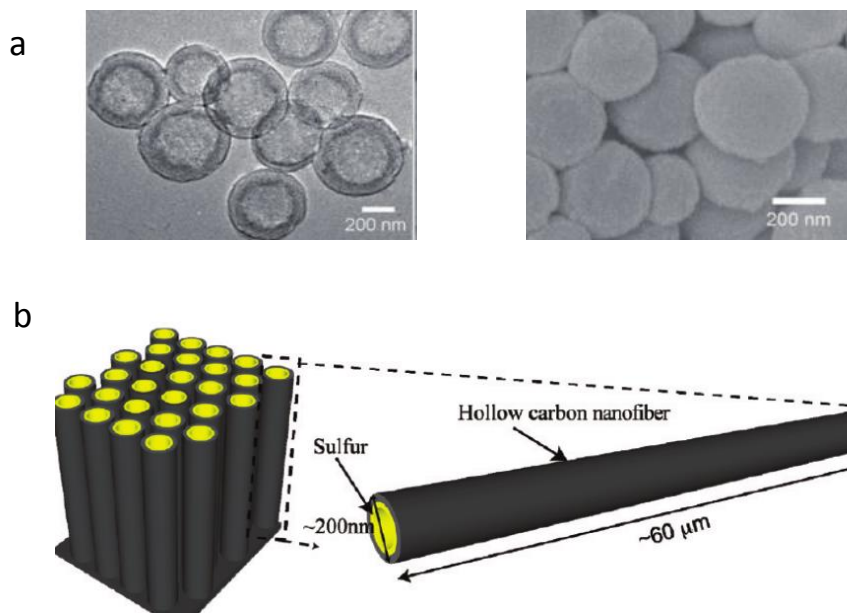


Figure 22 : Les exemples de matrice conductrice dont le caractère mésoporeux est mis-à-profit pour « encapsuler » de la matière soufrée sont très nombreux :

a) image MEB et MET de particules creuses à double paroi^[67]

b) schéma de principe de microfibres creuses de carbone^[69]

dans les deux cas, un template inorganique enduit d'un précurseur de carbone (sucre, polymère...), subit un traitement thermique (carbonisation) puis est dissous par une attaque chimique ; le soufre est incorporé a posteriori.

Certaines équipes ont tenté de prendre en compte les changements de volume de la matière soufrée au cours du cyclage pour prévenir une dégradation mécanique des matériaux d'électrode : ainsi Chaofeng Zhang *et al*^[71] proposent des sphères de carbone à double parois pouvant supporter l'expansion volumique lors de la réduction du soufre et Zhi Wei Seh *et al*^[44] proposent une structure de sphères de TiO₂ partiellement remplie de soufre : l'espace vacant recevant l'expansion volumique ; c'est la structure dite « yolk-shell » (Figure 23).

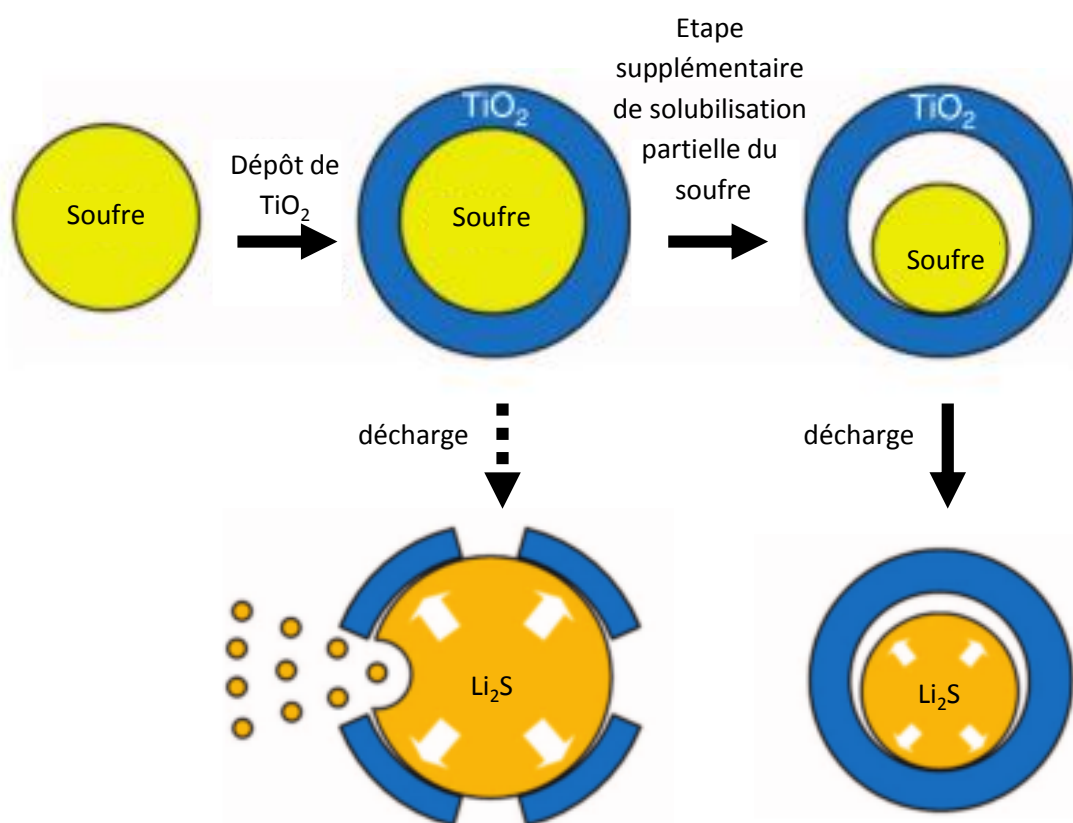


Figure 23 : Dans l'exemple produit par l'équipe de Cui^[44], le microréacteur de TiO_2 qui encapsule le soufre est dimensionné pour prendre en compte l'expansion lors du cyclage : il est obtenu par le dépôt d'une couche de TiO_2 autour de chaque particule de soufre, puis par dissolution d'une partie de la matière active à l'aide de toluène.

Ces encapsulations peuvent impliquer des porosités contrôlées avec des tailles de pores de l'ordre du nanomètre, voire moins. Dans ces conditions extrêmes, certaines équipes^{[72][73]} ont pu constater un changement dans la nature du soufre une fois « imprégné » : le S_8 cyclique ne pourrait pas être présent dans ce type de matrice car trop volumineux, le S^0 s'y trouverait donc sous forme de S_2 ou S_4 linéaires (Figure 20). Pour des raisons similaires, les molécules de solvant ne rentrent pas dans la structure et ne sont donc pas en contact avec les polysulfures créés lors de la décharge, empêchant la solubilisation de ceux-ci. Le mécanisme de réaction change alors, pour se rapprocher d'un mécanisme à l'état solide, sans espèces réactives dissoutes, et permet alors d'imaginer des configurations d'accumulateur alternatives (électrolyte de type carbonate permettant l'utilisation d'électrode négative en carbone etc...).

La taille critique des pores pour la mise en place de ce phénomène semble être d'environ 0,5 nm.

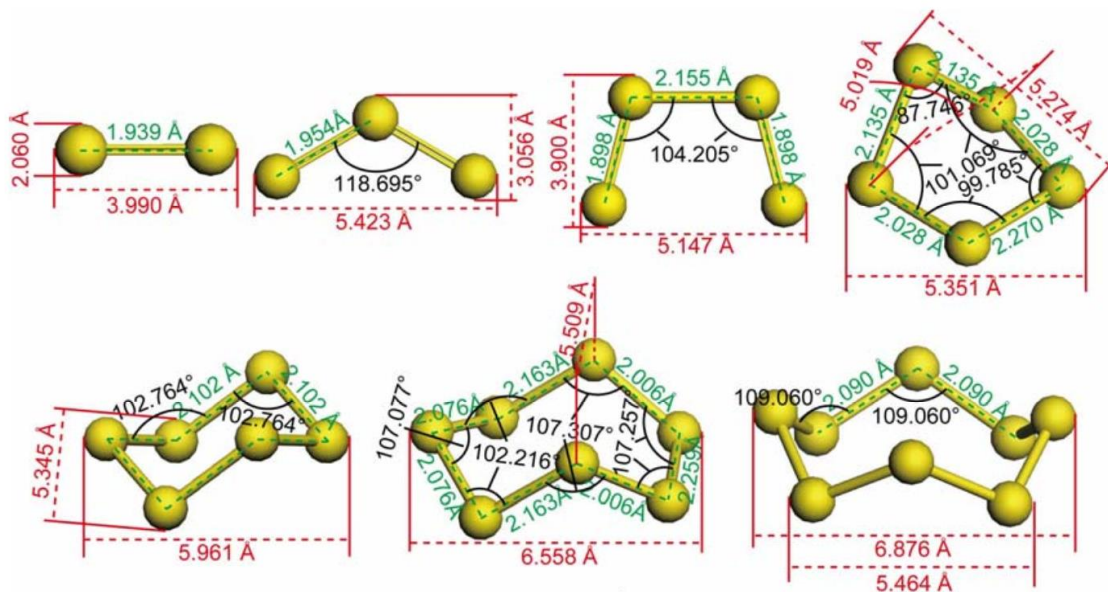


Figure 24 : Calcul des dimensions de différents allotropes du S0 (Xin et al^[73]) ; les dimensions des molécules cycliques empêchent leur existence au sein d'une porosité inférieure à 0,5 nm.

La présence de soufre non cyclique anticipée par calcul DFT^[74], ou caractérisée par spectroscopie des rayons X (XPS), ATG est corroborée par les profils de décharge : en effet, dans de telles études les courbes de cyclage ne présentent pas un plateau à 2,4V en décharge^[72] correspondant à l'oxydation du S₈ avec ouverture du cycle (Figure 23).

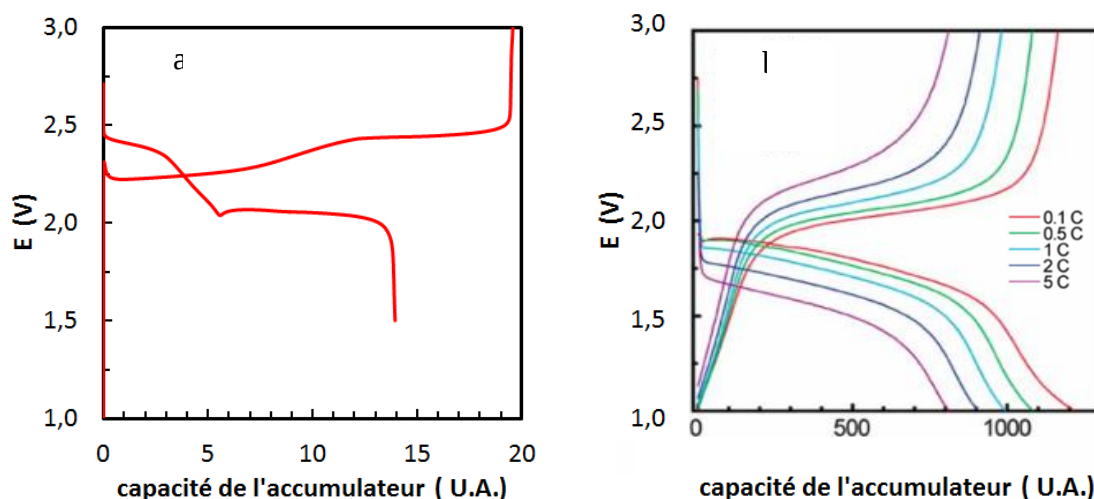


Figure 25 : Comparaison des allures de courbes de cyclages entre a) une cellule classiques et b) une cellules utilisant un matériau d'électrode de porosité<0,5nm^[73] ; les différences dans le profil des courbes s'expliquent par des mécanismes totalement différents : ouverture de S₈ et présence d'intermédiaires solubles dans le premier cas ; pas d'ouverture de cycle mais un mécanisme à l'état solide

I.3.4.2. Immobilisation par liaison covalente

Il est aussi possible de préserver le passage en solution de la matière active en la liant de façon covalente à une espèce insoluble. Cette idée est en fait assez ancienne puisque les premiers essais sont reportés en 1989 par Visco *et al*^[75] et apportent une preuve de concept dans une configuration néanmoins fort éloignée d'une batterie Li/S classique (Figure 26).

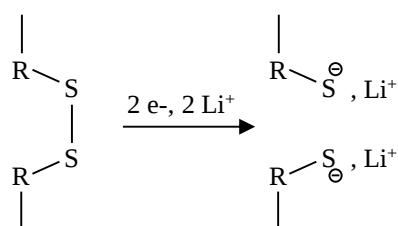


Figure 26 : Réduction du pont disulfure d'un thiolate^[75]

De tels matériaux (il s'agit souvent de polymères) présentent une part importante de leur masse ne participant pas à la réaction électrochimique (ce qui implique une capacité moindre) mais ont l'avantage de pouvoir être modifiés chimiquement pour en ajuster les propriétés (potentiel, solubilité, conductivité ...).

On compte de nombreuses tentatives allant dans ce sens dont certaines aboutissent à des cellules relativement compétitives puisque Sarukawa *et al*^[76] présentent en 2010 une cellule ayant effectué près de 200 cycles, à 110 mA.h.g⁻¹_{polymère}, sans perte. La capacité peut paraître faible mais il faut tenir compte de la tension de la cellule (entre 3,5 et 4,2 V vs Li⁺/Li) qui augmente l'énergie disponible du système.

Evidemment, l'avantage de la simplicité du matériau actif est perdu puisque de nombreuses étapes de synthèse sont nécessaires pour obtenir un polymère redox soufré quand le soufre natif est facilement extrait du sous-sol.

Il faut cependant prendre en compte la modularité importante de ces matériaux organiques : ils peuvent être utilisés avec des ions autres que le Li⁺ (i.e. Na⁺, K⁺ ...)^[77], et avec des électrolytes autres que les éthers car l'absence de radicaux polysulfures réactifs autorise l'utilisation d'électrolytes carbonates.

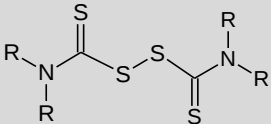
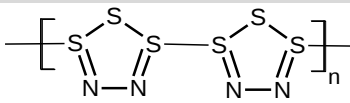
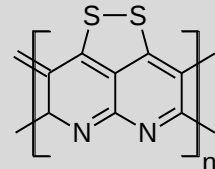
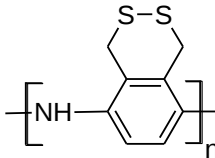
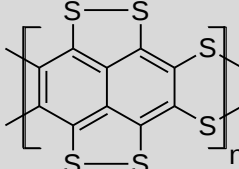
Référence	Nom	Formule	mA.h.g ⁻¹
Visco et al [75]	tetraethylthiuram disulfide (TETD)		180
T. sotomura et al [78]	2,5-Dimercapto-1,3,4_thiadiazole (DMcT)		430
Yu et al [79] Fanous et al [80]	Modified-cyclised-PolyAcrylonitrile		-
Li et al [81]	Poly(dithio-3-amino-o-xylene)		253,4 (disulfur e) + 126 (aniline)
Sarukawa et al [76]	Poly(S-Tetrathionaphthalène) Poly(S-TTN)		254

Tableau 2 : Exemples de matériaux organo-soufrés utilisables en accumulateurs

I.3.4.3. Des électrolytes moins solvatants

La très grande majorité des systèmes Li/S fonctionne, nous l'avons vu, avec un électrolyte composé de solvants de type éther et d'un sel de lithium à la concentration de 1 mol.L⁻¹ parfois additionné de LiNO₃. Or ces mélanges sont particulièrement favorables à la solubilisation des polysulfures.

Il est envisageable de rendre cet électrolyte moins propice à la dissolution des PS, en le saturant en sel de lithium par exemple, comme ont pu le proposer Suo et al^[82] en 2012, ou Shin et al^[19] en 2013. Il est aussi possible d'utiliser des liquides ioniques (LI), pour remplir le même objectif^[83].

Le frein principal pour ce type de solution est leur application difficile d'un point de vue industriel : ce type d'électrolyte est difficile à préparer (synthèse et purification délicates pour les LI, solubilisation longue et coût pour les solvants saturés), difficile à intégrer dans un procédé de fabrication (propriétés rhéologiques, mouillabilité, coût..).

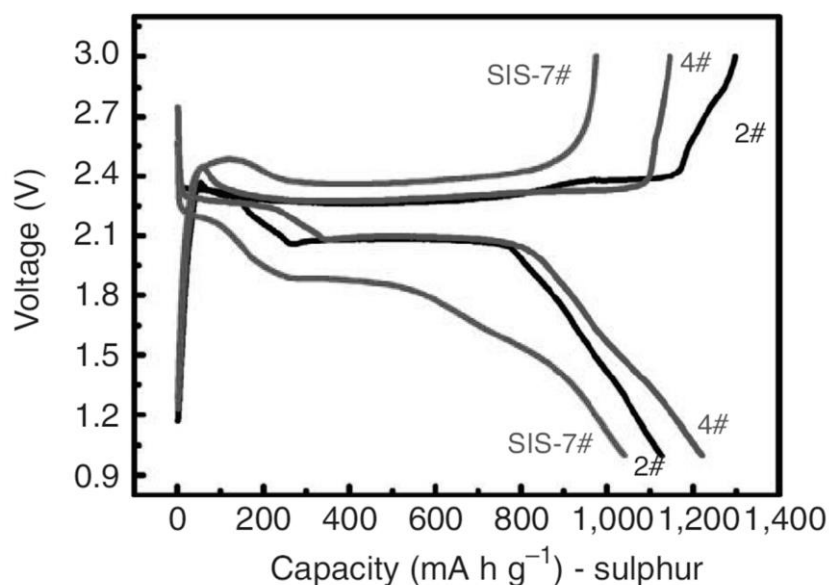


Figure 27 : Dans cet exemple produit par Suo et al^[82], des solvants hautement concentrés permettent la diminution, voire la suppression, de la navette redox qui diminue l'efficacité de la charge mais occasionne une importante polarisation ; SIS-X# signifie ici 'solvent-in-salt' résultant du mélange de X moles de sel dans un litre de solvant.

Il existe aussi quelques exemples d'utilisation d'électrolytes polymères pour des applications Li/S.

Ils ont souvent été présentés comme une alternative aux électrolytes liquides. Ils sont plus sûrs car moins volatiles, donc difficilement inflammables et non toxiques par inhalation. Ils permettent aussi une utilisation du lithium métallique à l'électrode négative en limitant le nombre et la taille des dendrites^[84] (sans toutefois les supprimer totalement^[85]). Dans l'écrasante majorité des cas il s'agit d'un polymère de type POE, choisi pour sa propension à solubiliser les ions lithium, utilisé au-dessus de sa température de fusion.

Dans une étude de Liang et al^[86], une électrode positive simple (S/C/POE) est séparée de l'électrode de lithium par un électrolyte POE/LiTFSI (O/Li=18 renforcé avec des particules de SiO₂). La navette redox semble effectivement diminuée (la diffusion des polysulfures dans l'électrolyte est largement ralentie), mais la dissolution des espèces soufrées n'est pas empêchée : les capacités s'effondrent au cours des premiers cycles (signe caractéristique de l'existence d'une alternance solubilisation-précipitation).

1.3.5. Protéger le lithium

Pour limiter l'effet néfaste des polysulfures, il peut être envisagé de protéger l'électrode négative plutôt que d'intervenir au niveau du séparateur ou de l'électrode positive. Cette approche présente souvent l'avantage d'agir à la fois sur la navette redox et sur la fiabilité et la sécurité de cette électrode.

Les efforts se sont concentrés sur l'obtention d'une SEI stable à la surface du Li métallique.

La SEI joue un rôle de couche de passivation pour la surface du métal et prend part aux mécanismes de réduction du cation : il s'agit d'un 'film' de quelques nm d'épaisseur, généralement formé des produits de la réduction chimique par le métal, de composés présents dans le milieu (dans notre cas, solvants, sels, trace d'humidité...). Dans le cas idéal, il est conducteur ionique et assure le transport du cation jusqu'au lithium pour permettre sa réduction électrochimique. Ce mécanisme a été proposé par Peled et Straze^[40], Dey^[87], Rauh et Brummer^[88] à la fin des années 70 pour différents métaux alcalins et alcalino-terreux mais s'applique aussi à d'autres matériaux.

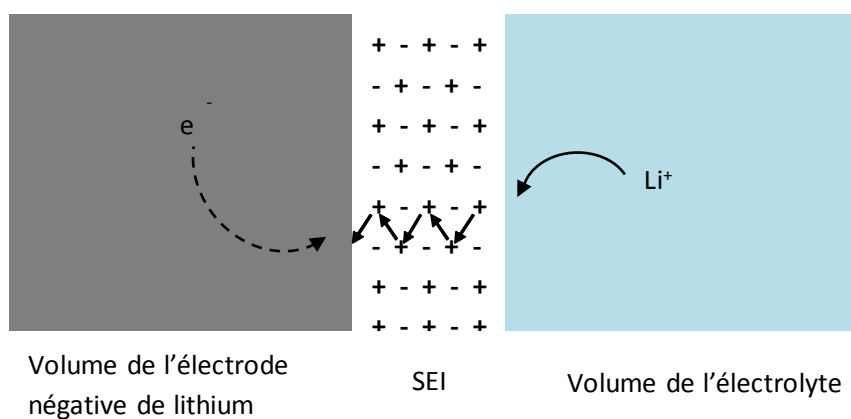


Figure 28 : La réduction électrochimique du cation lithium suivant le mécanisme proposé par Peled^[89].

Dans le cas du lithium, les interphases qui se forment spontanément en présence de polysulfures ne sont pas stables et peu efficaces, il existe deux voies pour les améliorer.

I.3.5.1. L'approche *in situ*

Paradoxalement, les électrolytes à base d'éthers, généralement choisis pour les systèmes Li/S du fait de leur grande stabilité en réduction, ne permettent pas de créer une SEI assez efficace et de nombreuses équipes ont donc recours à l'utilisation du $LiNO_3$ en tant qu'additif (généralement 1% massique ou $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Ce dernier, en se réduisant spontanément au contact d'un lithium 'frais' crée une SEI composée de Li_xNO_y qui s'ajoute aux divers composés organométalliques ($HCOOLi$ ou $LiO-R$) issus de la décomposition du solvant et du sel.

La SEI ainsi formée a prouvé à de nombreuses reprises son caractère inerte vis-à-vis des PS, et est bénéfique pour l'efficacité de la réduction de Li^+ ^[90]. Selon certaines études, ces effets seraient même améliorés en cas de formation de cette couche en présence de polysulfures. Des espèces telles que S^{2-} et S_2^{2-} s'ajoutant à la couche de passivation et la

rendant plus épaisse, plus compacte, plus homogène et plus à même de la réduire la navette redox et d'assurer un dépôt contrôlé^[91].

Cette approche a l'avantage de la simplicité puisqu'il suffit d'ajouter un pourcentage de LiNO_3 dans l'électrolyte mais demeure limitée : le cyclage est certes amélioré mais reste imparfait et le lithium subit de tel changement morphologique en utilisation (formation de dendrites, de mousse, dépôt inhomogène, craquelure dans la SEI...) que la SEI initialement formée doit être reconstituée constamment. Le lithium consommé pour produire cette SEI est perdu pour le cyclage, l'électrode doit contenir un large excès de lithium. De même le LiNO_3 , est consommé de manière continue et doit être introduit en « excès » dans l'électrolyte.

Notons aussi que le LiNO_3 a un potentiel de réduction (1,6 V vs Li^+/Li selon les études les plus récentes^[92]) assez proche de celui des polysulfures, ce qui implique de faire un choix quant aux bornes d'utilisation de la batterie : limiter la décharge à un potentiel relativement haut (1,9 V) au risque de se priver d'une partie de matière active réductible et donc de limiter la capacité ou utiliser une limite à 1,5 V vs Li^+/Li voire moins mais s'exposer à la consommation accélérée de l'additif.

Traditionnellement, la limite en potentiel utilisée est de 1,5 V bien que certaines études situent plutôt l'optimale à 1,7 V^[92].

Ajoutons que le nitrate de lithium souffre d'un autre inconvénient : il est peu soluble dans les solvants éthers (limite de solubilité $\sim 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$).

D'autres molécules ont été testées comme le LiDFOB (combiné avec LiTFSI ou LiPF_6 ^[38]) avec des résultats assez similaires en ce qui concerne l'effet sur l'électrode négative, mais avec une action supplémentaire de passivation de l'électrode positive occasionnant une dissolution moindre des polysulfures, ou l'acétate de cuivre^[93], qui permettrait d'obtenir une SEI plus homogène, après une étape de conditionnement de 25 cycles. La présence de produits soufrés est bien moins importante à la surface de l'électrode passivée par l'acétate de cuivre (Figure 29). Il faut noter que dans ce cas, l'acétate de cuivre a été testé en complément du LiNO_3 , et non en remplacement.

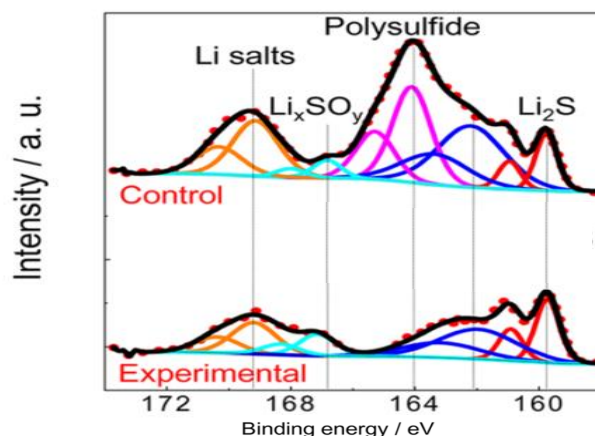


Figure 29 : La composition du film de passivation du lithium peut être étudié par XPS qui permet la caractérisation des espèces de surface : ici, le lithium protégé par action de l'acétate de cuivre (expérimental), voit sa surface préservée de l'action corrosive des PS^[93].

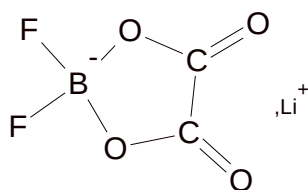


Figure 30 : Structure du difluor(oxalato)borate de lithium (LiDFOB).

Ces additifs souffrent cependant des mêmes contraintes que le nitrate de lithium, leur consommation concomitante à celle du lithium métal impose un large excès de l'un et de l'autre.

I.3.5.2. L'approche ex situ

Les conditions particulières qui s'attachent aux systèmes Li/S (solvant, compatibilité chimique avec d'éventuels polysulfures, conditions et potentiel de cyclage) limitent l'utilisation des additifs comme promoteurs de SEI *in situ*. Il existe des exemples de traitement du lithium avant assemblage pour s'affranchir de ces contraintes.

Song *et al*^[94] proposent de prétraiter le lithium avec un carbonate fluoré puis de confiner ce film de protection par un film polymère réticulé. L'électrode ainsi obtenue est utilisée en 'pile-bouton' avec un électrolyte Li/S classique (TEGDME et LiTFSI) et les résultats présentés attestent de l'efficacité de l'interface formée à la fois sur la réduction de la contribution de la navette redox (efficacité <90% à C/10 sans LiNO₃, pour une capacité de comprise entre 400 et 200 mAh.g⁻¹) et sur la morphologie de l'électrode après cyclage.

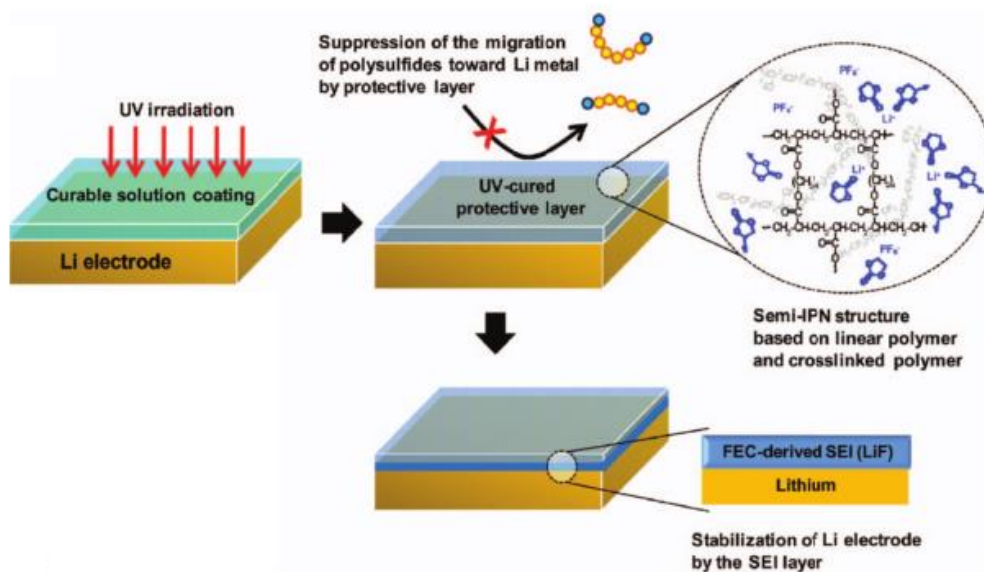


Figure 31 : Mise-en-place d'une couche de SEI à base de carbonates et de Fluorcarbonates stabilisée par un polymère réticulé (Song et al^[94]).

Citons également le travail de Demir-Cakan *et al*^[95] qui proposent une couche protectrice pour le lithium viable en milieu Li/S par un simple dépôt de soufre solide sur l'électrode.

Une protection créée *ex situ* doit être extrêmement performante, notamment pour homogénéiser le dépôt électrochimique du lithium, sous peine d'être détruite par des changements morphologiques non maîtrisés de la surface de l'électrode. L'état de surface du lithium de départ est donc très important pour obtenir le film la plus homogène et contrôlé possible.

En 2014, l'équipe de Cui^[96] a proposé une approche inversée, qui consiste à synthétiser en premier lieu la couche de protection puis de déposer le lithium dessous : des demi-sphères creuses de carbone, interconnectées, de taille nanométrique, sont disposées sur un collecteur de courant ; cette électrode subit ensuite un dépôt électrochimique de lithium qui s'effectue sous la couche de carbone, de façon dense et maîtrisée. Selon cette étude, cette électrode donne d'excellents résultats en cyclage (en cellule symétrique), même en présence de polysulfures : la couche de carbone conductrice apporte un support efficace pour la formation de la SEI *in situ* et celle-ci n'est pas détruite par les variations de morphologie du lithium.

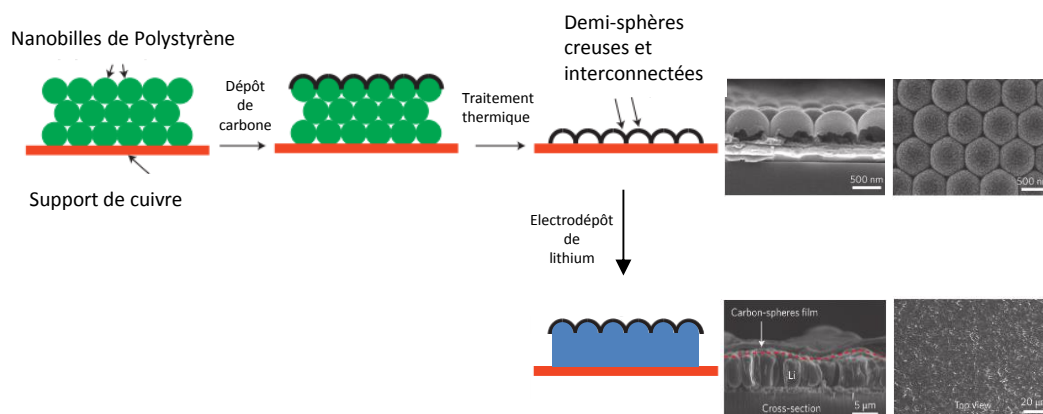


Figure 32 : Procédé proposé par Cui et al^[96] pour l'obtention d'une électrode de lithium métallique protégée par une structure de carbone nano structurée ; une telle électrode multicouche permettrait un cyclage régulé et la formation d'une SEI stable à long terme, même en présence de PS.

La principale limitation de cette approche réside dans sa faible applicabilité à grande échelle : la formation d'une protection ex situ nécessite une synthèse multi-étapes, parfois extrêmement complexe, et des conditions de mise en œuvre difficilement industrialisables.

I.3.6. Des architectures Alternatives

I.3.6.1. Des polysulfures en phase aqueuse

Plusieurs équipes ont proposé des systèmes intégrant des polysulfures en phase aqueuse : nous avons vu plus haut la proposition de l'équipe de Jean-Marie Tarascon^[97], impliquant une 'anolyte' de PS séparée de l'électrode positive de LiMn_2O_4 par une membrane de Nafion, mais il existe d'autres exemples comme celui que proposent Na Li et al^[98], qui utilisent une solution aqueuse de polysulfures en tant que réserve de matière active à l'électrode positive séparée de l'électrode négative de lithium baignant dans un électrolyte liquide organique par une céramique conductrice par les ions lithium. Ce système original permet de récupérer $\sim 700 \text{ mA.h.g}^{-1}$ sur les 1232 mA.h.g^{-1} possible pour ce système.

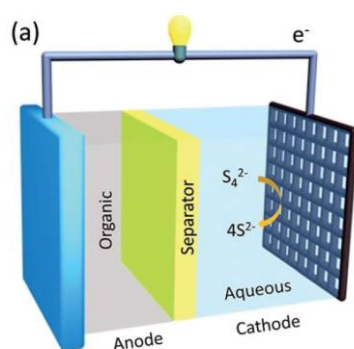


Figure 33 : Schéma de principe pour la cellule de Na Li et al^[98].

I.3.6.2. Des systèmes « tout-solide, tout inorganique »

Il existe quelques exemples d'accumulateurs basés sur le couple Lithium/Soufre qui fonctionnent avec un électrolyte inorganique ; il s'agit de système tout-solide, tout inorganique, qui présente l'avantage d'écarter les problèmes liés à la dissolution de la matière active.

Dans une telle batterie l'électrolyte est une céramique ou un verre conducteur pour les ions Li^+ , et l'électrode positive n'a pas besoin de liant polymère pour assurer sa cohésion mécanique (la batterie est auto supportée) mais nécessite en revanche un conducteur ionique, pour assurer la percolation des Li^+ jusqu'au cœur de l'électrode, ainsi qu'un conducteur électronique.

Référence	Electrode négative	Electrolyte	Electrode positive composite
[99]	Li	$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$	$\text{S+Cu+C+Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$
[100]	Li-Al	LISICON	S+C+LISICON
[101]	Li	$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$	$\text{Li}_2\text{S+C+Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$
[102]	Li-In	$\text{Li}_6\text{PS}_5 \text{ Br}$	$\text{S+C+Li}_6\text{PS}_5 \text{ Br}$

Tableau 3: Exemples de batterie tout solide inorganique.

Toutes ces configurations ont pour intérêt l'absence de phénomènes de navette redox et de dendrites, et certaines montrent des performances remarquables en cyclage (les résultats obtenus par Chen et Adams^[102] sont reproduits en Figure 34), cependant les faibles taux de matière active utilisés, l'importance de la polarisation, la complexité des méthodes de

synthèse, de mise en œuvre et la fragilité des systèmes tout solide, rendent difficile d'envisager de tels systèmes pour des cellules commerciales de fortes capacités.

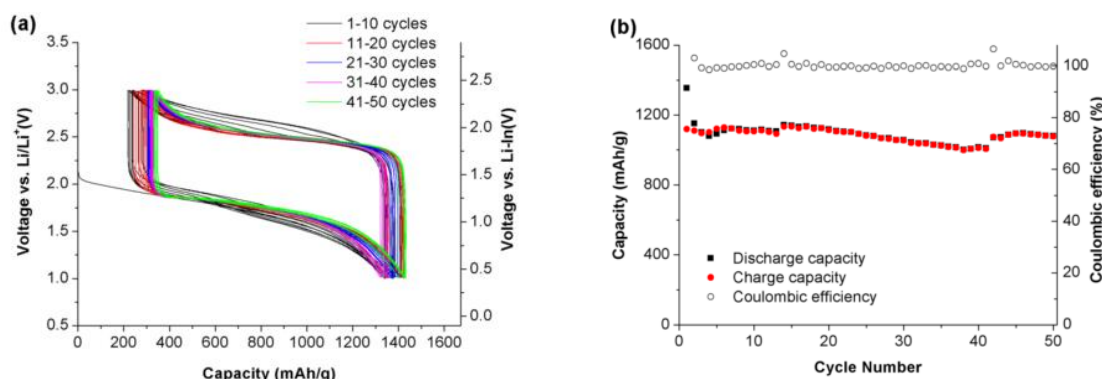


Figure 34 : Résultats obtenus par Chen et Adams^[102] avec une cellule tout solide.

I.4. Les objectifs de ce travail

Le premier objectif du projet PERSEPOLIS était d'augmenter l'efficacité du système Li/S, en agissant sur le processus de navette redox, avec des solutions simples qui ont un impact faible sur la conception de la cellule et permettent d'envisager une application industrielle. Nous étudierons la possibilité d'utiliser des additifs organiques pour la mise en place d'une protection de type SEI dans Chapitre n°2II et l'utilisation de polymères fonctionnels dans le Chapitre n°3.

Le deuxième objectif du projet est d'étudier en fonction de la densité de courant la formation et la croissance des dendrites en milieu polysulfures, et d'estimer dans quelle mesure l'optimisation de la SEI ou l'utilisation d'un séparateur polymère peut permettre de réduire l'action néfaste des dendrites de lithium ; ce sera l'objet du Chapitre n°4.

Les exigences du projet PERSEPOLIS (des solutions possiblement industrialisables et dans des conditions de température ambiante) ont déterminé le choix de la technologie étudiée ici. Les accumulateurs étudiés à la suite de ce chapitre seront des cellules volontairement peu complexes et constituées comme suit :

Les électrodes positives composites sont composés de soufre (-325 mesh, Alfa Aesar), de carbone (SuperP®, Timcal), et d'un liant PVdF (Solef ® 5130, Solvay) avec le rapport suivant : S/C/PVdF (80/10/10), le tout supporté par un collecteur de courant en aluminium. Elles ont été pour la plupart fournies par l'équipe de Céline Barchasz (CEA LITEN). Les détails de mise en forme sont donnés dans la partie expérimentale.

Les électrodes négatives sont composées d'un feuillard de lithium métallique d'une épaisseur de 50-70 μm .

L'électrolyte est, sauf mention contraire, composé du mélange de solvants TetraEtyleneGlycolDiMéthylEther (TEGDME) et dioxolane (Diox) en proportions 50/50 en volume dans lequel est dissous le sel LiTFSI à une concentration de 1 mol.l⁻¹; il sera noté :

TEGDME : Diox (1 : 1) + LiTFSI (1M)

Il sera notre **électrolyte de référence**, pour la suite de ce travail ; il est délibérément dépourvu de LiNO₃ pour mieux étudier le processus de navette redox, et a été choisi en s'inspirant du travail de Barchasz *et al*^[18], démontrant que ce mélange formait un compromis très satisfaisant pour les système Li/S.

Cet électrolyte de référence est contenu dans deux séparateurs superposés : un séparateur de type Celgard® (Celgard® 2400) au contact de l'électrode négative et un séparateur de type Viledon® au contact de l'électrode positive.

Ces éléments sont étudiés dans un réacteur pile bouton, sertis selon le protocole donné dans la partie expérimentale.

I.5. Références

- [1] SAFT, "FR 1456556 A-1," 1966.
- [2] D. Nole and V. Moss, "US 3532543 A," 1970.
- [3] J. S. Eow, **2002**, *Environ. Prog.*, vol. 21, no. 3, pp. 143–162.
- [4] B. E. Warren and J. T. Burwell, **1935**, *J. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 1, p. 6.
- [5] J. A. Dean, *HANDBOOK OF CHEMISTRY*, Fifteenth. 1999.
- [6] W. Giggenschbach, **1968**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 55, no. 1894, pp. 3189–3201.
- [7] W. Giggenschbach, **1971**, *Inorg. Chem.*, vol. 10, no. 6, pp. 1308–1311.
- [8] F. Seel, H.-J. Güttler, G. Simon, and A. Wieckowski, **1977**, *Pure Appl. Chem.*, vol. 49, no. 5, pp. 45–54.
- [9] J. Badoz-Lambling, R. Bonnaterre, G. Cauquis, M. Delamare, and G. Demange, **1974**, *Electrochem. Acta*, vol. 21, pp. 119–131.
- [10] X. Yu, H. Pan, Y. Zhou, P. Northrup, J. Xiao, S. Bak, M. Liu, K.-W. Nam, D. Qu, J. Liu, T. Wu, and X.-Q. Yang, **Aug. 2015**, *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 16.
- [11] Y. Li, H. Zhan, S. Liu, K. Huang, and Y. Zhou, **May 2010**, *J. Power Sources*, vol. 195, no. 9, pp. 2945–2949.
- [12] F. Gaillard and E. Levillain, **1995**, *J. Electroanalytical Chem.*, vol. 398, pp. 77–87.
- [13] Y. Lu, Q. He, and H. A. Gasteiger, **2014**, *J. Phys. Chem. C*, vol. 5741, no. 1.
- [14] J. Paris and V. Plichon, **1981**, *Electrochem. Acta*, vol. 26, no. 4, pp. 1823–1829.
- [15] Y. Lu, Q. He, and H. A. Gasteiger, **2014**, *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 1, pp. 5733–5741.
- [16] C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, and F. Alloin, **May 2012**, *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 9, pp. 3973–80.
- [17] K. H. Wujcik, T. a. Pascal, C. D. Pemmaraju, D. Devaux, W. C. Stolte, N. P. Balsara, and D. Prendergast, **Aug. 2015**, *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 16, p. n/a-n/a.
- [18] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, and F. Alloin, **Feb. 2013**, *Electrochim. Acta*, vol. 89, pp. 737–743.
- [19] E. S. Shin, K. Kim, S. H. Oh, and W. Il Cho, **Mar. 2013**, *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 49, no. 20, pp. 2004–6.
- [20] D. Chang, S. Lee, S. Kim, and H. Kim, **2002**, *J. Power Sources*, vol. 112, pp. 452–460.
- [21] R. D. Rauh, F. S. Shuker, J. M. Marston, and S. B. Brummer, **1977**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 39, no. September

- 1976, pp. 1761–1766.
- [22] D.-H. Han, B.-S. Kim, S.-J. Choi, Y. Jung, J. Kwak, and S.-M. Park, **2004**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 9, p. E283.
 - [23] M. U. M. Patel, R. Demir-Cakan, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, M. Gaberscek, and R. Dominko, **Jul. 2013**, *ChemSusChem*, vol. 6, no. 7, pp. 1177–81.
 - [24] B.-S. Kim and S. Park, **1993**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 1, pp. 115–122.
 - [25] J. Paris, **1981**, *Electrochem. Acta*, vol. 26, no. 4, pp. 1823–1829.
 - [26] S. Waluś, C. Barchasz, J.-F. Colin, J.-F. Martin, E. Elkaïm, J.-C. Leprêtre, and F. Alloin, **Sep. 2013**, *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 49, no. 72, pp. 7899–901.
 - [27] S. Waluś, C. Barchasz, R. Bouchet, J.-C. Leprêtre, J.-F. Colin, J.-F. Martin, E. Elkaïm, C. Baehtz, and F. Alloin, **May 2015**, *Adv. Energy Mater.*, p. n/a-n/a.
 - [28] N. a. Cañas, S. Wolf, N. Wagner, and K. A. Friedrich, **Mar. 2013**, *J. Power Sources*, vol. 226, pp. 313–319.
 - [29] M. Newville, **2004**.
 - [30] M. Cuisinier, P. Cabelguen, S. Evers, G. He, M. Kolbeck, A. Garsuch, T. Bolin, M. Balasubramanian, and L. F. Nazar, **2013**, *J. Phys. Chem. Letters*, vol. 4.
 - [31] M. Hagen, P. Schiffels, M. Hammer, S. Dorfler, J. Tubke, M. J. Hoffmann, H. Althues, and S. Kaskel, **May 2013**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 8, pp. A1205–A1214.
 - [32] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya, and H. D. Abruña, **2011**, *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 50, pp. 25132–25137.
 - [33] S. Zhang, K. Ueno, K. Dokko, and M. Watanabe, **Aug. 2015**, *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 16, p. n/a-n/a.
 - [34] M. Armand, M. Gauthier, and D. Muller, “nouveau matériau a conduction ionique constitué par un sel en solution dans un électrolyte liquide,” FR2606217 (A1)1988.
 - [35] A. Nishimoto, K. Agehara, N. Furuya, T. Watanabe, and M. Watanabe, **1999**, *Macromolecules*, vol. 32, pp. 1541–1548.
 - [36] G. H. Newman, R. W. Francis, L. H. Gaines, and B. M. L. Rao, **1980**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, no. 9, pp. 2025–2027.
 - [37] S. F. Lux, J. Chevalier, I. T. Lucas, and R. Kostecki, **Oct. 2013**, *ECS Electrochem. Lett.*, vol. 2, no. 12, pp. A121–A123.
 - [38] D. Zheng, X.-Q. Yang, and D. Qu, **Apr. 2016**, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 16, pp. 10360–6.
 - [39] J. J. Hu, G. K. Long, S. Liu, G. R. Li, and X. P. Gao, **Oct. 2014**, *Chem. Commun.*, vol. 50, no. 93, pp. 14647–14650.
 - [40] E. Peled and H. Straze, **1977**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 124, no. 7, pp. 1030–1035.
 - [41] S. Xiong, K. Xie, Y. Diao, and X. Hong, **Aug. 2013**, *J. Power Sources*, vol. 236, pp. 181–187.
 - [42] D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller, and P. Dan, **2000**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 4, p. 1274.
 - [43] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, and J. Zhang, **2014**, *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, pp. 513–537.
 - [44] Z. Wei Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P.-C. Hsu, and Y. Cui, **Jan. 2013**, *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1331.
 - [45] R. Elazari, G. Salitra, A. Garsuch, A. Panchenko, and D. Aurbach, **Dec. 2011**, *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 47, pp. 5641–4.
 - [46] Y. Yang, G. Zheng, and Y. Cui, **2013**, *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 5, p. 1552.
 - [47] S. Waluś, C. Barchasz, R. Bouchet, J. Martin, J. Leprêtre, and F. Alloin, **2015**, *Electrochem. Acta*, vol. 180, pp. 178–186.
 - [48] C. Barchasz, J. C. Leprêtre, F. Alloin, and S. Patoux, **2012**, *J. Power Sources*, vol. 199, pp. 322–330.
 - [49] Y. M. Lee, N.-S. Choi, J. H. Park, and J.-K. Park, **Jun. 2003**, *J. Power Sources*, vol. 119–121, pp. 964–972.
 - [50] Y.-S. Su and A. Manthiram, **Jan. 2012**, *Nat. Commun.*, vol. 3, p. 1166.
 - [51] G. Zhou, S. Pei, L. Li, D.-W. Wang, S. Wang, K. Huang, L.-C. Yin, F. Li, and H.-M. Cheng, **Jan. 2014**, *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 4, pp. 625–31, 664.
 - [52] A. Schneider, C. Weidmann, C. Suchomski, H. Sommer, J. Janek, and T. Brezesinski, **Mar. 2015**, *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 5, pp. 1674–1683.
 - [53] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K. T. Lee, T. Bein, and L. F. Nazar, **Apr. 2012**, *Angew. Chemie*, vol. 124, no. 15, pp. 3651–3655.
 - [54] K. Xi, B. Chen, H. Li, R. Xie, C. Gao, C. Zhang, R. V. Kumar, and J. Robertson, **Mar. 2015**, *Nano Energy*, vol. 12,

- pp. 538–546.
- [55] W. Chen, Z. Zhang, Q. Li, Y. Lai, and J. Li, **Feb. 2015**, *ChemElectroChem*, vol. 2, no. 2, pp. 246–252.
 - [56] X. Ji, S. Evers, R. Black, L. F. Nazar, and F. Linda, **Jan. 2011**, *Nat. Commun.*, vol. 2, no. may, pp. 1–7.
 - [57] S. Evers, T. Yim, and L. F. Nazar, **2012**, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, p. 19653–19658.
 - [58] Q. Pang, D. Kundu, M. Cuisinier, and L. F. Nazar, **Jan. 2014**, *Nat. Commun.*, vol. 5, no. May, p. 4759.
 - [59] G. Zheng, Q. Zhang, J. J. Cha, Y. Yang, W. Li, Z. W. Seh, and Y. Cui, **2013**, pp. 8–13.
 - [60] A. Vizintin, M. U. M. Patel, B. Genorio, and R. Dominko, **Jun. 2014**, *ChemElectroChem*, vol. 1, no. 6, pp. 1040–1045.
 - [61] L. Ji, M. Rao, H. Zheng, L. Zhang, O. Y. Li, W. Duan, J. Guo, E. J. Cairns, and Y. Zhang, **2011**, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, pp. 18522–18525.
 - [62] M. Gu, J. Lee, Y. Kim, J. S. Kim, B. Y. Jang, K. T. Lee, and B.-S. Kim, **Sep. 2014**, *RSC Adv.*, vol. 4, no. 87, pp. 46940–46946.
 - [63] I. Bauer, S. Thieme, J. Brückner, H. Althues, and S. Kaskel, **Apr. 2014**, *J. Power Sources*, vol. 251, pp. 417–422.
 - [64] S. Evers and L. F. Nazar, **Jan. 2012**, *Chem. Commun. (Camb.)*, vol. 48, no. 9, pp. 1233–5.
 - [65] L. Chen, Y. Liu, M. Ashuri, C. Liu, and L. L. Shaw, **2014**, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 42, pp. 18026–18032.
 - [66] J. Liu, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, and T. Osaka, **2014**, *Chem. Lett.*, vol. 43, no. 6, pp. 901–903.
 - [67] C. Nan, Z. Lin, H. G. Liao, M. K. Song, Y. D. Li, and E. J. Cairns, **2014**, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 12, pp. 4659–4663.
 - [68] R. Demir-cakan, M. Morcrette, F. Nouar, C. Davoisne, T. Devic, D. Gonbeau, R. Dominko, and C. Serre, **2011**, pp. 16154–16160.
 - [69] G. Zheng, Y. Yang, J. J. Cha, S. S. Hong, and Y. Cui, **2011**, *Nano Lett.*, vol. 11, pp. 4462–4467.
 - [70] B. Ding, C. Yuan, L. Shen, G. Xu, P. Nie, Q. Lai, and X. Zhang, **2013**, *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, pp. 1096–1101.
 - [71] C. Zhang, H. Bin Wu, C. Yuan, Z. Guo, and X. W. D. Lou, **Sep. 2012**, *Angew. Chemie*, vol. 124, no. 38, pp. 9730–9733.
 - [72] Z. Li, L. Yuan, Z. Yi, Y. Sun, Y. Liu, Y. Jiang, Y. Shen, Y. Xin, Z. Zhang, and Y. Huang, **May 2014**, *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, p. 1301473.
 - [73] S. Xin, L. Gu, N. Zhao, Y. Yin, L. Zhou, Y. Guo, and L. Wan, **2012**, pp. 2–5.
 - [74] S. Xin, L. Gu, N. Zhao, Y. Yin, L. Zhou, Y. Guo, and L. Wan, **2012**, pp. 2–5.
 - [75] S. J. Visco, C. C. Mailhe, L. C. De Jonghe, and M. B. Armand, **1989**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 136, no. 3, pp. 661–664.
 - [76] T. Sarukawa and N. Oyama, **2010**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 2, p. F23.
 - [77] A. Deronzier, T. Godet-Bar, J.-C. Lepretre, and J.-Y. Sanchez, “Rechargeable metal or metal-ion cell,” 2015.
 - [78] T. Sotomura, H. Uemachi, K. Takeyama, K. Naoi, and N. Oyama, **1992**, *Electrochem. Acta*, vol. 37, no. 10, pp. 1851–1854.
 - [79] X. Yu, J. Xie, J. Yang, H. Huang, K. Wang, and Z. Wen, **Nov. 2004**, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 573, no. 1, pp. 121–128.
 - [80] J. Fanous, M. Wegner, J. Grimming, A. Andresen, and M. R. Buchmeiser, **2011**, *Chem. Mater.*, vol. 23, pp. 5024–5028.
 - [81] J. Li, H. Zhan, L. Zhou, S. Deng, Z. Li, and Y. Zhou, **Jun. 2004**, *Electrochem. commun.*, vol. 6, no. 6, pp. 515–519.
 - [82] L. Suo, Y.-S. Hu, H. Li, M. Armand, and L. Chen, **2013**, *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1481.
 - [83] J. Wang, S. Y. Chew, Z. W. Zhao, S. Ashraf, D. Wexler, J. Chen, S. H. Ng, S. L. Chou, and H. K. Liu, **2007**, *Carbon N. Y.*, vol. 46, no. 2, pp. 2–8.
 - [84] T. Osaka, T. Homma, T. Momma, and H. Yarimizu, **1997**, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 421, pp. 153–156.
 - [85] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.-M. Tarascon, R. Bouchet, and S. Lascaud, **Jul. 2006**, *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 25, pp. 5334–5340.
 - [86] X. Liang, Z. Wen, Y. Liu, H. Zhang, L. Huang, and J. Jin, **Apr. 2011**, *J. Power Sources*, vol. 196, no. 7, pp. 3655–3658.
 - [87] A. N. Dey and B. P. Sullivan, **1970**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 117, no. 2, pp. 222–224.
 - [88] R. D. Rauh and S. B. Brummer, **1976**, *Electrochem. Acta*, vol. 22, no. 75, pp. 75–83.
 - [89] E. Peled, **1979**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 1, pp. 2047–2051.

- [90] S. S. Zhang and J. A. Read, **2012**, *J. Power Sources*, vol. 200, pp. 77–82.
- [91] W. Li, H. Yao, K. Yan, G. Zheng, Z. Liang, Y.-M. Chiang, and Y. Cui, **Jan. 2015**, *Nat. Commun.*, vol. 6, no. May, p. 7436.
- [92] A. Rosenman, R. Elazari, G. Salitra, E. Markevich, D. Aurbach, and A. Garsuch, **Jan. 2015**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 3, pp. A470–A473.
- [93] C. Zu and A. Manthiram, **2014**, *J. Phys. Chem. Lett.*
- [94] J.-H. Song, J.-T. Yeon, J.-Y. Jang, J.-G. Han, S.-M. Lee, and N.-S. Choi, **Apr. 2013**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, pp. A873–A881.
- [95] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, A. Guéguen, R. Dedryvère, and J.-M. Tarascon, **2013**, *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 1, p. 176.
- [96] G. Zheng, S. W. Lee, Z. Liang, H.-W. Lee, K. Yan, H. Yao, H. Wang, W. Li, S. Chu, and Y. Cui, **Jul. 2014**, *Nat. Nanotechnol.*, vol. 9, no. July.
- [97] R. Demir-Cakan, M. Morcrette, and J.-M. Tarascon, **2015**, *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 6, pp. 2869–2875.
- [98] N. Li, Z. Weng, Y. Wang, F. Li, H. Cheng, and H. Zhou, **2014**, *energ*, vol. 7, pp. 3307–3312.
- [99] A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, **Aug. 2003**, *Electrochem. commun.*, vol. 5, no. 8, pp. 701–705.
- [100] T. Kobayashi, Y. Imade, D. Shishihara, K. Homma, M. Nagao, R. Watanabe, T. Yokoi, A. Yamada, R. Kanno, and T. Tatsumi, **Aug. 2008**, *J. Power Sources*, vol. 182, no. 2, pp. 621–625.
- [101] M. Nagao, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, **2012**, *J. Mater. Chem. A*, vol. 22, no. 19, p. 10015.
- [102] M. Chen and S. Adams, **Oct. 2014**, *J. Solid State Electrochem.*, vol. 19, no. 3, pp. 697–702.

II. Vers une nouvelle classe d'additif

Nous avons vu dans le chapitre bibliographique que la protection de l'électrode de lithium métallique pouvait s'envisager grâce à la mise en place d'une interphase protectrice plus efficace et plus contrôlée que les couches de passivation naturellement formées *in situ*, au contact de l'électrolyte. L'additif le plus utilisé à cette fin, le nitrate de Lithium n'est pas exempt de limite. Dans ce chapitre nous avons évalué différentes espèces et fonctions chimiques pouvant être des alternatives à l'additif LiNO_3 .

II.1. Des fonctions d'intérêts

Nous allons, dans ce chapitre, étudier l'utilisation de plusieurs espèces chimiques en tant que précurseur d'une couche de protection pour l'électrode de lithium métallique. Nous avons volontairement choisi des espèces organiques car elles sont relativement facilement modifiables et leurs propriétés (réactivité, solubilité ...) sont adaptables. La littérature recense plusieurs exemples d'espèces organiques pouvant former une couche de protection sur une électrode dans des conditions données. Nous verrons que certaines de ces interphases protectives se forment par polymérisation et non par simple dégradation et formation de composés insolubles au contact de l'électrode.

II.1.1. *Discriminer les fonctions*

Lors d'une expérience de voltampérométrie cyclique (CV), le potentiel de l'électrode de travail au contact du milieu étudié est contrôlé (entre l'électrode de travail et l'électrode de référence), tandis que le courant est mesuré entre la contre électrode et cette même électrode. Une augmentation de courant à un potentiel donné est le signe qu'une réaction électrochimique a lieu à la surface de cette électrode et à ce potentiel, témoignant ainsi de la présence d'espèces oxydables ou réductibles. Nous utiliserons la CV pour estimer la capacité des additifs étudiées à réagir de façon irréversible sur une électrode en milieu à base d'éthers

et la capacité du film éventuellement formé à rendre l'électrode bloquante vis-à-vis de la diffusion des polysulfures.

II.1.1.1. Expérience de référence

La CV, présentée en

Figure 35 a été réalisée avec une électrode de carbone vitreux dans une solution de polysulfures de lithium en milieu TEGDME. Lors du balayage cathodique, deux pics et un pré pic correspondant à la réduction des différentes espèces soufrées sont observables. Ils concordent avec les deux plateaux et la transition observée lors de la décharge de l'accumulateur en mode galvanostatique (Figure 36).

Si l'électrode de travail est modifiée par le dépôt d'un film passivant, l'allure de cette courbe sera fortement modifiée. Dans le meilleur des cas les pics de courant correspondant à la réduction des espèces soufrées diminueront ou disparaîtront.

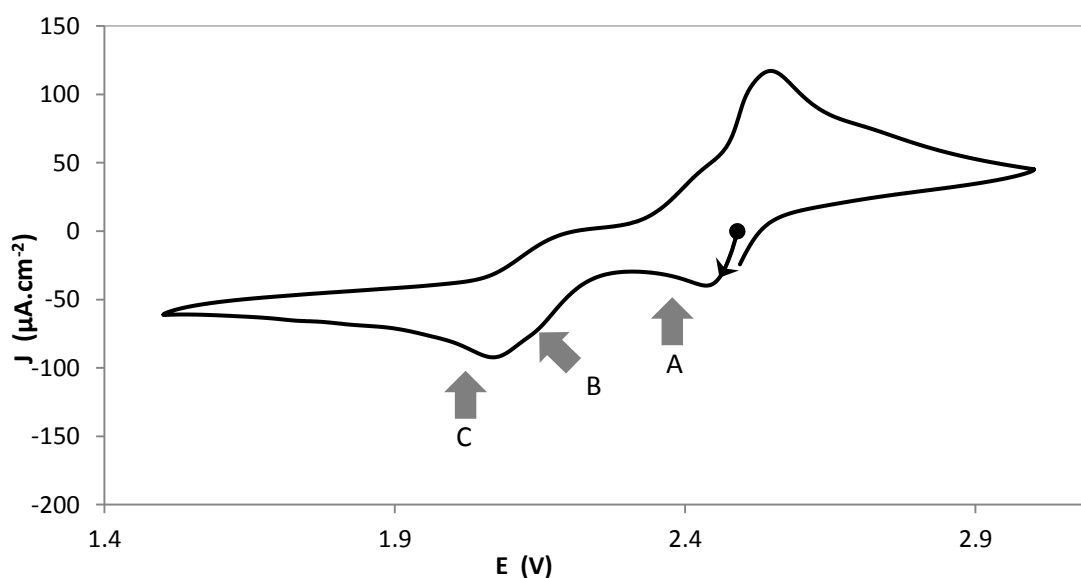


Figure 35 : CV sur carbone vitreux (3 mm de diamètre),; balayage 5 mV.s^{-1} ; Le milieu étudié est une solution d'équivalent Li_2S_8 de à environs 10^{-3} mol/L dans TEGDME + LiTFSI 1M ; les pics A et C et le pré-pic B correspondent aux plateaux et à la transition observés dans les accumulateurs Li/S en mode galvanostatique.

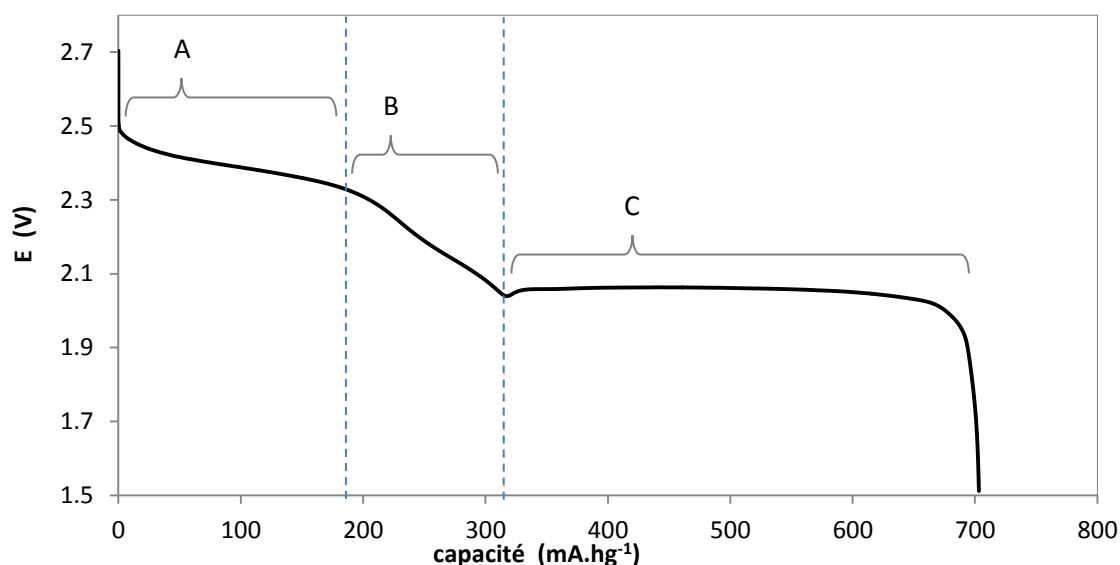


Figure 36 : Courbe de décharge en mode galvanostatique en régime C/100 d'un accumulateur Li/S.

II.1.2. Les fonctions isocyanates

Les dérivés isocyanates ont été proposés par plusieurs équipes en tant qu'additifs précurseurs de SEI pour différentes électrodes négatives^{[1][2]}. Le mécanisme suspecté d'être à l'origine de la protection est une polymérisation radicalaire initiée par la réduction de la fonction isocyanate (Figure 37).

Les fonctions isocyanate ont malheureusement dû être écartées de notre étude car trop réactives vis-à-vis des mélanges de polysulfures. En effet, une précipitation d'espèces soufrées et de soufre est observée dès l'addition d'un isocyanate dans un mélange de polysulfures. Il n'est donc pas envisageable de les utiliser en tant qu'additif dans une cellule Li/S.

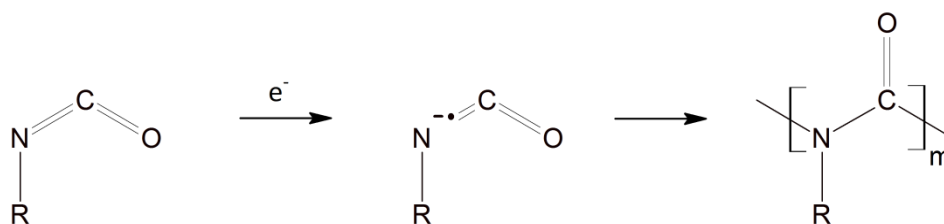


Figure 37 : Mécanisme de polymérisation proposée^[1] pour expliquer la formation d'une couche protectrice suite à la réduction d'un isocyanate.

II.1.3. Les carbonates fluorés

Les carbonates, et à plus forte raison les carbonates fluorés sont largement utilisés depuis quelques années en tant qu'additifs, voire co-solvants, pour augmenter la qualité de la SEI des batteries Li-ion ou Na-ion^[3]. Song *et al*^[4] ont d'ailleurs proposé de protéger l'électrode de lithium métal par la réduction de carbonates fluorés pour la technologie Li-S, mais de manière *ex situ* (dans ce cas précis, le film passif ainsi formé sur le lithium a été protégé de la solution via une membrane polymère). Nous avons donc évalué la pertinence du carbonate de monofluoroéthylène (F1-EC) comme additif. Comme pour les isocyanates, l'ajout d'une faible quantité de carbonate fluoré induit la précipitation instantanée des PS empêchant d'envisager les carbonates fluorés comme additif.

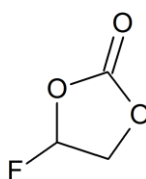


Figure 38 : Structure du F1-EC.

Il est possible d'observer cette dégradation en spectrométrie infrarouge : la Figure 39 compare les spectres obtenus pour un électrolyte de référence additionné de 10% de F1-EC, en présence ou non de polysulfures. On observe l'apparition de deux bandes d'absorption supplémentaires lorsque le carbonate est mis au contact des PS, à 1640 cm^{-1} (raie fine, intensité faible) et 3250 cm^{-1} (raie large, intensité moyenne). Cette dernière caractérise la présence de fonction OH pouvant indiquer une ouverture du cycle carbonate. La bande à 1640 cm^{-1} n'est pas formellement identifiée mais elle a cependant déjà été observée par Barchasz *et al*^[5] lors de l'analyse d'un carbonate *non fluoré* (le carbonate de propylène, PC) après cyclage (le simple contact avec une solution de polysulfures n'occasionnant pas de dégradation observable). Ces similitudes semblent suggérer que le PC et le F1-EC, se dégradent de façon similaire en présence de polysulfures, avec une réactivité accrue pour le F1-EC.

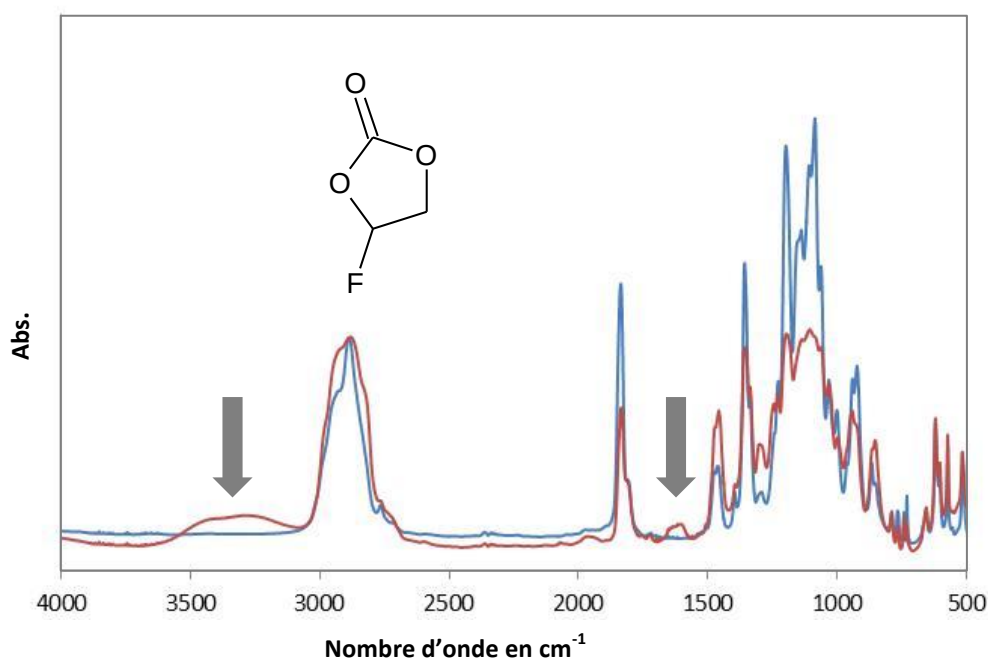


Figure 39 : Comparaison des spectres IR d'une solution de Diox-TEGDME (1 :1) + LiTFSI 1M, contenant F1-EC (spectre bleu) et F1-EC + Li₂S₈ 0,5 M (spectre rouge) ; les bandes d'intérêts, déjà rencontrées par Barchasz *et al*^[5] sont signalées par les flèches.

II.1.4. Anhydride succinique

L'anhydride succinique (AS) a été utilisé comme additif de formation de SEI protectrice à plusieurs reprises que ce soit sur une électrode positive^[6] (LiNi_{0,4}Mn_{1,6}O₄) ou pour une électrode négative^[7] (en l'occurrence en silicium). Dans les deux cas, l'additif AS se dégrade à la surface de l'électrode et forme une SEI contenant une proportion importante de Li₂CO₃. Cette couche protectrice limite la décomposition du sel LiPF₆, et augmente l'efficacité coulombique des cellules considérées.

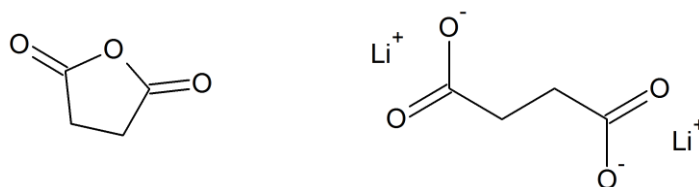


Figure 40 : Structure de l'anhydride succinique et son dérivé lithié.

Les études par voltampérométrie cyclique ont été menées sur une électrode de carbone vitreux. Cette étude nous a permis de mettre en évidence la protection ou non de l'électrode suite à un balayage cathodique en milieu TEGDME/Diox + LiTFSI 1M en présence ou non de polysulfures.

La réduction de l'anhydride succinique a été menée lors d'un balayage cathodique jusqu'au potentiel de 0 V vs Li^+/Li (Figure 41) dans l'électrolyte sans PS.

L'AS se réduit de façon irréversible à partir de 1 V vs Li^+/Li , le pic de réduction est observable uniquement lors du premier cycle. Ce résultat est cohérent avec la formation d'un film de passivation insoluble formé à la surface de l'électrode par réduction de l'AS lors du premier cycle.

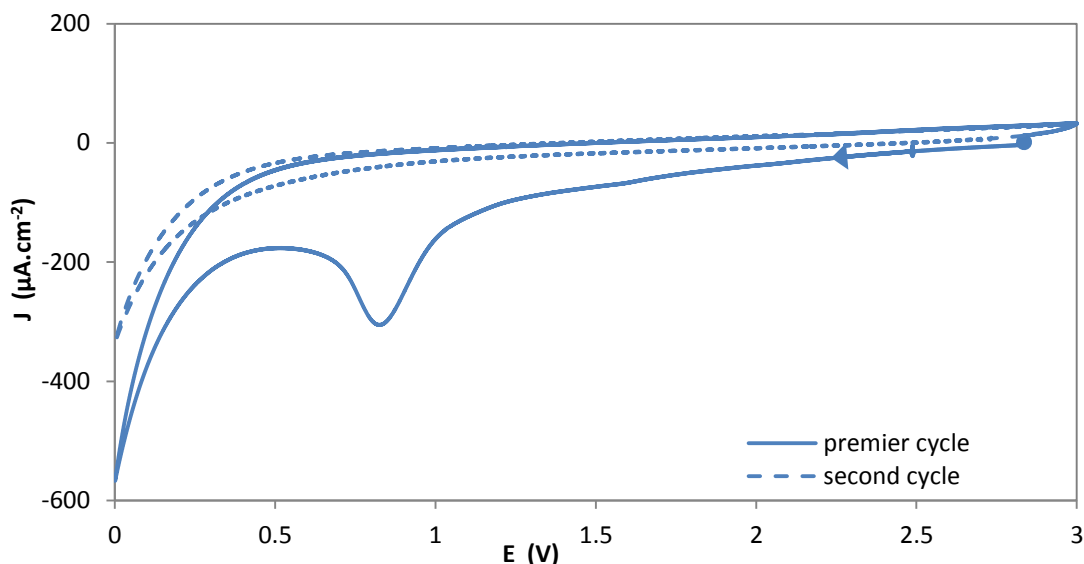


Figure 41 : CV sur électrode de travail de carbone vitreux (3 mm de diamètre), balayage $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ en milieu diox : TEGDME (1 : 1 en volume) + LiTFSI 1M + 0.01 M d'anhydride succinique.

Pour passiver de manière efficace l'électrode, une chronoampérométrie est effectuée en fixant le potentiel à 0,85 V vs Li^+/Li (correspondant au potentiel du pic de réduction) pendant vingt minutes sur une surface de carbone vitreux fraîchement polie. La quantité de coulomb associée à cette réduction est de $32 \text{ mC}\cdot\text{cm}^{-2}$. L'électrode ainsi traitée est rincée puis utilisée telle quelle dans une expérience de CV en milieux polysulfures (Figure 42). L'absence de réponse électrochimique de réduction des polysulfures prouve que l'électrode "traitée" par électrolyse est bloquante vis-à-vis de la diffusion des PS. L'anhydride succinique semble donc pouvoir être utilisé comme additif pour protéger une électrode, de la réactivité des PS.

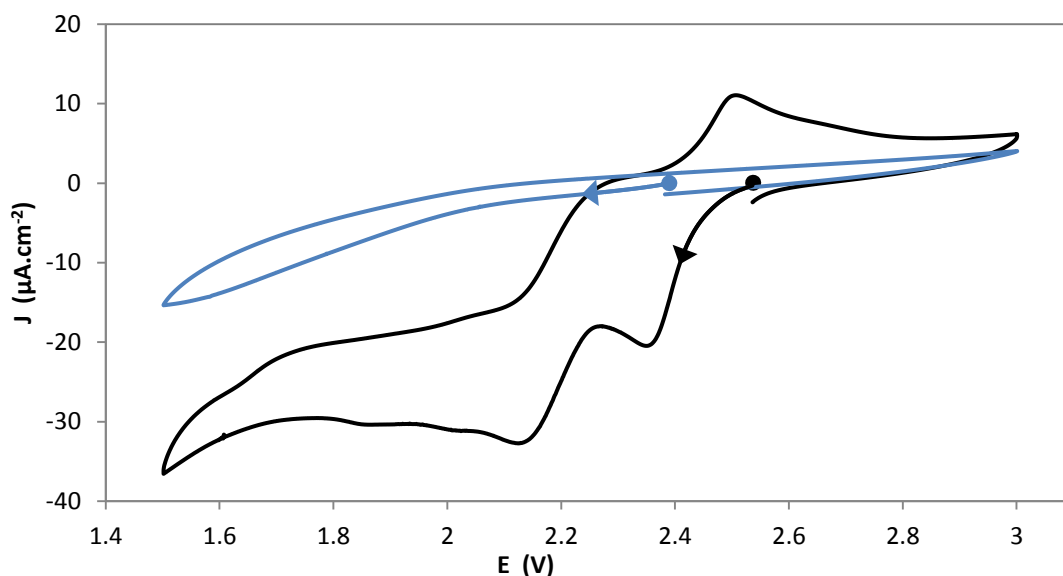


Figure 42: CV obtenue sur carbone vitreux (3 mm de diamètre); balayage 5 mV.s^{-1} , L'électrolyte est une solution de polysulfures (Li_2S_8) 10^{-3} M dans un mélange diox : TEGDME (1 : 1 en volume) + LiTFSI 1M. La courbe en trait plein est la CV de référence obtenue avec une électrode non protégée, la courbe en pointillé est obtenue avec l'électrode traitée par réduction de l'anhydride succinique.

Malheureusement, une expérience similaire menée en présence de PS, montre la réactivité de l'anhydride succinique avec les PS du milieu, empêchant la formation d'un film passif. Afin de diminuer la réactivité de l'AS, nous avons utilisé le succinate dilithié. Ce sel est obtenu par hydrolyse de l'AS, puis neutralisation des deux acidités par LiOH avec un suivi pH-métrique, lyophilisation, et lavage. Le sel ainsi formé ne montre aucune réactivité avec les PS mais aucune signature en réduction de ce sel n'est observée par CV. Nous avons tout de même effectué une électrolyse réalisée dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l'anhydride succinique. Aucun phénomène de passivation efficace n'a été observé sur l'électrode de carbone vitreux. En effet la réponse des PS sur une électrode de carbone polie ou après électrolyse du succinate de lithium est identique (Figure 43).

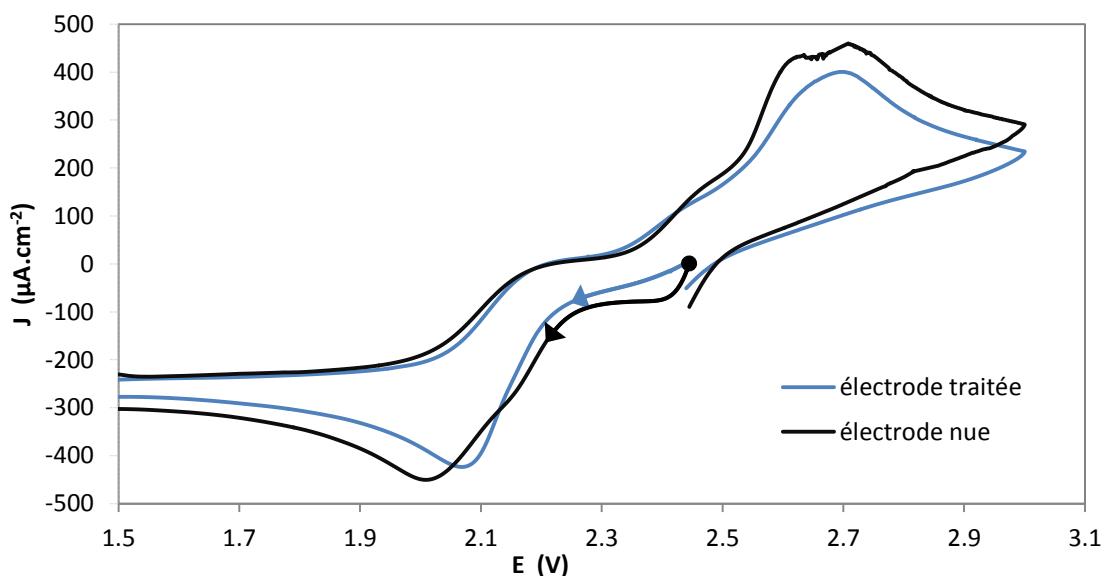


Figure 43 : CV sur carbone vitreux (3 mm de diamètre), balayage 5 mV.s⁻¹. L'électrolyte est une solution de polysulfure (Li₂S₆) 10⁻³ M dans un mélange diox : TEGDME (1 : 1 en volume) + LiTFSI 1M. La courbe en trait plein est la CV obtenue avec une électrode non modifiée, la courbe pointillée est obtenue avec l'électrode traitée par électrolyse du succinate de lithium.

II.1.5. Les fonctions biphényles

II.1.5.1. Utilisation de l'éthylphosphate-bis(biphényle)

Différents dérivés de phosphate de biphényle ont été proposés en 2013^[8] comme additif pertinent pour protéger les électrodes positives à haut potentiel. Comme le biphényle^{[9][10]} qui électropolymérise, le mécanisme de formation proposé par les auteurs^[8] pour la formation d'un dépôt protecteur est une polymérisation des fonctions biphényles, suite à une réaction d'oxydation. Ce mécanisme propose la formation d'un film polymère réticulé, donc insoluble et stable.

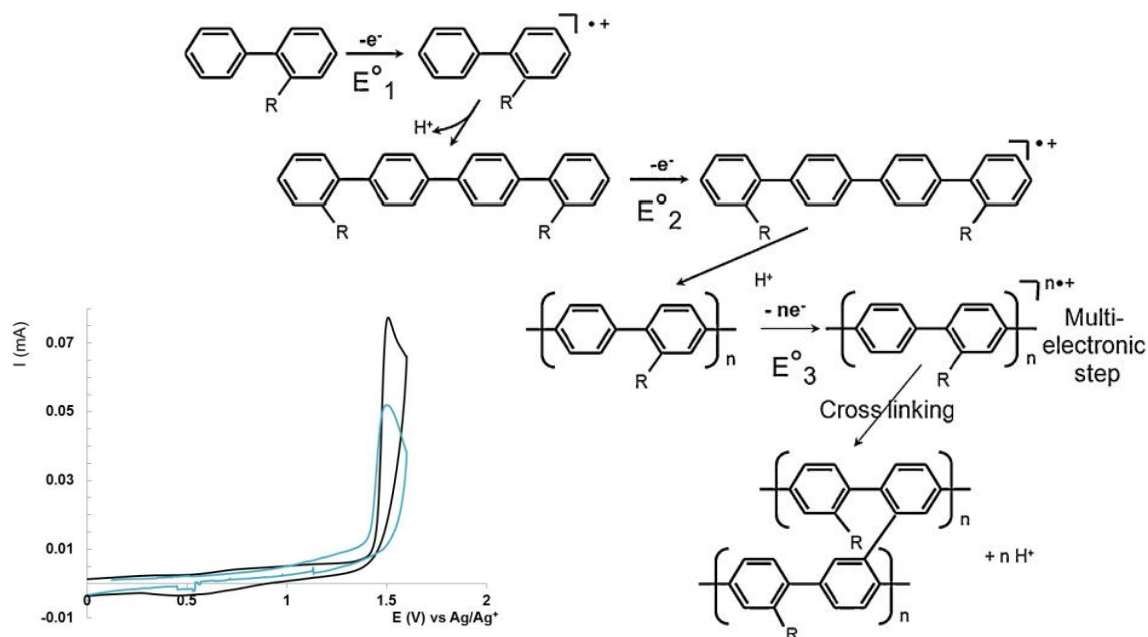


Figure 44 : Mécanisme proposé par F. Alloin et al.^[8] pour la formation d'un film protecteur à partir des fonctions biphényles par oxydation. En encadré, voltamétrie cyclique du 4-éthylphosphate-bis(biphényl), courbe bleu et du biphényl, courbe noire ($C = 3,10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$) en milieu $\text{CH}_3\text{CN} + 1 \text{ M TEABF}_4$; Vitesse de balayage 5 mV s^{-1} avec une électrode de travail en platine.

Le biphényl ne peut être utilisé comme additif, car le film polymère formé par électropolymérisation est conducteur électronique, du fait de son caractère conjugué. En effet, cette conduction électronique ne permet pas d'obtenir un film passif bloquant le transfert électronique. L'incorporation d'une fonction phosphate permet de bloquer la conjugaison, permettant ainsi d'obtenir un film isolant. Pour notre étude nous avons utilisé le bis (4-biphényl) ethylphosphate 4-éthylphosphate-bis(biphényl), (4EPbisBP), (qui s'oxyde à partir $4,9 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$), avec des courants d'oxydation équivalents à ceux obtenus avec le biphényl^[8].

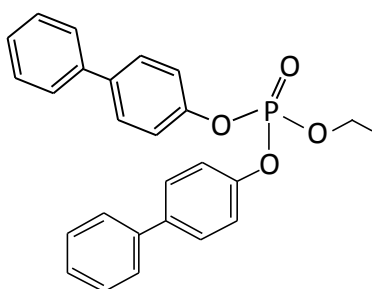


Figure 45 : Structure du bis (4-biphényl) ethylphosphate 4-éthylphosphate-bis(biphényl).

Nous avons dans un premier temps vérifié que le bis (4-biphényl) ethylphosphate était inerte en milieu PS. Après addition du 4EPbisBP dans l'électrolyte Li_2S_8 0,5M dans TEGDME / Diox (1/1 en vol) + 1M LITFSI, aucune précipitation n'est observée, et l'étude IR ne montre aucune modification des fonctions biphenyl et phosphate et pas d'apparition de nouvelles signatures (Figure 46).

L'action du 4EPbisBP comme additif a alors été évaluée, la modification de l'électrode a été dans un premier obtenue par oxydation du 4EPbisBP. En effet, les études menées dans la littérature montrent clairement la formation d'un film passif.

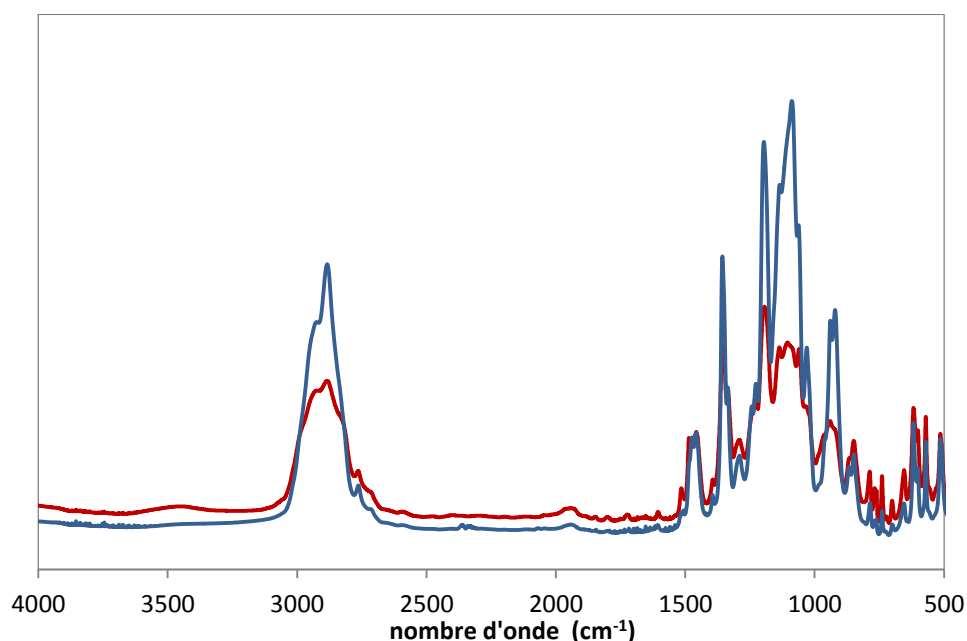


Figure 46 : Comparaison des spectres IR d'une solution de Diox-TEGDME (1 :1) + LiTFSI 1M, contenant 4EPbisBP (spectre bleu) et 4EPbisBP + Li₂S₈ 0,5 M (spectre rouge) ; les bandes caractéristiques du composé organophosphate (signalées par les flèches) ne sont pas modifiées.

L'oxydation du dérivé biphenyl a été menée par chronoampérométrie à 4,8V vs Li⁺/Li dans l'électrolyte LP30^d additionné de $2,7 \cdot 10^{-3}$ M (soit environ 1%_{masique}) de 4EPbisBP. Cette étude a été réalisée en milieu carbonate du fait de l'oxydation des fonctions éther dès 4 V vs Li⁺/Li. L'électrode ainsi traitée est rincée, une CV est alors réalisée en milieu polysulfures (Figure 47). La protection de l'électrode créée *ex situ* permet de limiter très fortement la réduction des polysulfures de lithium. Le courant de réduction associé à la réduction des polysulfures croît cependant légèrement au cours des trois premiers cycles indiquant une évolution de la couche protectrice (par exemple, un gonflement) mais il se stabilise et un blocage efficace de la réduction des espèces soufrées est observé sur plus de 10 cycles.

^d Le LP30 est une solution commerciale de LiPF₆ (1 M) dans EC/DMC=50/50 (v/v)

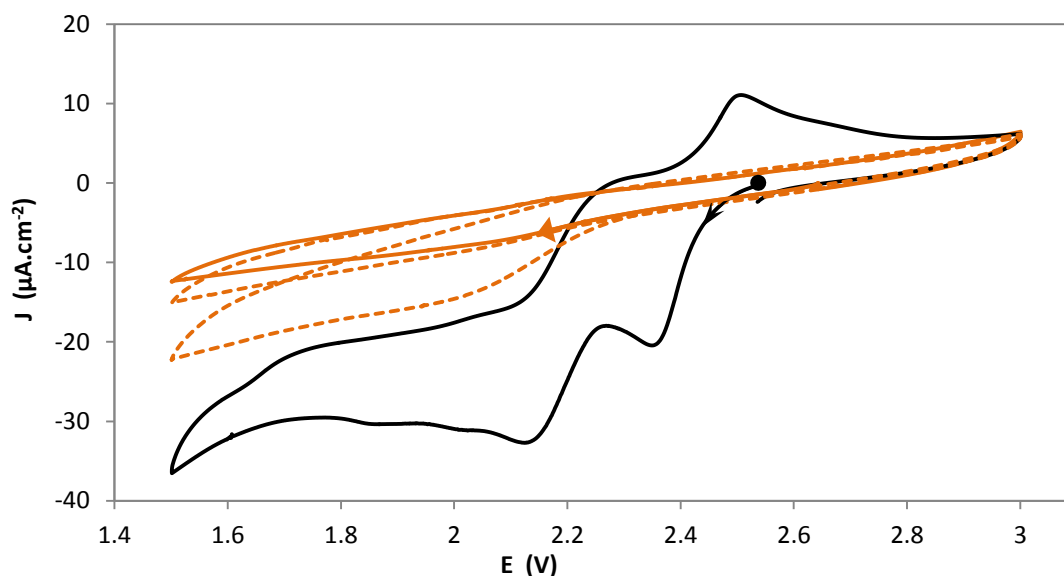


Figure 47 : CV obtenue sur carbone vitreux (3 mm de diamètre),; balayage 5 mV.s^{-1} . L'électrolyte est une solution de polysulfure (Li_2S_8) 10^{-3} M dans un mélange Diox : TEGDME (1 : 1 en volume) + LiTFSI 1M. La courbe noire est la CV de référence obtenue avec une électrode non modifiée, la courbe rouge obtenue avec l'électrode traitée par oxydation du dérivé biphényl.

Il est évident qu'une protection créée par polymérisation oxydative ne peut pas se transposer directement à un système Li/S pour lequel c'est la réduction spontanée de l'additif à la surface du lithium métallique qui doit induire la formation d'une SEI adaptée. Nous avons de ce fait évalué la formation d'un film passif, en utilisant toujours le 4EPbisBP mais cette fois en réduction. La réduction irréversible du 4EPbisBP est observée dès 0,8 V vs Li^+/Li lors du premier cycle (Figure 48). L'irréversibilité du processus électrochimique s'explique sans doute par la présence d'une réaction chimique couplée. Aucun courant de réduction n'est observé lors du second cycle indiquant une passivation de l'électrode. De manière similaire au protocole utilisé pour l'anhydride, une chronoampérométrie a été menée à 0,36 V vs Li^+/Li (correspondant au sommet du pic de réduction) pendant 20 min.

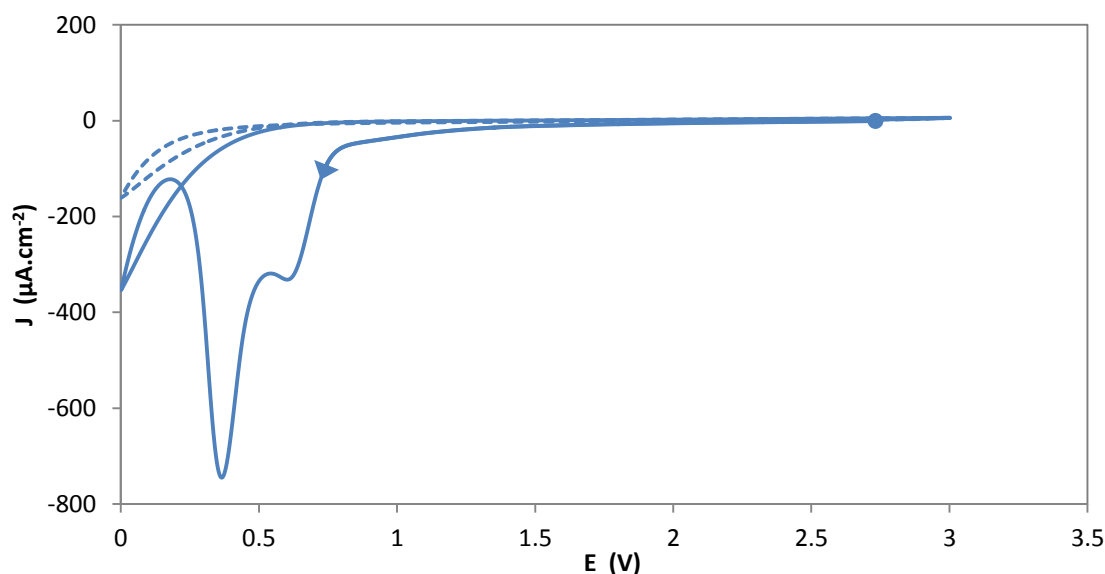


Figure 48 : CV obtenue sur carbone vitreux (3 mm de diamètre), balayage 10 mV/s L'électrolyte est une solution diox : TEGDME (1 : 1 en volume) + LiTFSI 1M + $2,7 \cdot 10^{-3}$ M 4EPbisBP.

L'électrode ainsi modifiée a été rincée et transférée dans l'électrolyte Diox/TEGDME (1/1) LiTFSI 1M+ Li_2S_8 10^{-3} M, la CV obtenue est présentée sur la figure 11. Lors du premier cycle, aucune signature de la réduction des PS n'est observée, par contre dès le deuxième cycle avec un courant qui augmente avec le nombre de cycles, la réduction à partir de 2 V vs Li^+/Li des PS et leur oxydation à partir de 2,5 V sont très nettement observables. Ainsi même si un film de passivation peut être formé par réduction, celui si n'est pas stable dans notre milieu et très rapidement il devient perméable aux PS.

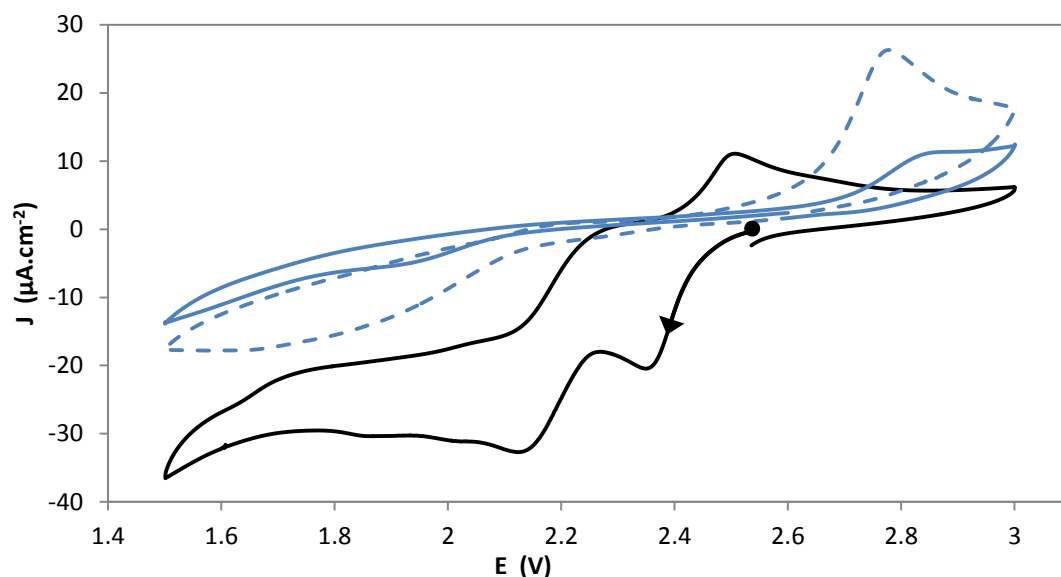


Figure 49 : CV sur carbone vitreux (3 mm de diamètre); balayage 5 mV/s L'électrolyte est une solution de polysulfure (Li_2S_8) 10^{-3} M dans un mélange diox : TEGDME (1 : 1 en volume) + LiTFSI 1M. La courbe noire est la CV obtenue avec une électrode non modifiée, et la courbe bleue est obtenue avec l'électrode traitée par électrolyse du 4EPbisBP.

La possibilité de former un film de passivation directement dans un électrolyte contenant des PS a également été évaluée. La réduction du 4EPbisBP en milieu Diox : TEGDME (1 :1 vol) 1 M de LiTFSI + 10^{-3} M Li_2S_8 est observée à un potentiel moins réducteur, dès 1,3 V vs Li^+/Li que dans l'étude précédente (dans la solution sans PS). La réaction de réduction est toujours irréversible, par contre l'intensité du pic de réduction du 4EPbisBP ne diminue pas avec le nombre de cycle. De plus, la signature redox des PS est clairement observée entre 2 V et 3 V vs Li^+/Li sans évolution de la réponse avec le nombre de cycles (Figure 50).

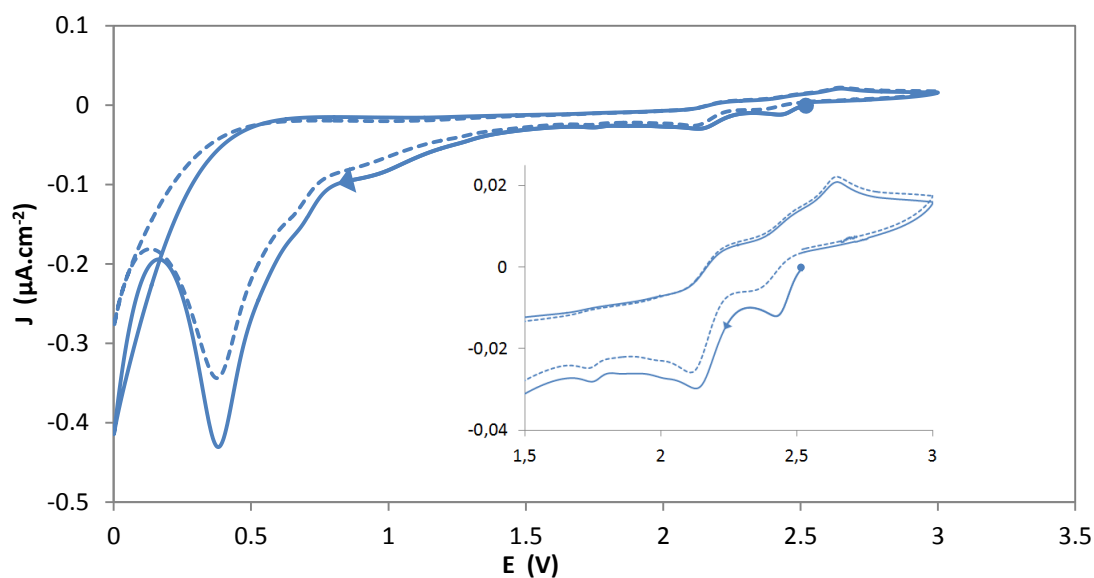


Figure 50 : CV sur carbone vitreux (3 mm de diamètre),; balayage $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ d'une solution de polysulfure (Li_2S_8) 10^{-3} M dans un mélange diox : TEGDME (1 : 1 en volume) + LiTFSI 1M + 10^{-3} M 4EPbisBP.

La présence de PS n'empêche pas la réduction du 4EPbisBP et aucune réactivité entre les PS et le 4EPbisBP n'est observée, mais la présence de PS modifie le mécanisme de réduction, et le produit formé semble être soluble dans l'électrolyte, car aucune passivation de l'électrode n'est obtenue. Il est probable que les intermédiaires de réaction, sans doute radicalaires, soient instables vis-à-vis des espèces soufrées (couplage, transfert de radicaux...), et ne permettent pas la formation d'un polymère insoluble à la surface de l'électrode.

II.1.5.2. Utilisation du poly(4-vinylbiphényl)

La fonction biphényl semblant être intéressante dans le cadre de notre étude, nous avons évalué d'autres composés pouvant être réduits et présentant cette fonction biphényl. Nous avons sélectionné le poly(4-vinylbiphényl) P(4VBP). L'avantage de ce composé est d'être un polymère, ainsi la réduction des fonctions biphényl pourra facilement induire la formation d'un polymère réticulé, donc insoluble, à la surface de l'électrode. De plus, le caractère polymérique de la couche de passivation devrait lui conférer des propriétés filmogènes, pouvant s'accommoder des évolutions morphologiques de la surface du lithium lors du cyclage de celui-ci.

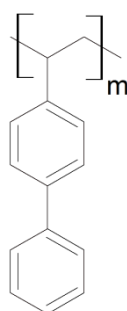


Figure 51: Structure du poly(4-vinylbiphényl).

La solubilité du P(4VBP), est très bonne dans les solvants éthers (de l'ordre de quelques mg.mL^{-1}) mais devient très faible en présence du sel de lithium. Les expériences de formation du film ont ainsi dû être menées dans un électrolyte moins concentré en sel ; Diox : TEGDME (1 :1 vol) + 0,5 M de LiTFSI + 0.5 %_m P(4VBP). En nous appuyant sur les mesures précédentes, la chronoampérométrie de la solution a été menée à 0.2 V vs Li/Li⁺ pendant 20 min. La quantité de coulomb associée est de 6 mC, ce qui est plus faible que ce qui est obtenu pour les autres additifs. Plusieurs raisons peuvent être avancées, la faible solubilité du P(4VBP) et le caractère polymérique de cet additif qui peut sans doute permettre un blocage de l'électrode plus efficace. Après rinçage de l'électrode modifiée et transfert dans une solution de PS, la passivation de l'électrode par réduction du P(4VBP) a pu clairement être mise en évidence (Figure 52). Le film passif bloque de manière très efficace la diffusion des PS, en effet aucun signal redox des PS n'est observé. Le film formé sur l'électrode présente également une bonne stabilité, car aucune évolution n'est observée au cours des premiers cycles.

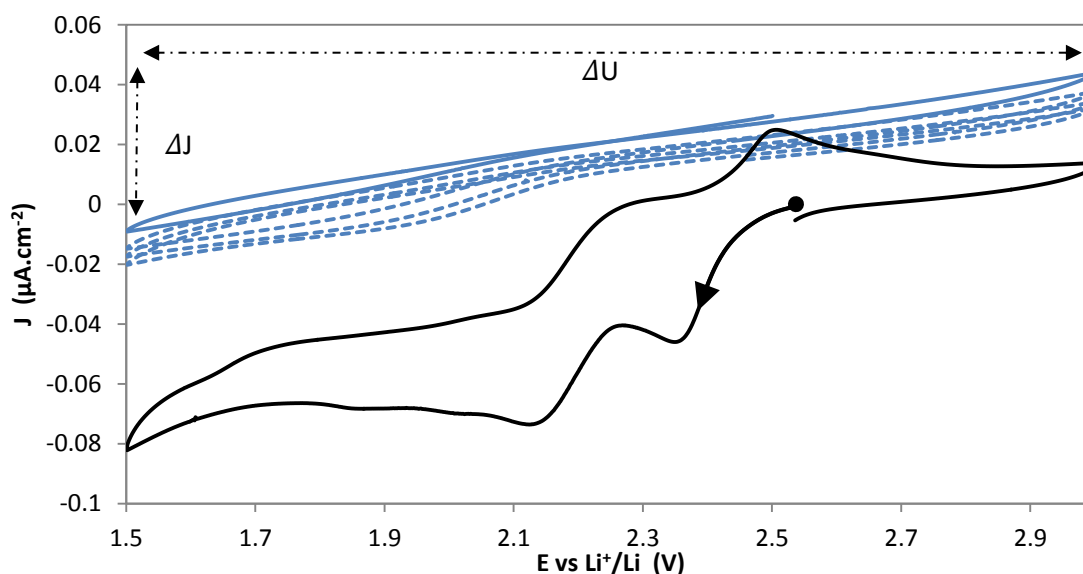


Figure 52 : CV sur carbone vitreux (2 mm de diamètre balayage 5 mV.s^{-1}) l'électrolyte est une solution de polysulfure (Li_2S_8) 10^{-3} M dans un mélange diox : TEGDME (1 : 1 en volume) + LiTFSI 1M, la courbe noire est la CV de référence obtenue avec une électrode non modifiée, les courbes rouges sont obtenues avec l'électrode traitée (premier cycle en trait plein, cycles suivants en pointillés) ; ΔU et ΔJ sont également défini pour le calcul de la chute ohmique effectué ci-après.

L'étude de la formation d'un film passif a également été menée en milieu PS, toujours en limitant la concentration en sel de l'électrolyte. La chronoampérométrie a ainsi été menée à 0,2 V vs Li^+/Li pendant un temps très court (2 min) afin d'avoir une quantité de coulombs associée (4 mC dans cette mesure) proche de celle obtenue en l'absence de PS. La réduction du P(4VBP) permet la protection de l'électrode, en effet aucune signature des PS n'est observée (Figure 52) sur un grand nombre de cycles. Les courants obtenus sont très faibles, et l'on peut noter une chute ohmique importante ($R > 100000 \Omega.\text{cm}^{-2}$, voir ci-dessous), pouvant être associée à la résistance du film formé sur l'électrode, cohérent avec son caractère passif.

Nous avons calculé la chute ohmique comme suit :

$$R = \frac{\Delta U}{\Delta J} = 1,36.10^6 \Omega.\text{cm}^{-2}$$

Avec R la valeur de la résistance, la chute ohmique au sein de la cellule (en $\Omega.\text{cm}^{-2}$) et ΔJ et ΔU , les différences de courant (A.cm^{-2}) et de potentiel (V) mesuré lors de l'expérience (définis sur la Figure 52).

La différence de comportement observée lors de la réduction du 4EPbisBP et du P(4VBP) peut être attribuée au caractère polymérique du P(4VBP).

- chaque chaîne de polymère porte plusieurs centaines de fonction biphenyle, donc même si les PS réagissent avec les radicaux créés par réduction, la probabilité de couplage entre deux chaînes reste importante, le nombre de radicaux par chaîne étant élevé

- l'accessibilité des radicaux créés est plus faible lorsqu'ils sont au sein d'une chaîne polymère du fait de la gêne stérique.

II.1.5.3. Modification du P(4VBP)

La faible solubilité du P(4VBP) rend son étude difficile et complique son utilisation éventuelle en accumulateur, ne serait-ce que pour maîtriser la quantité d'additif effectivement présent en solution. Nous avons tenté de modifier la solubilité du polymère en effectuant la bromation d'une partie des positions benzyliques selon le schéma réactionnel donné en Figure 15. Nous espérons que la présence de Br en position benzylique (bon nucléofuge) dans le polymère permettait une réduction et une polymérisation plus aisée sur l'électrode.

Le polymère obtenu, malgré la bromation d'environ 12% des positions benzylique (estimation obtenue par analyse élémentaire (voir partie expérimentale)) n'est pas plus soluble que son homologue non bromé et perd son efficacité en électrochimie. En effet aucune passivation de l'électrode n'est obtenue par électrolyse du P(4VBP) modifié

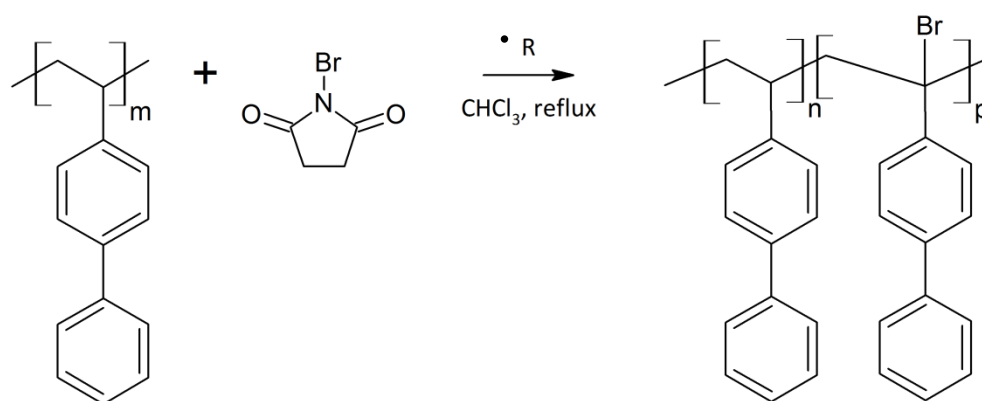


Figure 53 : Bromation du P4VBP en utilisant le N-BromoSuccinimide (NBS).

II.2. Test en pile bouton

Parmi les différents additifs précurseurs de SEI testés dans notre étude, seuls les dérivés biphényles, en particulier le P(4VBP), ont démontré qu'ils étaient compatibles avec les polysulfures et qu'ils permettaient une protection efficace vis-à-vis de la diffusion des PS empêchant leur réactivité à l'électrode. Afin de valider le choix de cet additif, il est nécessaire d'étudier, dans un premier temps, la réactivité du lithium au contact d'un électrolyte contenant le P(4VBP). Cette étude a été menée en cellule symétrique Li/électrolyte/Li. Les performances d'une cellule complète Li/S en présence de cet additif ont également été évaluées. Les paramètres importants pour évaluer la pertinence de l'additif testés sont, bien sûr la capacité restituée lors du cyclage mais également l'efficacité coulombique. En effet, comme déjà discuté dans la partie bibliographique, la réactivité du lithium vis-à-vis des PS

permet la mise en place d'une navette redox induisant une charge de l'accumulateur beaucoup plus longue que la décharge, donc une efficacité coulombique faible.

Le P(4VBP) étant peu soluble dans notre électrolyte de référence qui contient LiTFSI à 1M, la quantité de P(4VBP) par rapport à la quantité d'électrolyte a été fixée à 0,1%_m mais la quantité effectivement dissoute est inconnue.

II.2.1. cellule symétrique Li/électrolyte/Li

En tout premier lieu, il est intéressant de comparer l'évolution de l'interface lithium/électrolyte en présence de l'électrolyte contenant le P(4VBP) par spectroscopie d'impédance (SIE) et de la comparer à celles obtenues avec deux électrolytes, l'un sans additif et l'autre contenant 0,1 M de LiNO₃. L'évolution de la réponse en impédance a été suivie en fonction du temps immédiatement après le montage de la cellule. L'évolution des spectres d'impédance obtenus avec l'électrolyte de référence Diox/TEGDME + 1 M LiTFSI est donnée dans la Figure 54.

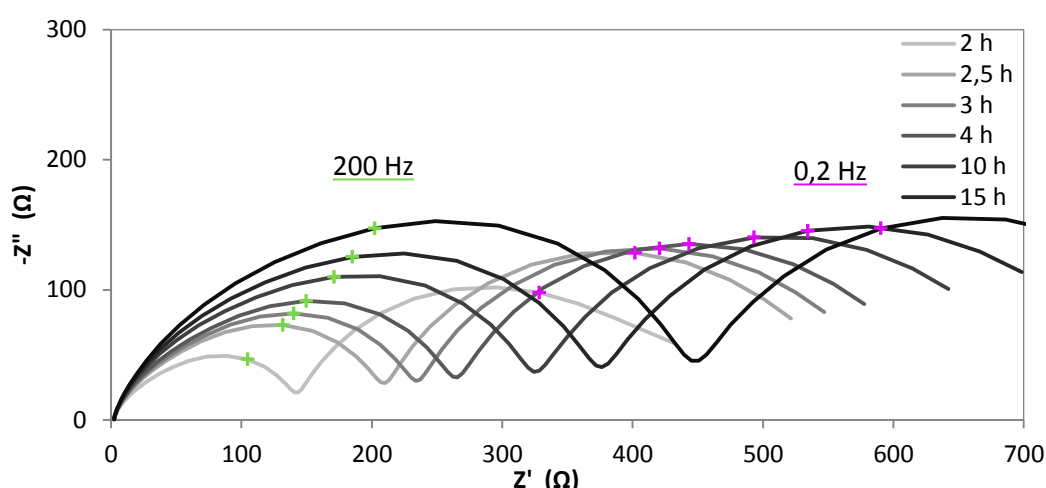


Figure 54 : Quelques spectres d'impédance correspondant aux 15 premières heures de vieillissement du lithium en présence de l'électrolyte de référence Diox/TEGDME + 1 M LiTFSI ; les fréquences caractéristiques évoluent très peu au cours du temps.

Le spectre d'impédance d'une cellule symétrique Li/électrolyte/Li comprend généralement une résistance à très haute fréquence associée à la résistance de l'électrolyte, un 'demi-cercle' à moyenne fréquence avec une fréquence caractéristique comprise entre 2000 entre 500 Hz attribué dans la littérature à la SEI formée à l'interface Li⁰/électrolyte. Ce demi-cercle peut contenir une ou plusieurs contributions, difficilement séparables en fréquence, de type R//CPE (une résistance et un CPE - *Constant phase élément* - placé en parallèle) associées à l'hétérogénéité en composition de la SEI formée à l'interface et enfin d'une boucle basse fréquence qui rend compte des phénomènes de diffusion. La réaction d'oxydo-

réduction du lithium étant rapide, la résistance associée au transfert de charge est faible, et la boucle associée au transfert de charge n'est généralement pas observable sur les spectres d'impédance.

Contrairement à ce qui est observé pour les électrolytes classiquement utilisés dans les batteries Li-ion (*i.e.* carbonates), en milieu éther, toutes les cellules analysées, avec ou sans additif, présentent un demi-cercle associé à un R//CPE à basse fréquence, avant les phénomènes de diffusion qui sont observés à plus basse fréquence. Cette signature ne peut pas être associée au transfert de charge. En effet, si l'on calcule la capacité, C , liée à cette réponse, selon la formule

$$C = R^{(\frac{1}{\alpha}-1)} Q^{\frac{1}{\alpha}}$$

avec Q en $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-(1-\alpha)}$ et α ($1 < \alpha < 0$) les éléments d'un CPE on obtient une capacité C environ égale à $2 \cdot 10^{-3}$ F ce qui n'est pas une valeur compatible avec le transfert de charge pour lequel des valeurs comprises entre 1-10 μF sont attendues.

La valeur de capacité obtenue est compatible avec les travaux de Woo *et al*^[11] qui ont étudié la dégradation d'une cellule symétrique Li//Li. Les auteurs observent également trois contributions de type R//CPE, à des fréquences très proches de celles obtenues dans cette étude, qu'ils attribuent à des phénomènes interfaciaux de formation de couches passives.

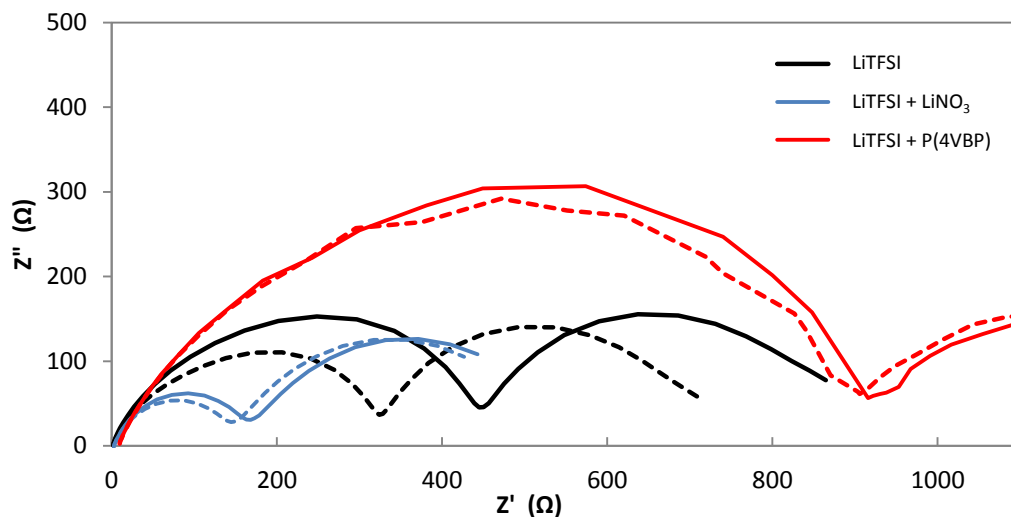


Figure 55 : Comparaison des spectres obtenus après 10 h (pointillés) et 24 h (traits pleins) de vieillissement pour les trois cas étudiés ;

Les paramètres associés à chacun des éléments du circuit équivalent ont été obtenus à l'aide du logiciel Z-View, en utilisant le circuit équivalent donné ci-dessous avec une inductance associée à la réponse des fils, une résistance associée à la résistance de l'électrolyte et trois R//CPE associée aux différents composants du film passif formé à l'interface électrolyte/électrode.

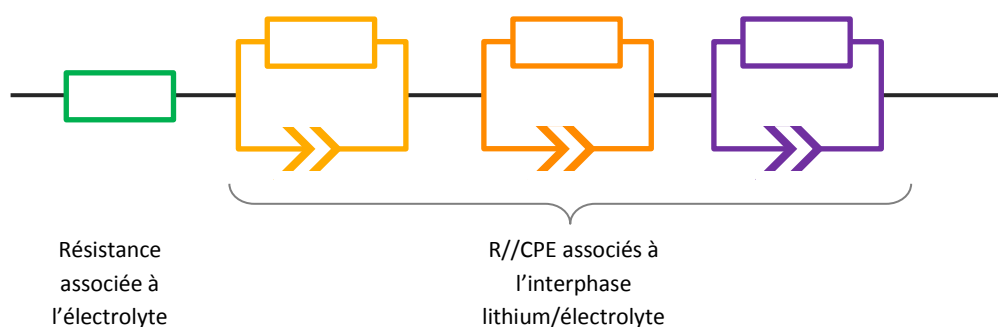


Figure 56 : Circuit équivalent utilisé pour le l'étude des spectres d'impédances.

Les deux R//CPE obtenus à haute fréquence (HF) sont difficilement séparables, et nous avons préféré suivre la résistance associée à ces deux contributions, ce qui engendre moins d'erreur. Les résistances associées à la réponse HF pour les différents électrolytes étudiés sont reportées sur la Figure 57.

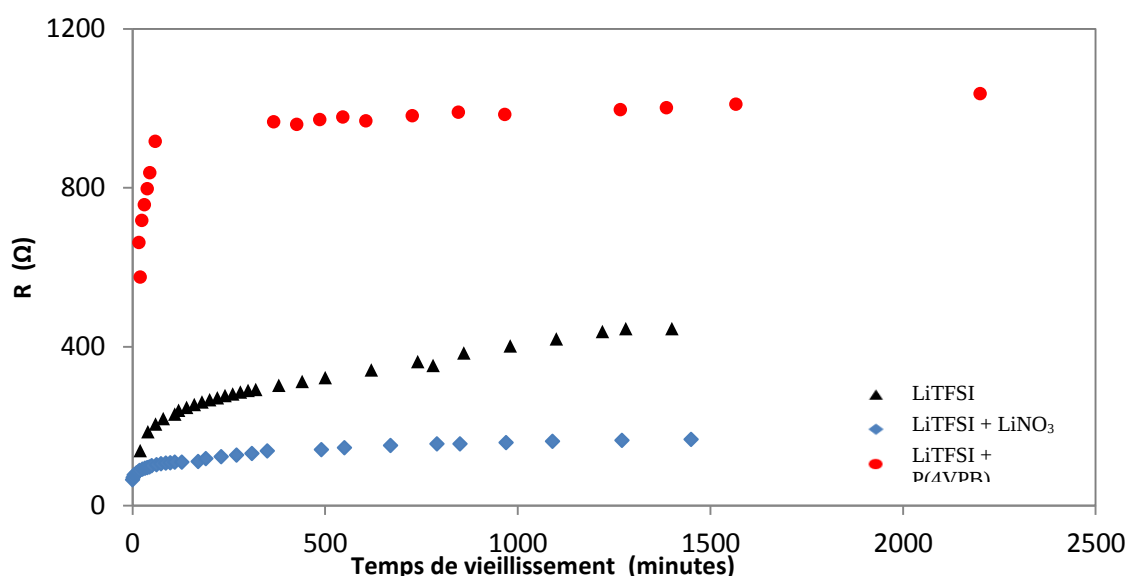


Figure 57 : Comparaison de l'évolution des résistances d'interface HF pour des cellules symétriques Li//Li utilisant un électrolyte composé de Diox : TEGDME (1 : 1) + LiTFSI (1 M) seul ou en présence d'additifs (0,1 M).

La résistance d'interface HF obtenue lorsque l'électrolyte contient le P(4VBP) est nettement plus élevée que ce qui est obtenu en absence d'additif ou après ajout de LiNO₃, avec une résistance de 1000 Ω, contre 170 Ω avec LiNO₃. Cette réponse montre que le P(4VBP) réagit à l'interface lithium/électrolyte pour former un film passif très résistif mais qui se stabilise très rapidement après quelques heures. La cinétique de formation reste proche

de ce qui est obtenue avec LiNO_3 . Même si la valeur obtenue est trop élevée, l'utilisation du P(4VBP) permet bien de former un film passif stable. Cette stabilisation de l'interface est également observée lors de l'utilisation de LiNO_3 , par contre en absence d'additif, l'interface Li/électrolyte ne se stabilise pas sur une journée, et une augmentation continue de la résistance est observée, avec une valeur voisine de 400 Ω après un jour.

En ce qui concerne la réponse basse fréquence de l'interface, de manière étonnante, les réponses des différentes cellules sont identiques, avec une résistance qui se stabilise vers 400 Ω et une capacité C comprise entre $4 \cdot 10^{-3}$ et $2 \cdot 10^{-3}$ F. Cette réponse interfaciale semble ainsi être plutôt associée à la nature des composants de l'électrolyte (solvant éthers + LiTFSI) et non à la réactivité des additifs. D'autres investigations seraient nécessaires pour avancer dans l'interprétation de cette réponse BF obtenue par impédance.

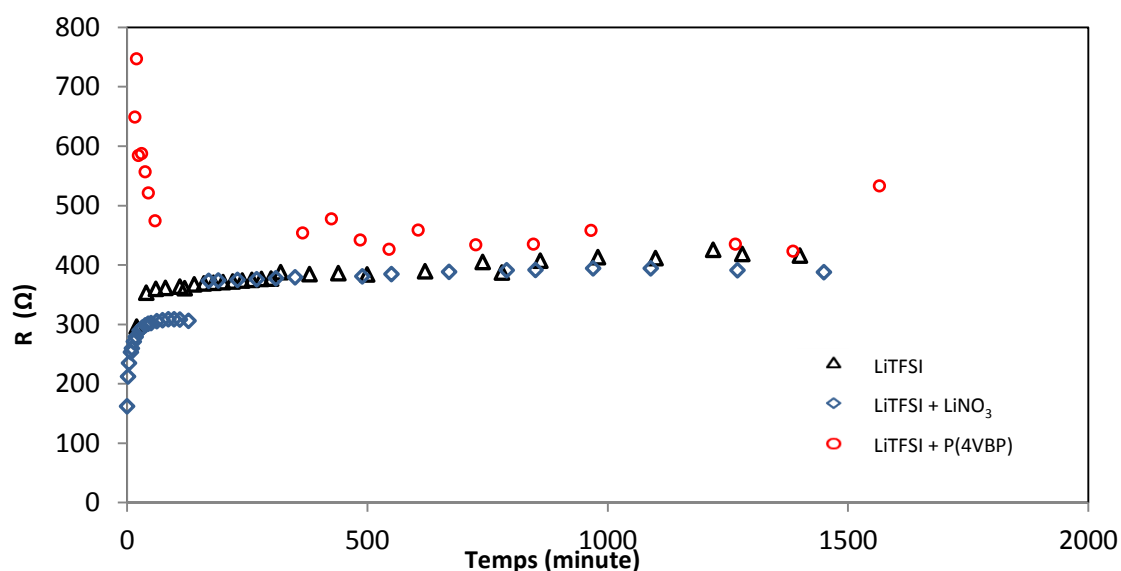


Figure 58 : Comparaison de l'évolution des résistances d'interface BF pour des cellules symétriques Li//Li utilisant un électrolyte composé de Diox : TEGDME (1 : 1 v) + LiTFSI 1M (1 M) seul ou en présence d'additifs (0,1 M).

II.2.2. Test en système Li/S

Le P(4VBP) permettant de former une interface stable sur l'électrode de lithium en l'absence de PS, un test en configuration cellule complète Li/électrolyte/PS a été réalisée.

Les cellules électrochimiques sont composées d'une électrode composite de soufre (S : C : PVdF 80/10/10 %), d'une électrode de lithium et d'un électrolyte composé d'un séparateur Celgard® 2400, et d'un séparateur Viledon® (assurant la présence d'une quantité suffisante d'électrolyte liquide) gonflés d'électrolyte Diox/TEGDME 1 M LiTFSI additionné ou non de 0,1%_m de P(4VBP).

La quantité de soufre pour ces cellules est de $4,2 \text{ mg.cm}^{-2}$. Pour comparer au mieux les valeurs obtenues, nous avons utilisé des électrodes de soufre du même lot d'électrode et ayant le même grammage. En effet, les performances obtenues dans les systèmes Li/S dépendent beaucoup des conditions expérimentales, à savoir le grammage de l'électrode, la composition de l'électrode et la quantité d'électrolyte. Les cellules ont été cyclées à un régime de C/20 après un premier cycle à C/100 (Figure 59).

Les capacités obtenues pour la cellule comprenant l'additif P(4VBP) et la cellule de référence sont quasi-identiques avec une capacité de 400 mAh.g^{-1} au premier cycle pour les deux cellules et une décroissance rapide de la capacité qui se stabilise à 175 mAh.g^{-1} pour la cellule comprenant le P(4VBP) contre 140 mAh.g^{-1} pour la cellule de référence. Les capacités obtenues sont très loin de la capacité théorique, mais reproductible sur les différentes cellules que nous avons testées.

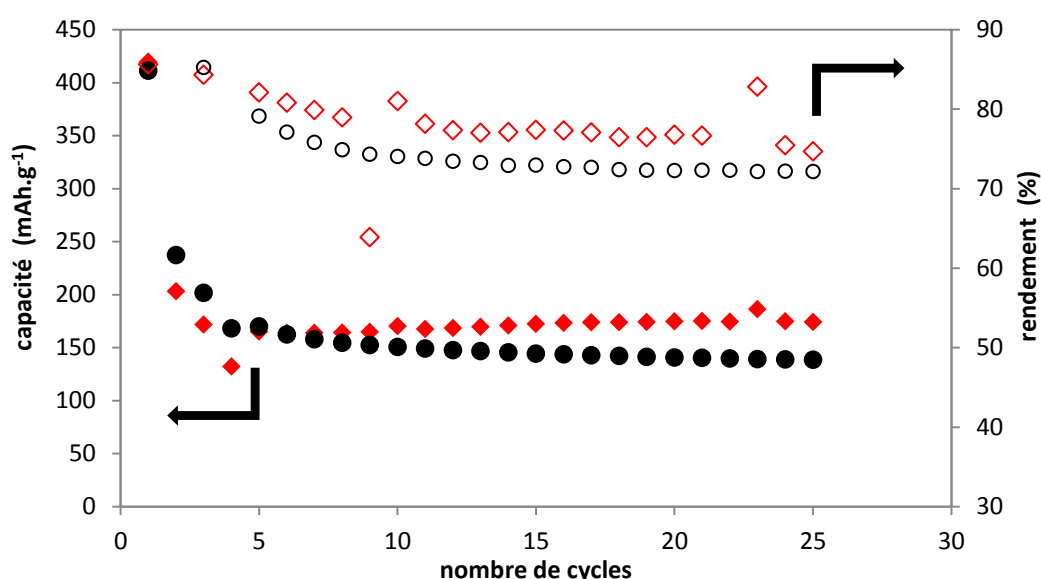


Figure 59 : Evolution de la capacité mesurée en décharge (marqueurs pleins) et du rendement au cours des cycles (marqueurs évidés) pour une cellule de référence (en noir) et une cellule intégrant de P(4VBP) comme additif (rouge).

L'efficacité coulombique définie par $\frac{\text{décharge "n+1"}}{\text{charge "n"}}$ se stabilise après une dizaine de cycles à 72% et 77% pour l'électrolyte de référence et celui additionné de P(4VBP). Même si l'ajout de P(4VBP) induit une légère amélioration des capacités et de l'efficacité coulombique, celles-ci sont loin d'être suffisantes. En effet, l'ajout de LiNO_3 permet d'atteindre une efficacité coulombique d'environ 90% pour des conditions de cyclage similaire. Ainsi même si la réduction du P(4VBP) permet de former un film passif à la surface de l'électrode de lithium (étude par CV), le film formé ne permet pas de réduire de manière significative le phénomène de navette redox.

En termes de polarisation, aucune différence notable n'est observée entre la cellule additionnée de P(4VBP) et la cellule de référence, avec des valeurs de potentiels quasi équivalentes au niveau des plateaux de décharge et de charge. La forte résistance observée à

l'interface lithium/électrolyte ne modifie pas de manière significative les performances du moins aux faibles régimes explorés dans cette étude.

II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, différentes fonctions chimiques susceptibles de réagir avec l'électrode de lithium pour créer un film protecteur ont été évaluées. Parmi les diverses fonctions testées la fonction biphenyle est la seule qui a démontré une certaine efficacité en tant qu'additif.

L'utilisation du P(4VBP) permet la formation d'un film passif, mais sans doute du fait de sa très faible solubilité, les résultats obtenus en cellule complète ne sont pas suffisants (effet sur la navette redox insuffisant, résistance du film passif formé trop élevée) pour envisager son utilisation. Afin de moduler les propriétés, des modifications chimiques du P(4VBP) ont été envisagées, la bromation du P(4VBP) ne permet pas d'accroître sa réactivité, bien au contraire. En revanche, cette étape de bromation peut permettre d'autres fonctionnalisations du P(4VBP), et l'addition de courts motifs éther pourrait être envisagée. L'incorporation de motifs éther devrait permettre d'accroître notablement la solubilité du polymère, et peut être permettre la formation d'un film passif présentant des propriétés adaptées.

II.4. Références

- [1] R. Wang, X. Li, Z. Wang, H. Guo, and Z. He, **2015**, *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, pp. 23605–23614.
- [2] C. Korepp, W. Kern, E. A. Lanzer, P. R. Raimann, J. O. Besenhard, M. Yang, D. Shieh, and M. Winter, **2007**, *J. Power Sources*, vol. 174, pp. 628–631.
- [3] S. Komaba, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, A. Ito, and Y. Ohsawa, **2011**, *Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, pp. 4165–4168.
- [4] J.-H. Song, J.-T. Yeon, J.-Y. Jang, J.-G. Han, S.-M. Lee, and N.-S. Choi, **Apr. 2013**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 6, pp. A873–A881.
- [5] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, and F. Alloin, **Feb. 2013**, *Electrochim. Acta*, vol. 89, pp. 737–743.
- [6] V. Tarnopolskiy, J. Kalhoff, M. Nádherná, D. Bresser, L. Picard, F. Fabre, M. Rey, and S. Passerini, **2013**, *J. Power Sources*, vol. 236, pp. 39–46.
- [7] G. Han, M. Ryou, K. Young, Y. Min, and J. Park, **2010**, *J. Power Sources*, vol. 195, no. 11, pp. 3709–3714.
- [8] F. Alloin, O. El Tall, J. Leprêtre, L. Cointeaux, L. Boutafa, J. Guindet, and J. Martin, **2013**, *Electrochim. Acta*, vol. 112, pp. 74–81.
- [9] L. Xiao, X. Ai, Y. Cao, and H. Yang, **2004**, *Electrochim. Acta*, vol. 49, pp. 4189–4196.
- [10] K. Abe, Y. Ushigoe, H. Yoshitake, and M. Yoshio, **2006**, *J. Power Sources*, vol. 153, pp. 328–335.
- [11] J. Woo, V. A. Maroni, G. Liu, J. T. Vaughey, D. J. Gosztola, K. Amine, and Z. Zhang, **2014**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 161, no. 5, pp. 827–830.

III. Un matériau polymère pour piéger les polysulfures

Utiliser des additifs précurseurs de SEI n'est pas la seule stratégie envisageable pour protéger l'électrode de lithium de la réactivité des polysulfures : il existe de nombreux exemples de matériaux conçus pour confiner les polysulfures de lithium et/ou ralentir leur diffusion (*cf.* le Chapitre I). Ce sont essentiellement des matériaux inorganiques permettant, via des interactions de surface avec les polysulfures, de les confiner, plus ou moins durablement, dans la structure de l'électrode ; nous verrons qu'il est également possible d'utiliser des polymères.

Outre ses propriétés de confinement via des interactions spécifiques, un tel matériau polymère doit respecter des propriétés adéquates en termes de stabilities chimique et électrochimique inhérentes aux systèmes Li/S et présenter une conduction ionique suffisante pour permettre le transport rapide des ions lithium.

III.1. Choix du matériau

L'objectif de ce travail est de ralentir la diffusion des polysulfures (PS) au sein du système afin de réduire le phénomène de navette redox qui diminue grandement l'efficacité coulombique et qui induit des réactivités à l'interface lithium/électrolyte pouvant être néfastes pour le fonctionnement long terme de l'accumulateur. Nous avons choisi d'orienter notre étude vers un matériau organique pouvant se placer en différents points de la cellule, sur l'électrode positive, sur l'électrode négative ou au sein de l'électrolyte. Il doit interagir avec les chaînes de polysulfures S_x^{n-} , être conducteur ionique, présenter des propriétés mécaniques suffisantes et être insoluble. Nous avons donc choisi d'utiliser des polymères réticulés capables de gonfler dans l'électrolyte liquide.

III.1.1. Les fonctions ammoniums

Pour interagir avec les espèces S_x^{n-} nous avons opté pour des fonctions cationiques^e attachées de façon covalente à une matrice polymère.

Les travaux de Ue *et al.*^[1] concernant les liquides ioniques montrent que les ammoniums quaternaires sont particulièrement adaptés à une utilisation en système électrochimique du fait de leur large fenêtre de stabilité. Parmi les ammoniums quaternaires commerciaux, le DiAllylDiMéthylAmmonium (DADMA) est capable de polymériser ou de copolymériser assez facilement en formant un cycle à cinq carbones^[2]. Il est donc envisageable de l'utiliser en tant que polymère ou de le greffer sur une matrice polymère.

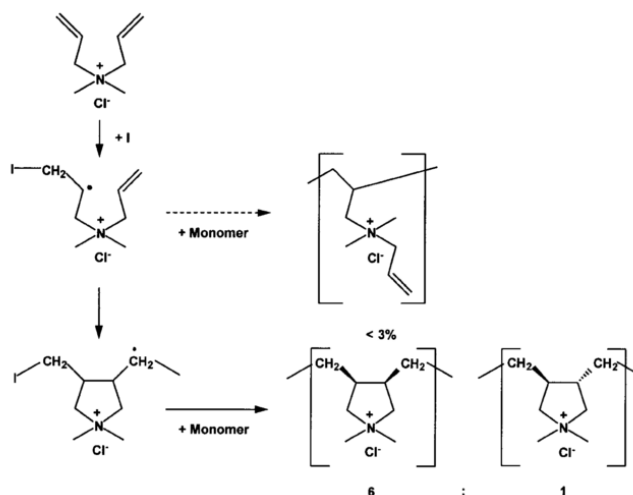


Figure 60 : Le DADMAC (le chlorure de DiAllylDiMéthylAmmonium) peut polymériser par voie radicalaire et plusieurs configurations sont possibles pour le polymère résultant ; la structure en cycle à 5 est de loin la plus favorable d'après C. Wandrey, J. Hernández-Barajas et D. Hunkeler dans « *Advances in Polymer Science*^[2] ».

Le DADMA commercial possède comme contre-ion l'anion chlorure. L'anion chlorure n'étant pas adapté pour le système Li/S, il a été remplacé par l'anion TFSI⁻. En effet, Cl⁻ présente une faible stabilité en oxydation, de plus en présence du sel de lithium dans l'électrolyte, on s'attend à la formation de LiCl, ce qui, du fait de sa faible dissociation et solubilité dans les éthers va entraîner une diminution de la conductivité de l'électrolyte. L'anion TFSI⁻ a été choisi pour le remplacer car il est déjà présent, le LiTFSI étant le sel classiquement utilisé dans les accumulateurs Li/S.

Cet échange, effectué par métathèse, est d'autant plus favorable qu'il y a deux forces motrices :

^e Par la suite, nous pourrions appeler ces fonctions cationiques « fonction C⁺ » ou simplement « c⁺ »

- selon la théorie HSAB (Hard Soft Acid Base), l'interaction entre l'ion Li^+ (un acide dur) est plus forte avec l'ion Cl^- (une base « ambiguë ») qu'avec l'ion TFSI (une base « molle »).
- DADMAC et son homopolymère sont solubles dans l'eau alors que le DADMA,TFSI et son homopolymère ne le sont pas : les espèces créées précipitent.

Les rendements obtenus sont de l'ordre de 65% après extraction et lavage, et nous estimons qu'ils sont largement optimisables (détaillée dans le ch. Expérimental)

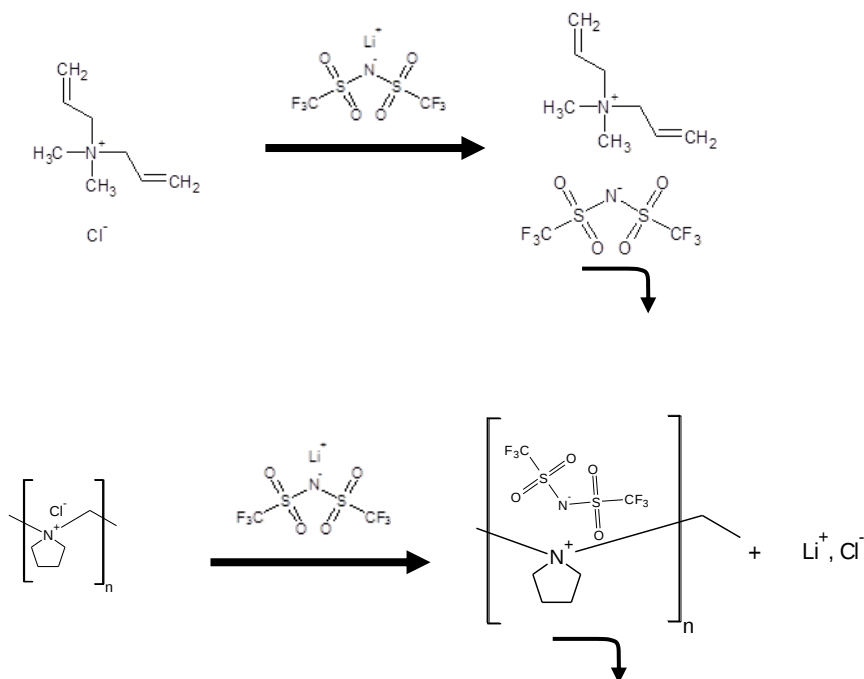


Figure 61: Formules du DADMA et du poly(DADMA), échange ionique permettant de remplacer le chlorure par le bis(trifluorométhylsulfonyl) imidure.

La pureté des produits obtenus (homopolymère et monomère) a été caractérisée par dosage potentiométrique des ions chlorures. Le pourcentage massique en Cl^- résiduel dans les produits finaux est inférieur à 0,07 %_{massique} ; ils sont donc suffisamment purs pour que soit envisagé leur utilisation en système électrochimique.

L'option la plus simple et la plus évidente était l'utilisation le P(DADMA,TFSI), en tant que membrane d'électrolyte, ou liant d'électrode. Malheureusement, celui-ci est soluble dans les solvants organiques utilisés. Il a donc fallu trouver une autre stratégie pour tirer parti des propriétés ioniques du DADMA, TFSI en nous affranchissant de son caractère soluble : nous utiliserons donc un copolymère.

III.1.2. Matrice Polymère

Pour pouvoir utiliser le DADMA,TFSI, nous avons fait le choix de le greffer sur une matrice polymère insoluble mais néanmoins capable de gonfler dans l'électrolyte pour permettre une conduction ionique élevée, et permettre son utilisation comme séparateur dense, ou liant d'électrode.

Le polyoxyéthylène, POE, est connu depuis longtemps pour permettre la conduction des ions lithium à l'état fondu^[3], via un mécanisme impliquant la solvation des ions Li^+ par les oxygènes du POE, et leur mobilité par un mécanisme de désolvatation/ solvation, le long de la chaîne polymère mobile^{[4][5][6]}.

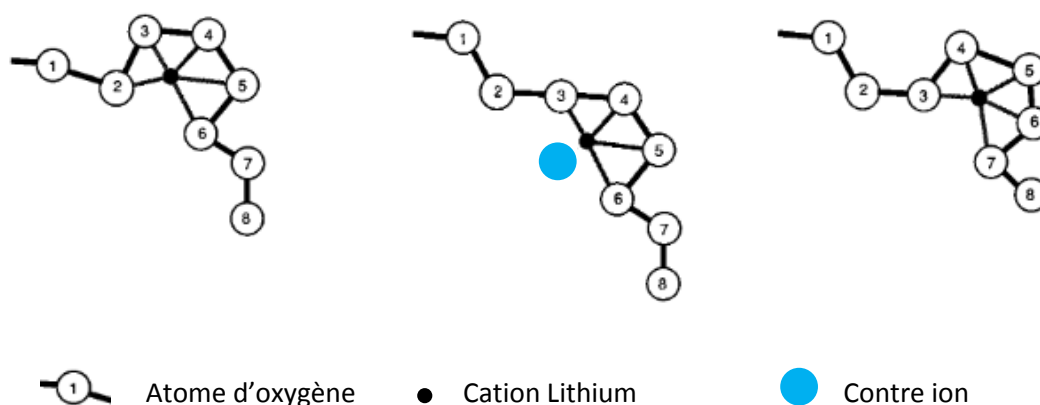


Figure 62 : Déplacement de l'ion Li^+ tel que schématisé par Muller et al.^[4] : le cation est complexé par plusieurs atomes d'oxygène voisins portés par la chaîne polymère ; Le cation lithium change de site coordonnant au gré des mouvements de la chaîne polymère, assisté éventuellement par le contre ion.

Les POE ont largement été utilisés à l'état gonflé^{[7][8]} (prise de masse $\geq 100\%$) ou plastifié^[9] (ajout d'une faible quantité d'un composé peu volatile permettant d'abaisser la viscosité et la température de transition vitreuse du polymère^f) par diverses molécules dont les glymes. Leurs stabilités chimique et électrochimique, tout à fait compatibles avec les systèmes lithium/soufre, font des POE des polymères de choix pour le greffage de nos fonctions cationiques.

L'une des stratégies permettant de fonctionnaliser le POE par le DADMA,TFSI, est d'introduire dans la chaîne polymère des doubles liaisons (il existe des exemples dans la littérature^[10]) et permettre une copolymérisation. L'option que nous avons choisie est une réaction de polycondensation entre un Polyéthylène Glycol (PEG) et le 3-Chloro-2-ChloroMéthyl-1-Propène (auss appelé DiChloroMétallyl). Les protocoles de la réaction de polycondensation et de la purification sont décrits dans le chapitre expérimental.

^f Nous nommerons la température de transition vitreuse T_g pour la suite de ce travail.

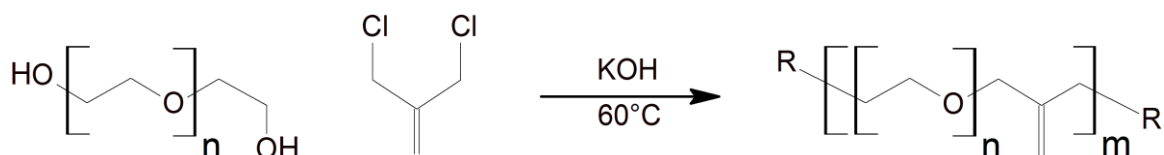


Figure 63 : Obtention d'un polyéther insaturé par réaction de polycondensation permettant ultérieurement le greffage du DADMA, TFSI et l'obtention d'un film réticulé.

Les polycondensats obtenus ont des propriétés sensiblement différentes des PEGs précurseurs, l'ajout d'un groupe pendant réduit le taux de cristallinité et la température de fusion des parties cristallines. La réticulation de ces copolymères^{[9][11]}, induit une diminution supplémentaire de leur cristallinité et température de fusion.

Le choix de la masse moléculaire du PEG de départ conditionne la cristallinité du polymère, la densité de réticulation mais également l'espacement entre fonctions ammoniums. Nous avons choisi d'utiliser deux PEGs de faible masse molaire, 400 g.mol⁻¹ et 1500 g.mol⁻¹ pour pouvoir obtenir des matériaux peu cristallins et maximiser le nombre de fonctions ammoniums greffées.

Les masses moléculaires ainsi que l'indice de polymolécularité des polymères synthétisés sont reportés dans le Tableau 4 ; la masse molaire élevée obtenue montre la très bonne réactivité des fonctions utilisées.

L'indice de polydispersité est cohérent avec la méthode de polymérisation utilisée puisque il est très proche de 2.

Masse du PEG de départ	Mn (g.mol ⁻¹) des polycondensats	% fonctions consommées	I _p
400	70 000	99%	2,1
1500	240 000	99%	2.2

Tableau 4 : Masses moléculaires déterminées par Chromatographie d'Exclusion Stérique couplée à un détecteur par diffusion de lumière des polymères synthétisés.

Les propriétés thermiques des PEG de départs et des polycondensats non réticulés (notés PC suivi de la masse molaire du PEG de départ) et réticulés sont données dans le Tableau 5.

		T _g (°C)	T _f (°C)	Taux de cristallinité
400	PEG 400	-65	8	54%
	PC400	-68	-7	30%
	PC400 réticulé	-62	-	-
	PEG 1500	-61*	45	80%
1500	PC ₁₅₀₀	-61*	35	60%
	PC ₁₅₀₀ réticulé	-56	30	36%

Tableau 5 : Propriétés des polycondensats et des PEGs précurseurs ; * T_g déterminé en présence de phase cristalline donc inférieur au T_g de la phase amorphe, cette dernière étant contrainte

Comme décrit dans la littérature, l'utilisation du PEG 400 comme précurseur permet d'obtenir un polymère réticulé amorphe. Quand le PEG de départ est de masse plus élevée, le polymère reste semi-cristallin mais l'addition de l'électrolyte liquide (nécessaire dans le système Li/S) devrait permettre d'obtenir un milieu amorphe.

La réticulation s'effectue à l'aide d'un initiateur photosensible (cf. le chapitre Méthodes Expérimentales) et d'une exposition U.V. du matériau dans sa composition finale.

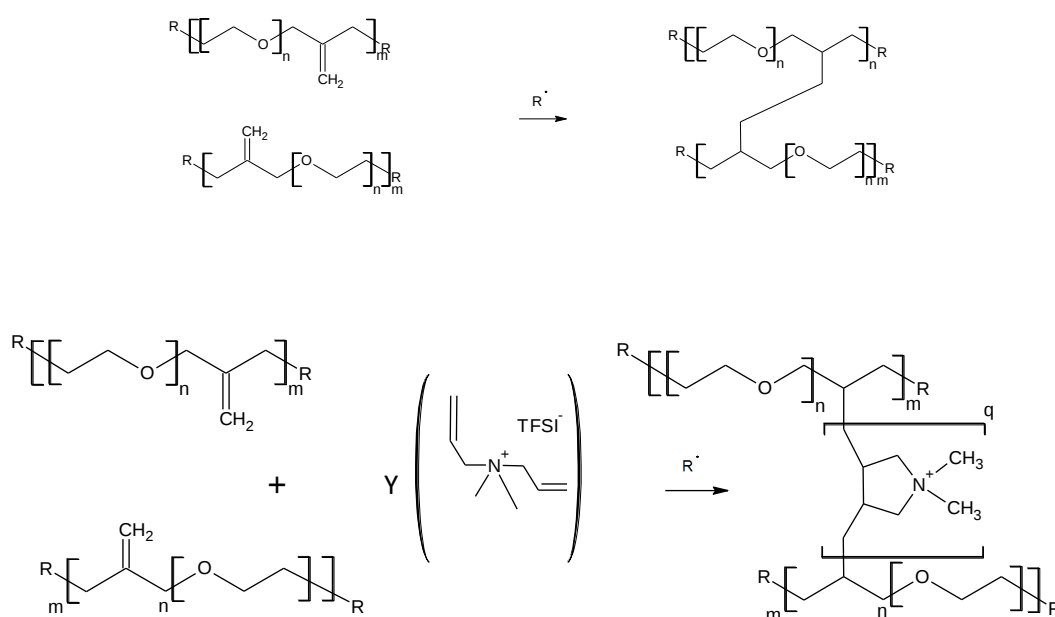


Figure 64 : Réticulation des polycondensats en présence ou non du DADMA,TFSI par polymérisation radicalaire.

D'après les travaux d'Oleg Brilev^[12], le rapport optimal entre les doubles liaisons pendantes d'un copolymère de PEG et le composé destiner à la co-réticulation est d'environ 1 : 1, taux qui sera utilisé dans toute la suite de l'étude. Le protocole d'illumination mis en place (2*30sec) permet d'obtenir des membranes insolubles (cf. le chapitre Méthodes Expérimentales).

	T_g	T_f
DADMA,TFSI PC₄₀₀ 1:1 réticulé	-60	-
DADMA,TFSI PC₁₅₀₀ 1:1 réticulé	-55	4

Tableau 6 : Propriétés des membranes de Polycondensat co-réticulé avec DADMA,TFSI.

L'addition de DADMA,TFSI permet de réduire la température de fusion du polymère en ajoutant du désordre à la molécule mais n'a que très peu d'effet sur la température de transition vitreuse qui reste proche de celle du polymère réticulé seul. Cette observation est en accord avec ce qui avait été obtenu par O. Brylev^[12] dans le cadre de sa thèse, qui montrait une invariance des T_g avec l'addition d'ammonium quel que soit le contre-anion et la concentration.

III.2. Caractérisation de l'interaction membrane polymère/PS

Les difficultés relatives à l'analyse des polysulfures ont déjà été évoquées dans les chapitres précédents. Il est cependant possible de caractériser l'interaction entre le matériau cationique et la matière soufrée en utilisant des méthodes indirectes.

III.2.1. Etude électrochimique

La voltampérométrie cyclique (CV) a été utilisée pour caractériser la présence (ou l'absence) des polysulfures de lithium à la surface de l'électrode. Le voltamogramme présenté en

Figure 35, a été réalisé avec une électrode de carbone vitreux dans une solution de polysulfures de lithium en milieu éther. Lors du balayage cathodique, les pics à 2,45 V et 2,05 V vs Li⁺/Li et l'épaulement à 2,15 V vs Li⁺/Li correspondent à la réduction des différentes espèces soufrées. Ils concordent avec les deux plateaux et la transition en potentiel observés lors de la décharge d'un accumulateur Li/S en mode galvanostatique (

Figure 35). La réduction des PS est réversible, avec différents pics d'oxydation à 2,15 V, 2,40 V et 2,56 V vs Li⁺/Li respectivement.

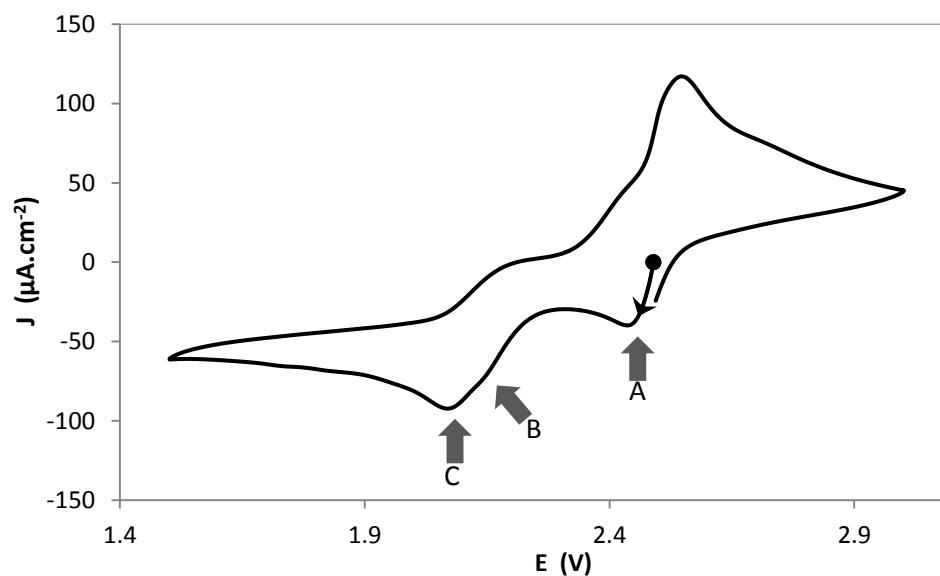


Figure 65 : CV obtenue avec un montage à trois électrodes : électrode de travail de carbone vitreux (3 mm de diamètre), contre électrode de platine et électrode de référence de Li^0 ; balayage 5 mV/s entre 1,5V et 3V depuis le potentiel d'abandon ; Le milieu étudié est une solution d'équivalent Li_2S_8 de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

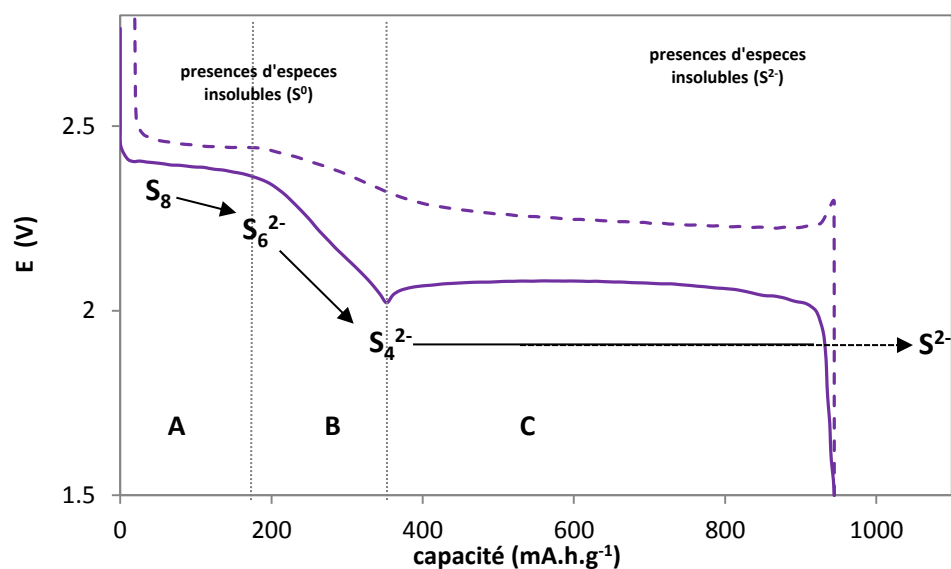
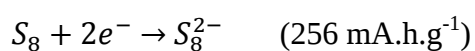


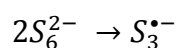
Figure 66 : Courbes de décharge classique avec les 2 pseudos plateaux électrochimiques correspondant aux pics de réduction identifiés A et C sur la CV précédente ; la courbe en charge indiquée en pointillé est donnée pour mémoire.

Rappelons que :

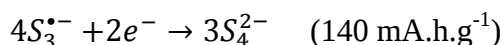
Le pic A en CV, associé au plateau A en cyclage galvanostatique, correspond, d'après la littérature à la réaction globale :



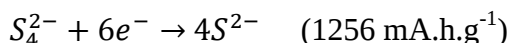
Associée à des réactions de dismutation, dont principalement :



Le pré-pic B en CV, associé à la transition B en cyclage galvanostatique correspond à la réaction électrochimique globale suivante :



Enfin le pic C, associé au plateau C en cyclage galvanostatique correspond à la réaction électrochimique globale suivante :



Nous avons vu dans le Chapitre I que, la précipitation de S^{2-} est probablement l'un des mécanismes responsables d'une capacité pratique inférieure à la capacité théorique. Le « creux » de potentiel caractéristique qui marque la transition entre les zones B et C est associé à la formation des premières cristallites de Li_2S .

La Figure 67 présente la même expérience réalisée avec une électrode de carbone vitreux dont la surface a été recouverte, par une membrane de RC_{400} (réseau polymère cationique composé de PC_{400} et de DADMA-TFSI en proportion 1:1 co-réticulé^g). Le film a été obtenu par dépôt sur l'électrode d'un volume connu (10 μ L) d'une solution d'acétonitrile (ACN) contenant 10% de matière sèche constituée de PC_{400} et de DADMA-TFSI en proportion 1:1, ainsi que le photo amorceur (1% de la matière sèche). Après évaporation du solvant, l'électrode a été illuminée deux fois trente secondes. L'épaisseur de film est d'environ 10 μ m mesuré avec un micromètre « palmer ». L'électrode est délicatement rincée au TEGDME. Le film recouvre toute la surface de l'électrode.

La CV obtenue en milieu PS avec cette électrode traitée a un aspect très différent de la CV de référence : les courants obtenus sont beaucoup plus faibles.

La courbe de CV est fortement modifiée avec un pic très large pour des potentiels compris entre 2,3 et 1,5 V vs Li^+/Li et une quantité de coulomb échangée très faible, le mécanisme semble être fortement influencé par la présence du polymère cationique.

On peut donc penser que les interactions entre la membrane cationique et les PS induisent une limitation du transport de matière et une forte modification des équilibres électrochimiques ce qui expliquent la réduction du courant et le décalage en potentiel.

^g Pour la suite du chapitre, nous nommerons les films cationiques **RC_x**, avec x la masse molaire du PEG de départ

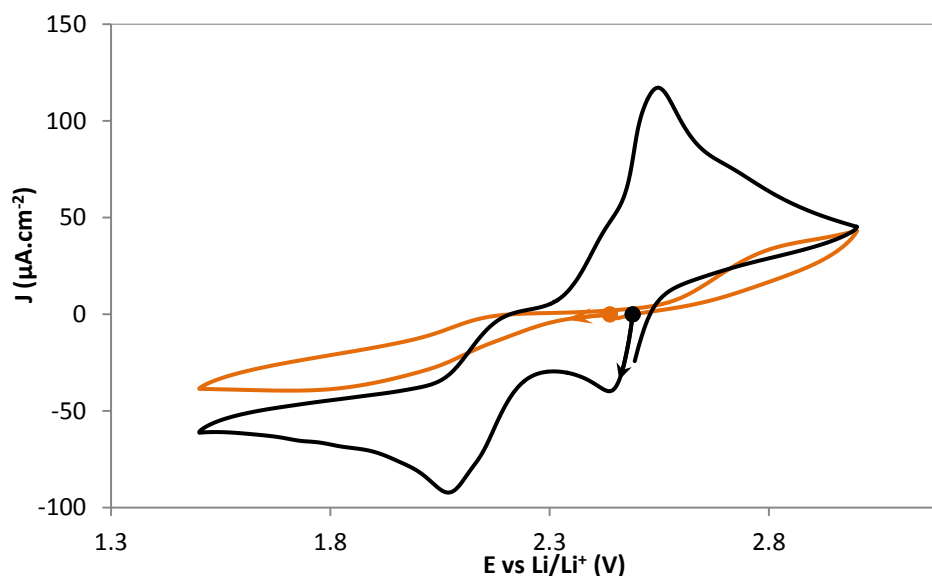


Figure 67 : CV obtenues avec une électrode de travail de carbone vitreux (3 mm de diamètre) nue (en noir) et traitée par un film polymère cationique (en orange), Balayage 5 mV/s entre 1,5V et 3V depuis le potentiel d'abandon ; Le milieu étudié est une solution d'équivalent Li_2S_8 de $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

III.2.2. Etude par spectrométrie UV

Nous savons qu'il est très difficile de quantifier précisément et sans biais les PS en solution. Les quantifier directement dans une membrane gonflée est probablement impossible, mais il est envisageable d'estimer cette quantité par des méthodes indirectes.

III.2.2.1. Etude qualitative via l'U.V. visible dans les solvants éther

La spectroscopie U.V-visible est une technique largement utilisée dans la littérature pour caractériser les polysulfures. Nous l'avons donc mise-à-profit pour mettre en évidence l'absorption des PS par la membrane polymère. Pour cela, des quantités de PS via des solutions concentrées ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ en équivalent Li_2S_8) ont été ajoutées dans une cuve de référence contenant 3 mL d'électrolyte (l'électrolyte est une solution de TEGDME : Diox (1 : 1) + LiTFSI (1M)) et une cuve d'intérêt contenant 3 mL d'électrolyte et un morceau de membrane de RC_{400} d'environ 21 mg (20 μmoles de fonctions ammonium).

Les spectres UV de chacune des cuves ont été enregistrés pour différents temps de réaction. L'absorption due aux PS en solution diminue très rapidement après ajout d'une faible quantité de PS ($5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ en équivalent Li_2S_8 , environ 40 fois moins d'anion que de groupements ammonium présents dans le polymère), dès les premières secondes après l'ajout, tandis que la membrane se colore (Figure 68), signe qu'elle se charge en espèces soufrées. La

membrane cationique joue le rôle d'un piège à PS. Cependant, la solution n'atteint jamais l'absorbance d'un électrolyte sans PS.

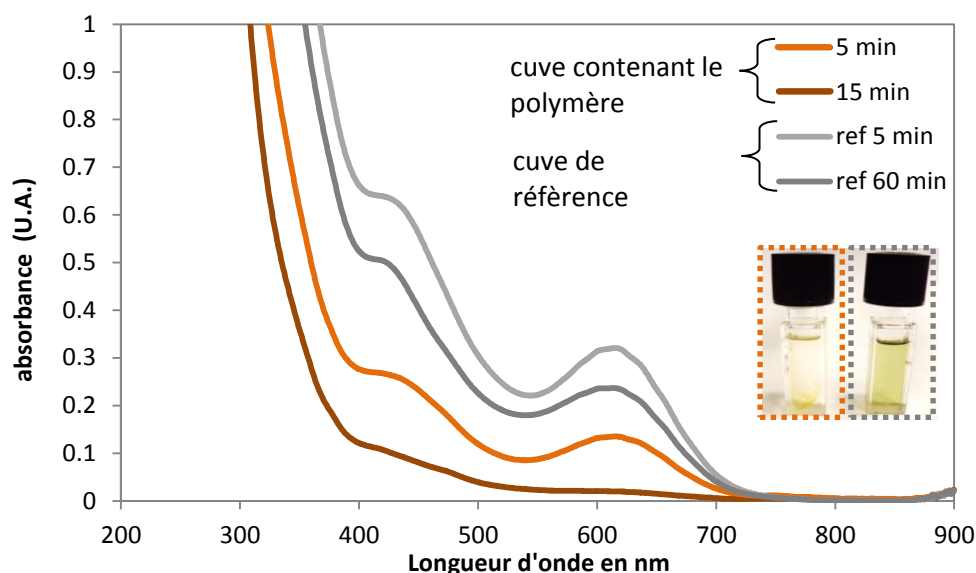


Figure 68 : Spectre UV en fonction du temps après ajout de $5 \cdot 10^{-7}$ moles d'équivalent Li_2S_8 dans 3 ml d'électrolyte TEGDME : Diox (1 : 1) + LiTFSI (1M) et dans ce même électrolyte comprenant une membrane polymère de RC400 (21 mg soit 20 μmol de C^+), l'expérience est effectuée dans des cuves de 10mm fermées à l'aide d'un septum ; les photographies des cuves avec membrane (pointillés orange) et sans membrane (pointillés gris) sont prises après 15 min d'expérience, et, dès les premières minutes, la membrane prend une teinte orangée visible sur la photographie (pointillés orange) tandis que la solution s'appauvrit visiblement en PS.

Lorsqu'une quantité plus importante de PS est ajoutée (6 μmol (12 μmol de fonctions anioniques), soit moins d'un anion pour une fonction ammonium) une diminution de l'absorbance est à nouveau observée. Le système tend donc vers un nouvel équilibre entre la quantité de PS en solution et la quantité de PS absorbés par la membrane (Figure 69). La forte diminution de l'absorbance traduit une forte modification de la concentration en PS de la solution, la membrane polymère est capable d'absorbée une quantité très élevée de PS.

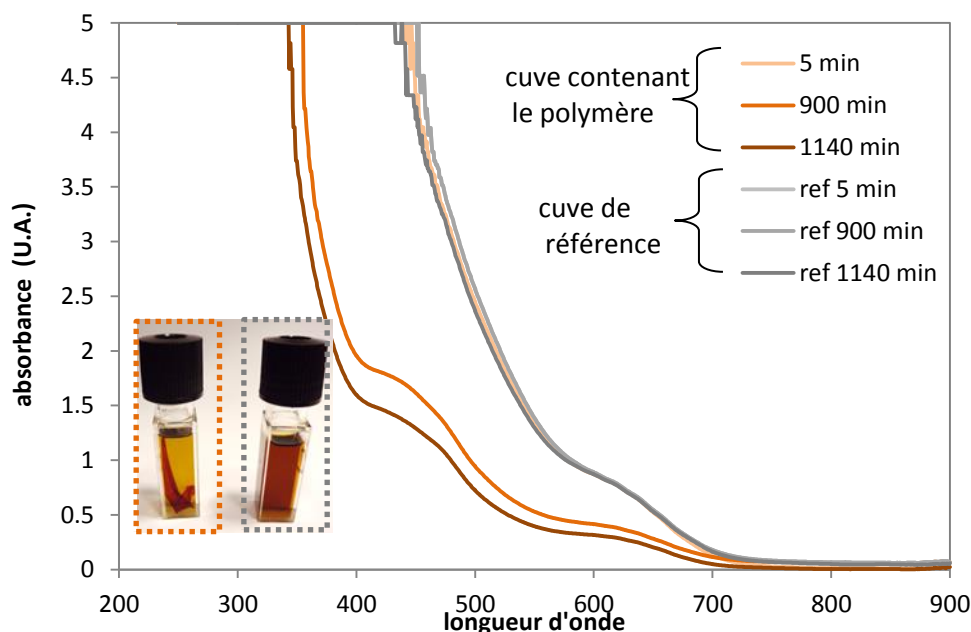


Figure 69 : Spectre UV en fonction du temps après ajout de 6 μ moles d'équivalent Li_2S_8 dans 3ml d'électrolyte TEGDME : Diox (1 : 1) + LiTFSI (1M) et dans ce même électrolyte comprenant une membrane polymère de RC400 (21 mg soit 20 μ moles de C^+), l'expérience est effectuée dans des cuvettes de 10mm fermées à l'aide d'un septum ; la membrane prend une teinte brun-rouge, caractéristique des polysulfures à longue chaîne.

III.2.2.2. Vers une quantification

Il est impossible de quantifier chacune des espèces de PS en solution par spectrométrie UV-visible, car les bandes d'absorption sont larges, nombreuses et leur attribution ne fait pas consensus dans la littérature^{[13][14][15][16]}. De plus les coefficients d'extinction ne sont pas connus et les nombreux équilibres en solution rendent tout étalonnage impossible. Pour autant, il est intéressant de tenter d'estimer la capacité de nos matériaux à retenir les espèces soufrées.

Il est ainsi possible d'évaluer l'ordre de grandeur de la quantité de PS piégés en comparant les spectrogrammes obtenus. La Figure 70 présente deux spectrogrammes très semblables dans leur intensité globale ; le premier correspond à l'électrolyte dans lequel baigne 21 mg de membrane de RC₄₀₀ après l'ajout de 6 μ moles d'équivalent Li_2S_8 et 19 h de stabilisation ; le second correspond à l'électrolyte de référence comprenant 1 μ mole de Li_2S_8 . Même si les deux spectres ne sont pas parfaitement équivalents, en effet les différentes espèces soufrées ne sont pas présentes dans les mêmes proportions, il est raisonnable de faire l'hypothèse que la quantité de matière soufrée en solution est sensiblement la même, ce qui implique que 5 μ moles d'équivalent Li_2S_8 ont été absorbées par le matériau cationique. La quantité de membrane utilisée comprenant 20 μ moles de fonction C^+ , environ 50 % des fonctions C^+ ont ainsi comme contre-ion un anion sulfure (si l'on considère que les PS sont essentiellement des dianions). La membrane cationique est capable d'absorber une très forte

quantité de PS, indiquant des interactions anion soufré/ammonium fortes par rapport aux interactions TFSI/ammonium.

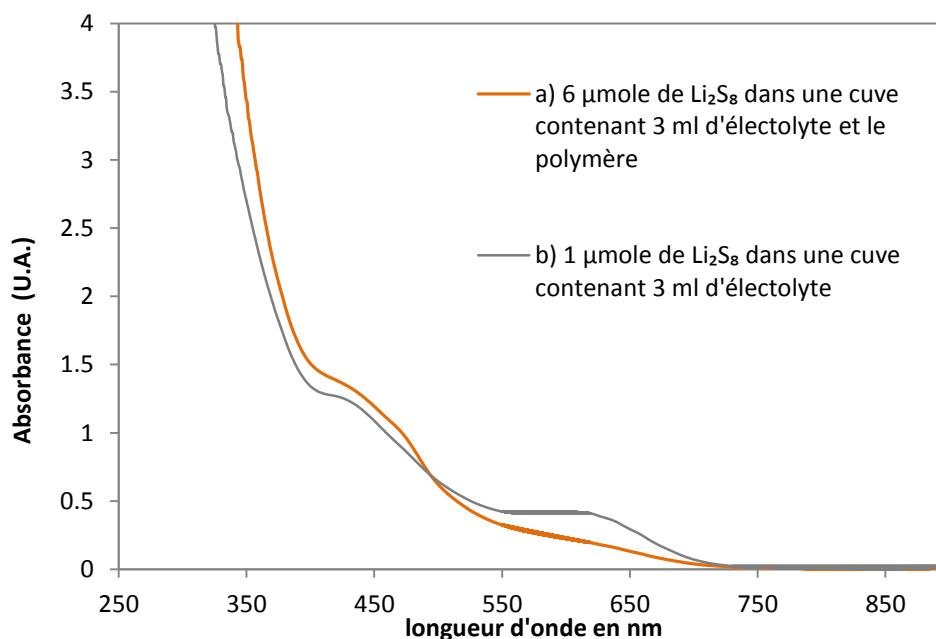


Figure 70 : Comparaison des spectres UV de a) de 3ml d'électrolyte TEGDME : Diox (1 : 1) + LiTFSI (1M) contenant 6 μmoles d'équivalent Li_2S_8 + membrane polymère de RC_{400} (21 mg soit 20 μmoles de C^+) après stabilisation, b) 3ml d'électrolyte TEGDME : Diox (1 : 1) + LiTFSI (1M) contenant 1 μmole d'équivalent Li_2S_8 .

Si l'on revient maintenant sur la différence de l'allure des spectres UV, la proportion de S_3^- (bande à 630 nm) en solution est nettement inférieure en présence de la membrane cationique, ce qui semblerait indiquer une absorption préférentielle de S_3^- , et plus vraisemblablement de S_6^{2-} (du fait de son caractère dianionique), les deux composés étant en équilibre par réaction de dismutation. Nous confirmerons cette hypothèse ultérieurement en modifiant le solvant utilisé.

Cette méthode nous donne une première estimation appelant confirmation. Il a donc été nécessaire de mettre en place une étude complémentaire pour quantifier l'absorption des PS par la membrane cationique. Avant immersion de la membrane dans la solution de PS, les fonctions cationiques ont pour contre ion l'anion TFSI⁻. Le piégeage des anions soufrés se faisant majoritairement par échange d'ion, chaque anion polysulfure piégé implique la libération de TFSI⁻.

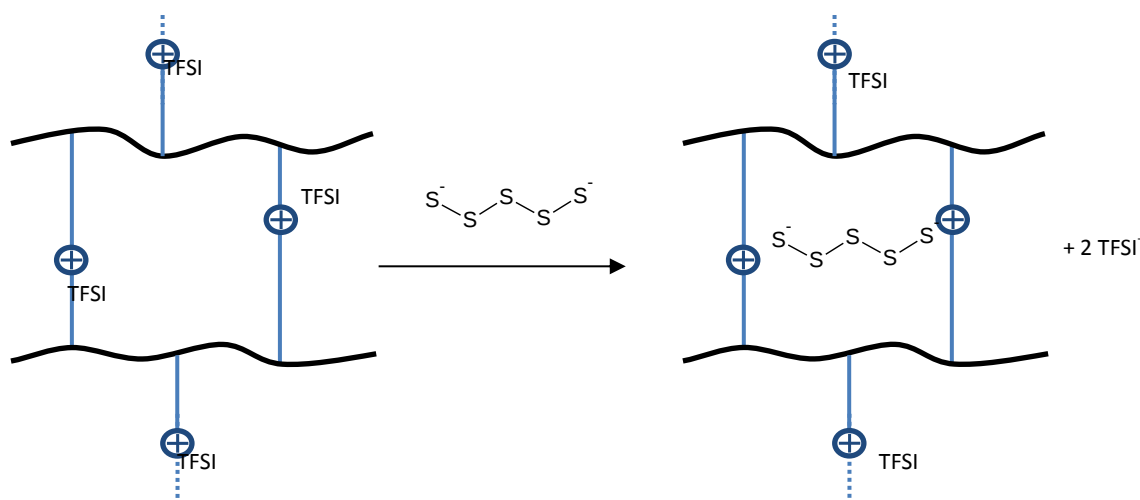


Figure 71 : Représentation schématique de l'échange ionique entre TFSI⁻ et les anions PS.

Les molécules fluorées sont facilement caractérisables par RMN ^{19}F , nous pouvons donc quantifier précisément la quantité de TFSI libéré et présent en solution, en utilisant un étalon interne. Nous avons ainsi dosé la quantité de TFSI libéré par le matériau cationique au contact d'une solution fortement concentrée en polysulfures. L'expérience a été menée avec un ratio $\text{S}/\text{C}^+ = 24$, qui est de l'ordre de grandeur de ceux que l'on rencontrera en cellule Li/S dans la suite du chapitre, et une concentration en PS de 0,1 M. Par rapport aux expériences UV, la quantité et la concentration de PS sont nettement supérieures.

Pour obtenir un signal exploitable au vu des quantités impliquées, il nous faut écarter le sel de l'électrolyte utilisé dans les accumulateurs et travailler avec une solution exempte de LiTFSI. Après une semaine, 60% des anions TFSI⁻ présents dans le polymère sont libérés dans la solution, ce qui implique que 60% des fonctions cationiques ont pour contre-ion un polysulfure. Le temps de stabilisation, plus long que dans le cas de l'étude U.V.-Visible, peut s'expliquer par la géométrie du réacteur, qui est en fait le tube RMN : la métathèse entre la solution et la membrane est ralentie par une surface d'échange plus faible, l'absence d'agitation et probablement la viscosité de la solution.

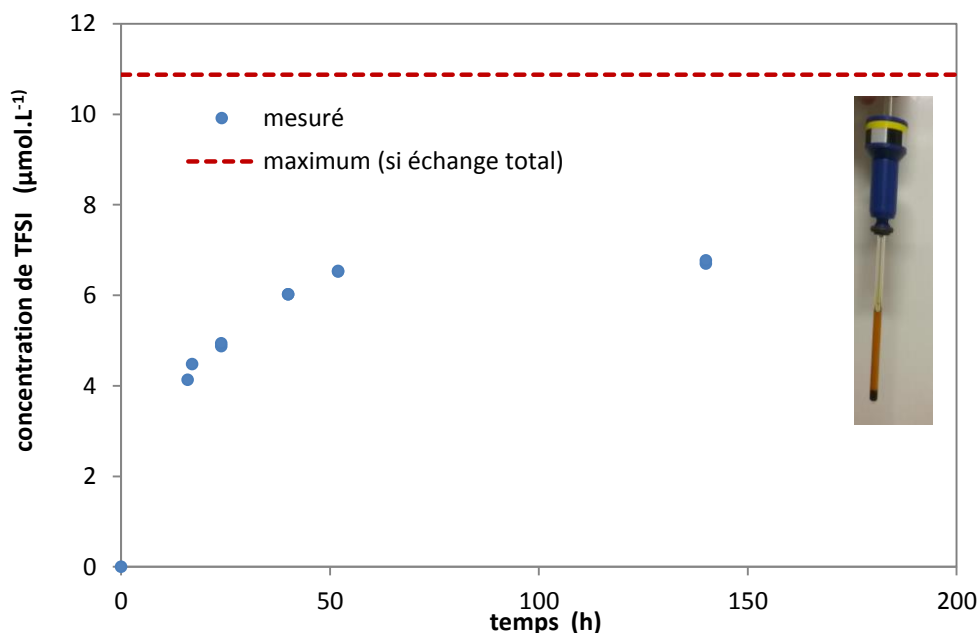


Figure 72 : Suivi de l'évolution de la concentration en TFSI dans le milieu par dosage RMN; la ligne en pointillé rouge correspond à la concentration atteinte dans l'hypothèse d'un échange total des sites cationiques.

Cette étude RMN est cohérente avec l'étude menée par UV-visible, et indique qu'au moins 50% des fonctions C^+ sont complexées avec un anion polysulfure. Les différentes expériences menées semblent indiquer qu'environ 50% des fonctions C^+ présentes dans la membrane polymère interagissent fortement avec les anions polysulfures et ce dans une large gamme de concentration en PS, et pour des rapports S/C^+ notablement différents.

III.2.2.3. Réversibilité de l'interaction

Enfin, une membrane de RC_{400} contenant 20 μ moles de C^+ saturée en espèces soufrées par immersion prolongée dans une solution contenant 5 μ mol d'équivalent Li_2S_8 , est mise dans une cuve UV de 3 mL au contact d'un électrolyte 1 M en LiTFSI sans polysulfure pour étudier une éventuelle libération des anions sulfures.

Alors que l'échange de la totalité des polysulfures contenus dans la membrane par des anions TFSI aurait signifié l'obtention d'une solution d'une concentration de $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en PS, le spectre UV de la solution a une absorbance qui correspond à une concentration nettement inférieure à $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ (il est difficile d'être plus précis, car l'intensité du spectre UV n'est pas directement proportionnelle à la concentration en PS), et montre de manière indiscutable que très peu d'anions sulfures sont échangés et passent en solution. Les interactions entre les anions sulfures et les ammoniums quaternaires étant nettement plus fortes que les interactions ammonium/TFSI, l'échange anion sulfure/TFSI est très limité même en présence d'une très forte quantité de TFSI. Par ailleurs, les espèces présentes en

solution ne sont pas les mêmes que les espèces présentes (du moins en proportion) dans la solution de référence à $1.7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ d'équivalent Li_2S_8 : pas d'absorption à 617 nm ($\text{S}_3^{\cdot-}$) et 450 nm (S_8^{2-}), en revanche deux bandes pouvant être associées au soufre S^0 à 264 et 284 nm^[17] sont observées. Cette différence peut être associée à des interactions spécifiques entre la membrane cationique et certains anions polysulfures mais également par l'effet de dilution^[18].

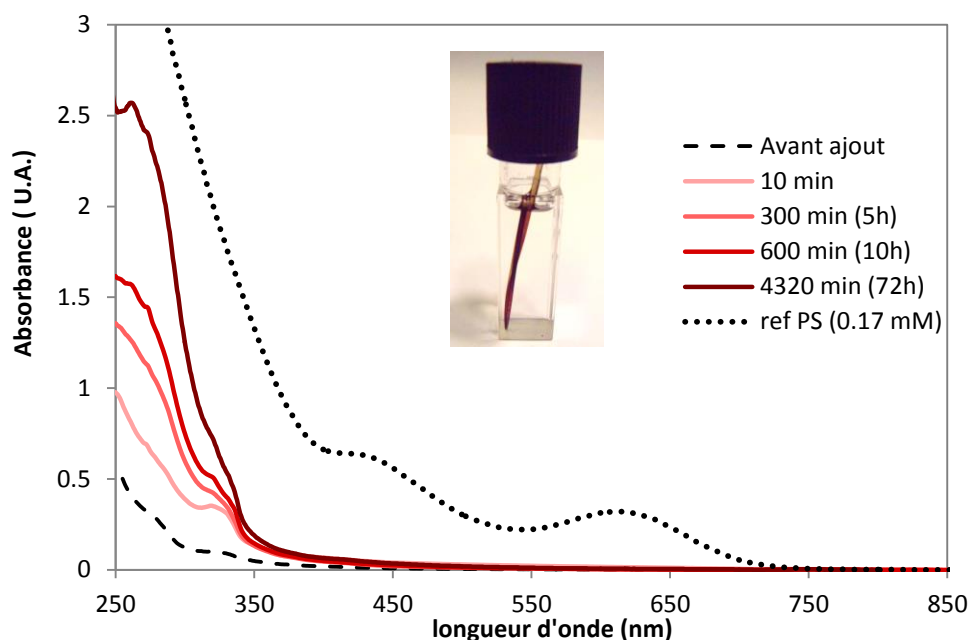


Figure 73 : Comparaisons des spectres UV d'une solution de 3ml d'électrolyte TEGDME / Diox + LiTFSI 1M contenant une membrane polymère de RC_{400} (21 mg soit $20 \mu\text{mol}$ de C^+) saturée en polysulfures pour différents temps d'équilibre au spectre UV d'une solution de référence TEGDME / Diox + LiTFSI 1M contenant $1,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ d'équivalent Li_2S_8 . Cuves de 10mm fermées à l'aide d'un septum.

La force de l'interaction anion/cation peut être décrite par la théorie de HSAB (Hard and Soft Acid and Base) de Pearson^[19]. La théorie HSAB est ainsi utilisée pour prédire les produits des réactions de métathèse. Le cœur de cette théorie est que les acides mous forment des liaisons plus fortes avec les bases molles, alors que les acides durs forment des liaisons plus fortes avec les bases dures. La fonction ammonium est un acide mou alors que les anions TFSI⁻ et R-S^- sont des bases molles, les interactions entre ces anions et la fonction ammonium sont *a priori* fortes, dans ce cas la théorie HSAB ne permet pas de différencier ces deux anions. Pour expliquer le fort déplacement de l'équilibre, un effet stérique pourrait être envisagé, en effet les anions TFSI⁻ sont beaucoup plus volumineux que les anions sulfures, ce qui peut favoriser l'échange dans un système contraint d'un point de vue stérique comme un polymère. De plus les sulfures sont des dianions, ce qui peut également expliquer le déplacement de l'équilibre observé.

III.2.3. Interaction préférentielle

Nous venons de voir que le matériau que nous proposons d'intégrer dans les accumulateurs pour réduire la navette redox, interagit avec les PS, du moins l'interaction entre les anions PS et l'ammonium quaternaire est plus élevée que l'interaction entre TFSI⁻ et celui-ci. Mais, les expériences précédentes ne permettent pas de conclure sur des interactions préférentielles selon la nature des PS (longueur de l'anion PS).

Nous savons que les polysulfures comprennent différentes espèces en équilibre et que cet équilibre dépend des conditions de température, de dilution, mais aussi de la nature du solvant, en particulier sa polarité^[20]. Les solvants polaires, par exemple, induisent une présence plus importante de l'espèce identifiée par sa bande d'absorption à 617 nm associée dans la littérature à la signature de S₃⁻.^{[15][14]}

Pour mettre en évidence une influence de la longueur de la chaîne de PS sur son absorption par la membrane cationique, nous avons réalisé une étude comparative en milieu DMSO (diméthylsulfoxyde) et en milieu éther. La Figure 74 compare les spectres obtenus par solubilisation de 10 µmoles d'un équivalent Li₂S₈ dans une même quantité de solvant. Dans le DMSO, la bande à 617 nm associée à la présence de S₃⁻ est beaucoup plus intense que les bandes à 575 nm et 495 nm associées à l'espèce S₈²⁻. Alors qu'en milieu éther, les bandes à 575 nm et 495 nm sont plus intenses que celle à 617 nm. Cela se traduit par l'obtention d'une solution d'un bleu intense dans le DMSO.

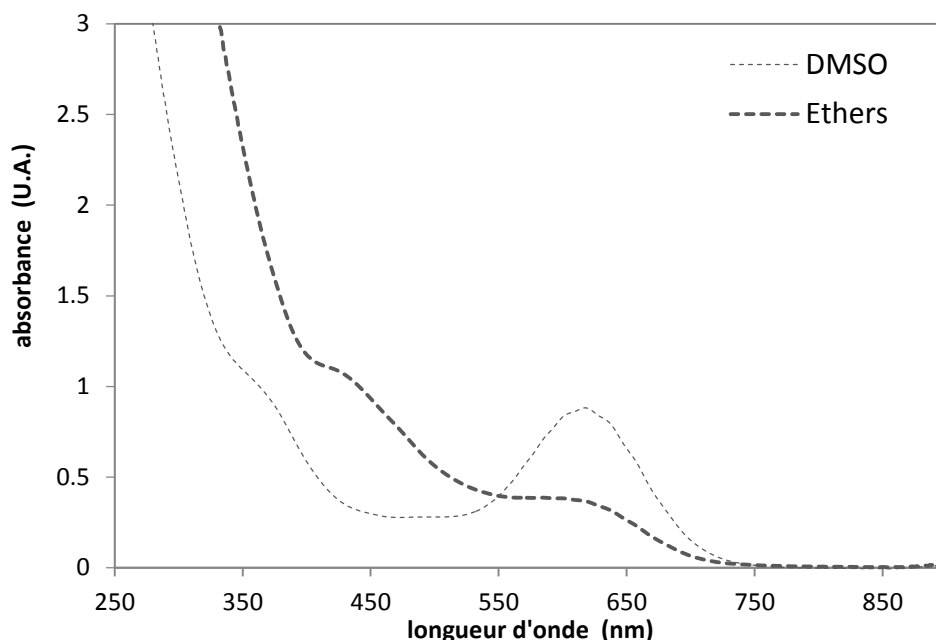


Figure 74 : Comparaison des spectres UV de 10µmoles équivalents Li₂S₈ dissous dans deux solvants de nature différente (soit 3,3 mM).

Comme précédemment, une membrane cationique a été placée dans une solution de Li₂S₈ dans le DMSO. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 75: l'échantillon de membrane cationique se colore en orange, signe *a priori* qu'il se charge en espèces soufrées

en appauvrissant la solution en PS, mais contrairement à l'exemple précédent, cet appauvrissement ne se traduit pas simplement par une diminution de l'intensité de toutes les raies d'absorption (même si cette diminution globale est observée), mais par une modification des équilibres : la signature UV-visible de S_3^- disparaît totalement et très rapidement, tandis qu'une bande à 495 nm associée dans la littérature à S_8^{2-} apparaît très nettement avant de voir son intensité diminuée pour des temps d'équilibre plus long, la solution passe d'une couleur bleu intense à une solution jaune pâle.

Le polymère cationique absorbe les PS du milieu, la membrane se colore et une modification importante des équilibres en solution est observée. Cela pourrait être associé à une absorption préférentielle de certaines espèces *a priori* les espèces ayant un degré d'oxydation intermédiaire comme le S_6^{2-}/S_3^- et/ou à une modification des équilibres en solution associée à une diminution de la concentration en PS. Une telle évolution n'ayant pas été observée en milieu éther, cette forte évolution semble donc être plutôt associée à une augmentation du degré d'oxydation global de la matière soufrée en solution, par absorption préférentielle des chaînes intermédiaires de polysulfures, comme S_6^{2-} puisque la bande qui lui est associée ($\sim 480 \text{ nm}^{[13]}$) diminue, et la bande qui est associée à son produit de dismutation S_3^- disparaît fortement alors qu'elle était la plus intense.

De manière quasi-similaire, il est reporté dans la littérature que l'ajout de S_8 (qui induit une augmentation du degré d'oxydation de la solution) dans une solution contenant un équivalent S_6^{2-} provoque une diminution de la bande à 617 nm (S_3^-) et une augmentation de la bande aux alentours de 500 nm (S_8^{2-}) dans le diméthylacétamide, solvant aux propriétés diélectriques assez proches du DMSO¹⁷.

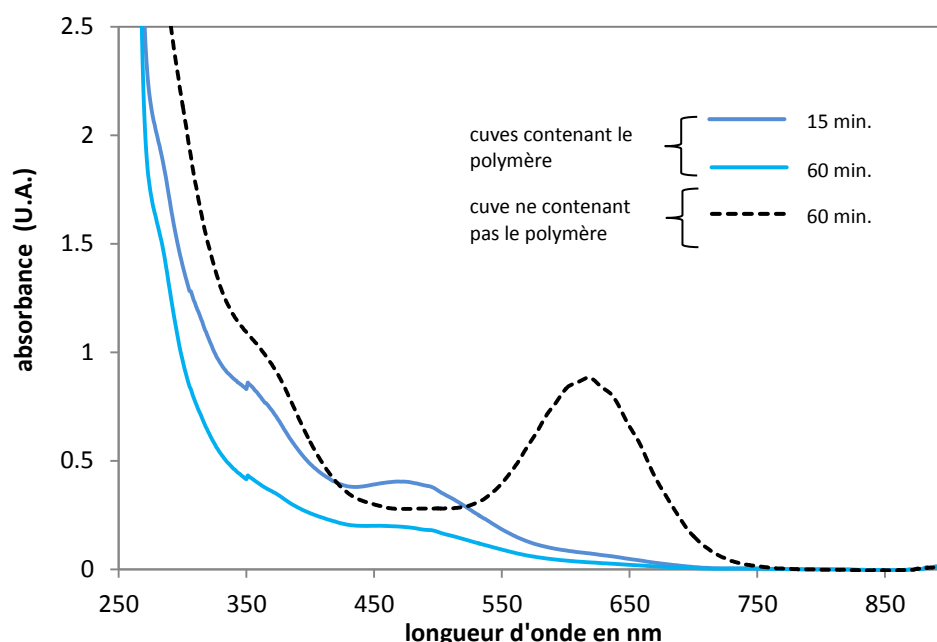


Figure 75 : Comparaison des spectres UV d'une solution de 3ml d'électrolyte DMSO + LiTFSI 1M contenant une membrane polymère de RC₄₀₀ (18 mg soit 19 µmole de C⁺) + 10 µmoles équivalents Li₂S₈ après différents temps d'équilibre et d'une cuve de référence contenant une solution de 3ml d'électrolyte DMSO + LiTFSI 1M + 10µmoles équivalents Li₂S₈; Cuves de 10mm fermées à l'aide d'un septum.

III.3. Etude en configuration batterie

L'avantage premier d'utiliser un polymère capable de réticuler puis de gonfler au contact des solvants est de pouvoir être utilisé indifféremment en tout point de l'accumulateur. Une limite majeure doit cependant être prise en compte : les propriétés mécaniques des membranes après gonflement, sont trop faibles pour que le matériau cationique développé puisse être utilisé sous forme d'un film autosupporté. Le matériau a donc été systématiquement associé à un support. La membrane cationique a donc été déposée sur les différents composants de la cellule électrochimique, les électrodes négative et positive et sur un séparateur poreux ou dense. Nous allons étudier les propriétés électrochimiques de ces quatre variantes.

La cellule utilisée dans ce travail est représentée dans la Figure 76.

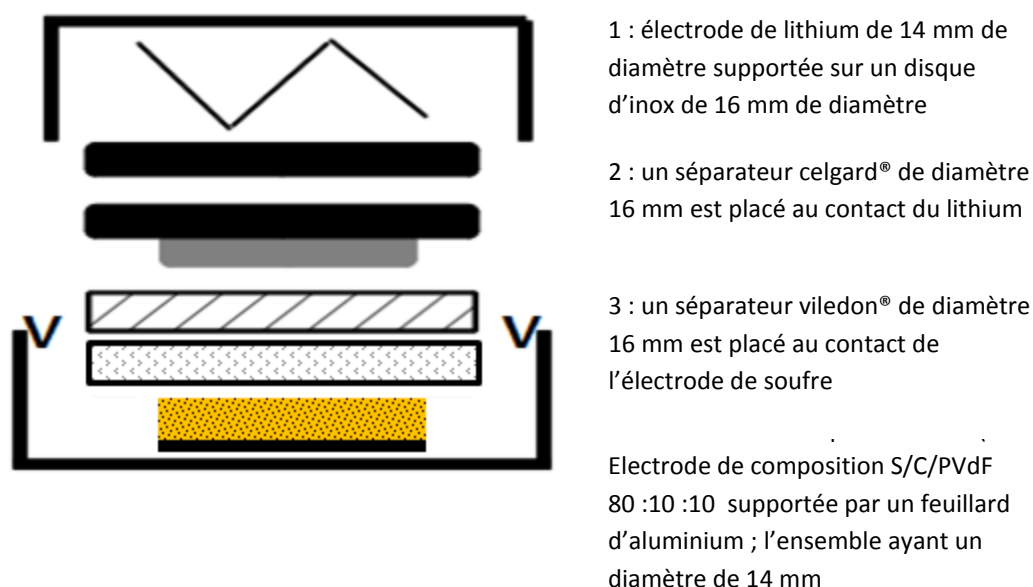


Figure 76 : Cellule de type « pile-bouton » utilisée dans ce travail. L'électrolyte est composé de TEGDME / Diox (1 : 1) + LiTFSI 1M.

III.3.1. *Protection de l'électrode négative*

Afin d'éviter la réactivité des PS avec l'électrode négative et les effets néfastes en découlant, un film cationique de RC₄₀₀ a directement été déposé à la surface du lithium en vue de sa protection. Il y a peu d'exemples dans la littérature de mise en forme d'une protection directement sur l'électrode lithium car celle-ci est difficile à modifier du fait de sa grande réactivité.

III.3.1.1. Dépôt de la protection

Le matériau cationique est, c'est ce qui a motivé sa conception, simple à mettre en forme ; le choix que nous avons fait ici est d'utiliser la coulée évaporation pour déposer le film directement sur une feuille de lithium utilisée comme électrode négative. Elle consiste en la dissolution de toutes les espèces nécessaires (PC₄₀₀, DADMA, TFSI et l'agent de réticulation) à la formation de la membrane dans un solvant adapté, puis la coulée de cette solution sur la surface à protéger. L'évaporation du solvant laisse sur la surface un film qui sera réticulé (Précisons ici que cette réticulation *a posteriori* rendra, en théorie, insoluble le matériau dans tous les solvants, y compris ceux utilisés lors de sa mise en forme). Dans notre cas nous utilisons une solution de dioxolane contenant du PC₄₀₀ et du DADMA TFSI proportion 1/1, ainsi que le photo-amorceur Irgacure 2959^h.

Il est nécessaire d'utiliser un solvant organique pour des raisons évidentes de compatibilité avec le lithium métallique mais aussi parce que le DADMA, TFSI est insoluble dans certains solvants ; le dioxolane présente l'avantage d'être facile à évaporer (bp : 75°C) et de solubiliser tous les réactifs ; il sera dans la suite de ce document, sauf mention contraire, le solvant utilisé pour les mises en forme.

Les premiers essais de dépôt de polymère sur une électrode de lithium se sont heurtés à l'impossibilité d'obtenir une réticulation satisfaisante : le polymère après traitement UV reste soluble dans les solvants éthers. En effet le photo-amorceur utilisé possède des fonctions facilement réductibles par le lithium, cette réactivité empêche la réticulation ultérieure de la membrane, il est donc nécessaire de réduire la réactivité de la surface du lithium au moins durant la phase d'évaporation, en la passivant. Pour cela nous avons mis l'électrode de lithium à protéger en contact avec une atmosphère saturée en chlorure de thionyle pendant soixante minutes avant de procéder à la coulée évaporation du film. Les propriétés passivantes du SO₂Cl₂ sur le lithium sont connues^[21] (formation d'une SEI homogène très majoritairement composé de LiCl^[22]) et s'avèrent suffisantes pour permettre l'obtention d'un film réticulé et insoluble.

^h Que nous appellerons dorénavant I2959

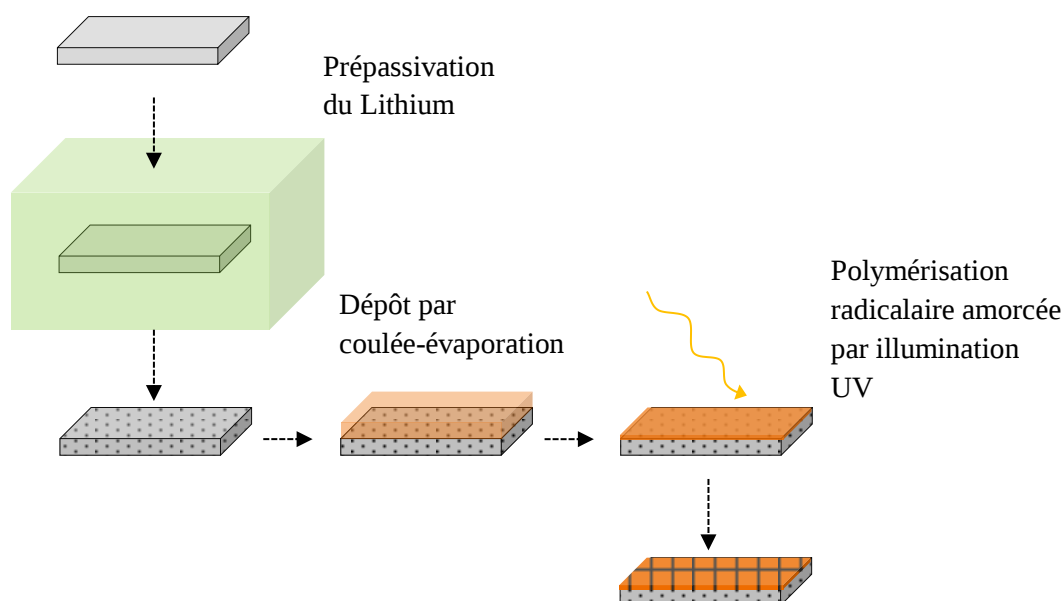


Figure 77 : Différentes étapes du dépôt d'un film de polymère sur l'électrode de lithium : passivation de la surface du lithium, coulée-évaporation du mélange et polymérisation par illumination U.V. pour obtenir un film réticulé.

L'électrode négative a été protégée avec un film de 10 mg, (12 μ moles de C^+) réparti sur un disque (électrode et support) de 14 mm de diamètre (1,5 cm^2), pour déterminer l'épaisseur du film déposé nous avons évalué la densité du mélange en le supposant idéal.

$$\frac{1}{\rho_{mél}} = \frac{x_{PC400}}{\rho_{PC400}} + \frac{x_{P(DADMA,TFSI)}}{\rho_{P(DADMA,TFSI)}} = 1.25 \text{ g.cm}^{-3}$$

Avec $\rho_{mél}$ la masse volumique du mélange, x_{PC400} la fraction massique de PC400 dans le mélange, $x_{P(DADMA,TFSI)}$ la fraction massique de DADMA,TFSI, ρ_{PC400} la masse volumique du PC 400 (prise égale à celle du POE), $\rho_{POE} = \rho_{PC400} = 1.11 \text{ g.cm}^{-3}$ ^[23] et $\rho_{P(DADMA,TFSI)}$ la masse volumique du DADMA,TFSI (prise égale en première approximation à celle du N-méthyl-N-propyl-pyrrolidinium du fait de la similitude des fonctions ammonium), $\rho_{Py13} = \rho_{P(DADMA,TFSI)} = 1.44 \text{ g.cm}^{-3}$ ^[24].

L'épaisseur attendue est donc d'environ 55 μm .

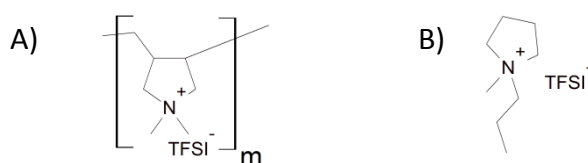


Figure 78 : Structure du P(DADMA,TFSI)(A) et du N-méthyl-N-propyl-pyrrolidinium (Py13)(B).

III.3.1.2. Comparaison de l'allure des courbes galvanostatiques

L'électrode négative ainsi protégée est assemblée avec une électrode positive ayant un grammage $3,3 \text{ mg}_{\text{soufre}}.\text{cm}^{-2}$ (le grammage sera systématiquement exprimé en mg de matière active, ici le soufre, par cm^{-2} d'électrode). C'est un grammage assez élevé au regard de ce que l'on peut trouver dans la littérature^{[25][26][27][28]}; ce sera le cas dans toute la suite du chapitre. La cellule obtenue est cyclée à faible régime de charge/décharge, les performances obtenues sont comparées à celles d'une cellule ne contenant pas le polymère cationique. Chaque cellule « modifiée » est comparée avec une cellule de référence intégrant une électrode positive provenant du même lot d'électrode et une électrode négative parfaitement équivalente. Dans tous les cas, les expériences ont été reproduites au moins deux fois et les résultats ont été similaires.

Nous avons fait l'hypothèse que la navette redox influence essentiellement la charge et de manière négligeable la décharge.

Les cinq premiers cycles ayant des allures équivalents de courbe, nous avons choisi de comparer les troisièmes cycles (Figure 20). En effet lors des deux premiers cycles, les pertes de capacité élevées (~25% de perte de capacité entre la première et la deuxième décharge, puis ~10% de perte entre la deuxième et la troisième), faussent l'appréciation de la navette redox. En pratique, les rendements calculés à partir de ces premiers cycles sont supérieurs à 100 %. A partir du troisième cycle, la perte de capacité par cycle devient négligeable devant l'effet de la navette redox, et la capacité de décharge devient quasi constante avec des valeurs qui sont très inférieures à la capacité théorique (1675 mAh/g).

L'efficacité coulombique a été déterminée selon

$$R = \frac{D_n}{C_n}$$

Avec D_n et C_n les capacités en décharge et en charge du $n^{\text{ième}}$ cycle.

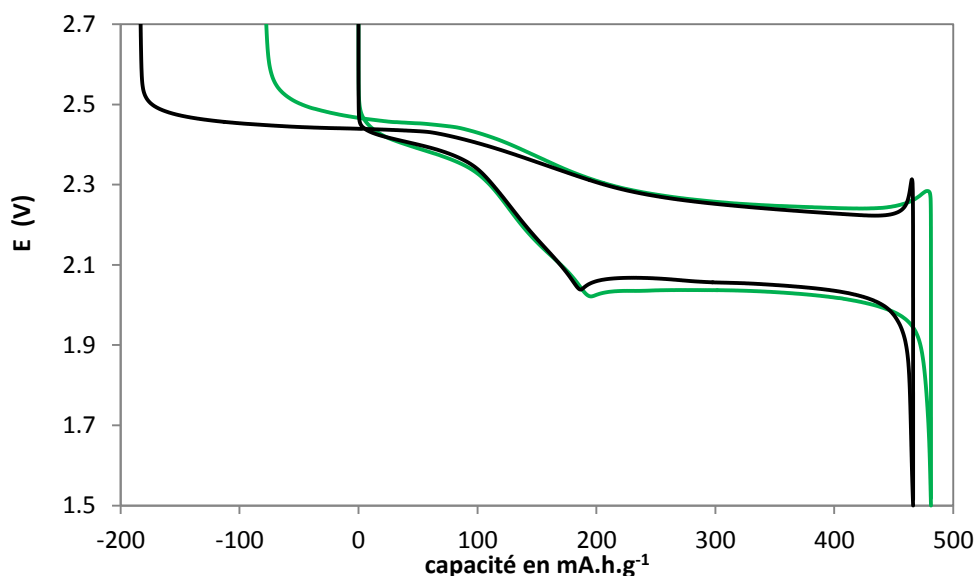


Figure 79 : Comparaison de l'allure du troisième cycle pour une cellule de référence (en noir, grammage : $2,8 \text{ mg.cm}^{-1}$) et une cellule intégrant une électrode de lithium modifiée (en vert, grammage $3,38 \text{ mg.cm}^{-1}$. Régime C/50-D/50 (charge et décharge en 100 heures).

L'allure identique des courbes indique que le mécanisme de décharge n'est pas modifié par la présence de la membrane cationique. Le film déposé sur le lithium n'affecte pas la nature des espèces présentes à l'interface de l'électrode positive ou, en tout cas, insuffisamment pour affecter l'allure de la courbe de décharge. En effet, on retrouve les deux plateaux usuellement observés avec des longueurs de plateaux comparables.

Les courbes de charge présentent également une allure similaire mais la capacité relative au deuxième plateau est nettement différente. La capacité de charge, pour les deux cellules, est plus importante que la capacité de décharge ; cet effet, associé à la navette redox, est particulièrement visible pour le régime lent utilisé dans cette étude C/100 et en l'absence de LiNO_3 . La capacité de charge est toutefois, bien est plus importante dans le cas du système utilisant le lithium non modifié avec une efficacité coulombique de 70 %, contre un rendement de 85 % avec un lithium protégé.

Les deux cellules présentent également de faibles polarisations, indiquant que la modification du lithium n'engendre pas une augmentation importante de la résistance interne de l'accumulateur. Ce fait est cependant à relativiser, le régime utilisé ici étant très faible.

Cette comparaison nous permet d'affirmer que, toutes choses étant égales par ailleurs, l'ajout d'un film cationique sur l'électrode de lithium permet de réduire de manière significative la navette redox, sans toutefois l'éliminer totalement sans autre effet sur le fonctionnement de l'accumulateur.

III.3.1.3. Etude en cyclage

Les cellules ont subi trente cycles de charge et décharge, à différents régimes de décharge, mais toujours avec une charge lente (C/50) pour mettre en évidence la navette redox (hormis la première charge, effectuée à C/100) .

La Figure 80 présente les capacités récupérées en décharge pour la cellule modifiée et la cellule de référence ainsi que les efficacités coulombiques associées.

Les capacités récupérées sont faibles, mais cohérentes avec la littérature pour des électrodes positives composites de ce type^[29] (les électrodes utilisées par Barchasz^[30] et Waluś^[31] de composition similaire présentent une capacité qui décroît très rapidement et se stabilise à 300 mAh.g⁻¹). Il n'y a pratiquement aucune différence entre les deux cellules, ce qui implique que le film, dans cette configuration n'a pas d'impact sur les performances en termes de capacité ce qui est cohérent avec les observations faites sur l'allure comparée des deux courbes (cf Figure 79) lors des premiers cycles. Cette étude montre clairement que le film polymère déposé sur le lithium métallique n'induit pas une résistance importante qui serait néfaste à la capacité restituée à fort régime.

En revanche les efficacités coulombiques mesurées sont bien meilleures dans le cas de l'électrode protégée, et ce sur de nombreux cycles. Les efficacités coulombiques de la cellule de référence s'effondrent à partir du septième cycle passant de 70%, à environ 20% au quinzième cycle. Ces performances sont évidemment très mauvaises mais rappelons que les conditions ont précisément été choisies pour que le phénomène de navette redox soit clairement visible. Si nous nous penchons sur la cellule modifiée, nous pouvons constater une nette amélioration des efficacités coulombiques qui restent supérieures à 70% jusqu'au seizième cycle et supérieures à 50% jusqu'au vingt-et-unième.

Les interactions entre les PS et le polymère cationique, mise en évidence par spectroscopie sont capables de limiter la navette redox très probablement en ralentissant la diffusion des PS.

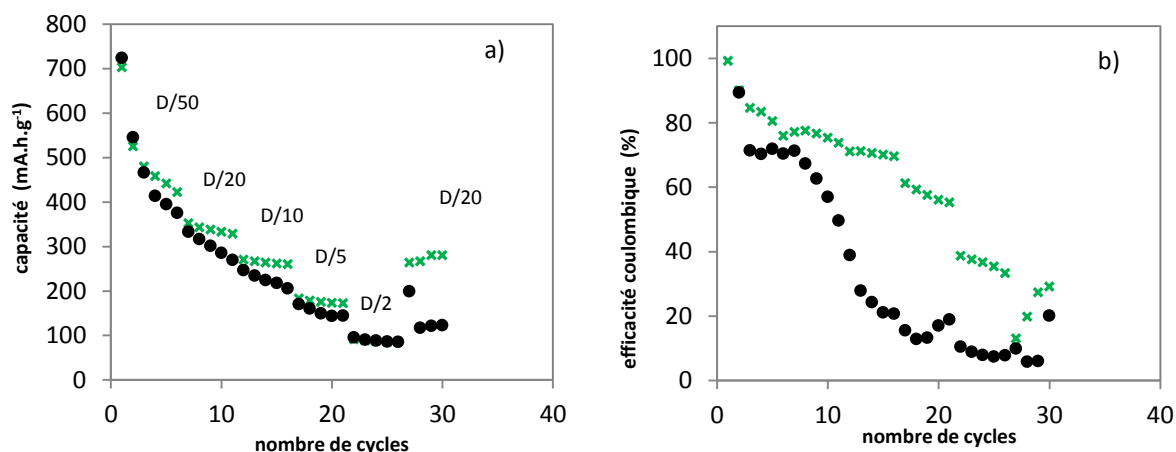


Figure 80 : Evolution de la capacité mesurée en décharge (a) et de l'efficacité coulombique au cours des cycles (b) pour une cellule de référence (en noir) et une cellule modifiée (en vert) ; grammage de l'électrode 2,8 mg.cm⁻².

Le phénomène de navette redox n'est cependant pas supprimé, l'effet bénéfique diminue au cours des cycles, avec une efficacité coulombique qui décroît à la fois lors du changement de régime (très visible par exemple entre le cycle 16 et le cycle 17 qui correspond au passage du régime D/10 à un régime D/5), et dans une moindre mesure, lors du cyclage à un régime donné (notamment à partir du cycle n°17). Ces évolutions du rendement peuvent s'expliquer par le fait que la capacité de décharge diminue de manière notable avec l'augmentation du régime (moins de Li₂S formé) alors que le temps de charge qui reste de 50 heures laisse le même temps au phénomène de navette redox, le rendement $C_{\text{décharge}} / C_{\text{charge}}$ diminue donc.

Pour mieux visualiser ce phénomène et s'affranchir du changement de régime, il est pertinent de raisonner, non pas en efficacité coulombique, mais en capacité associée à la navette redox (c'est-à-dire, la valeur de la capacité de la charge excédentaire Figure 81). A partir du troisième cycle la capacité associée à la navette redox est quasi stable avec une valeur voisine de 100 mAh.g⁻¹ jusqu'au dix-septième cycle, à partir duquel elle augmente assez fortement. Cette forte évolution peut être associée à la dégradation du film. Cette détérioration pourrait s'expliquer par les changements de morphologie que subit l'électrode de lithium lors du cyclage, et qui sont d'autant plus importants que les régimes sont élevés^[32]. Ces évolutions de la morphologie du lithium induisent sans doute des contraintes mécaniques fortes au niveau du film polymère qui peut alors se craqueler, laissant alors diffuser les PS.

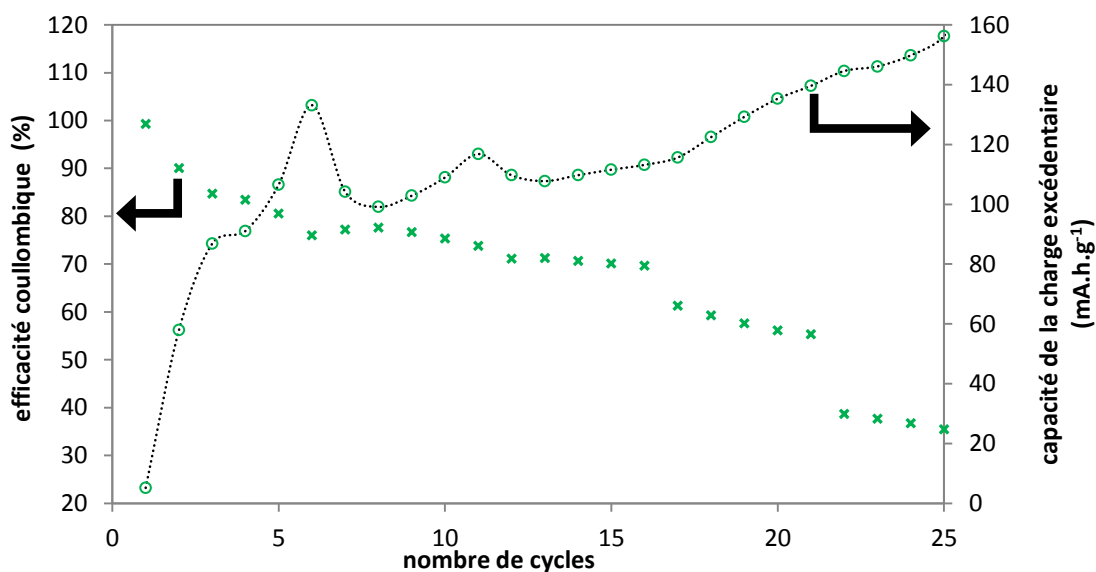


Figure 81 : Evolution de la charge excédentaire due à la navette redox pour la cellule modifiée exprimée en capacité (les cercles évidés) et de l'efficacité coulombique (les croix) en fonction du nombre de cycles.

Ces résultats montrent malgré tout une amélioration des performances d'un accumulateur Li/S, même si temporaire du fait des évolutions trop importantes de l'interface lithium/électrolyte et sont une preuve de concept intéressante pour un matériau cationique utilisé en tant que protection de l'électrode de lithium

III.3.2. Modification de l'électrode positive

Beaucoup d'études existantes^{[33][34][35]} rapportent les performances d'électrodes composites intégrant des matériaux spécifiques conçus pour augmenter la rétention des polysulfures au sein de l'électrode. Nous pouvons utiliser le matériau cationique développé pour modifier cette fois l'électrode positive. Nous avons utilisé le même copolymère, le RC₄₀₀, que pour la modification de l'électrode négative.

III.3.2.1. Modifier une électrode composite

La protection de l'électrode positive s'effectue de la même façon que dans le cas précédemment (Figure 82), la coulée-évaporation du film cationique sur une électrode composite à base de soufre suivie de sa photo-réticulation. L'électrode de soufre n'étant pas réactive, il est possible d'effectuer cette opération sans prétraitement, ni atmosphère protectrice particulière.

L'électrode que nous avons choisie est une électrode classique obtenue par mélange d'un matériau actif, d'un liant polymère et d'un conducteur électronique, mais il est possible d'appliquer une telle modification à tout type d'électrode positive nonobstant leur complexité de fabrication, en rajoutant simplement cette étape complémentaire.

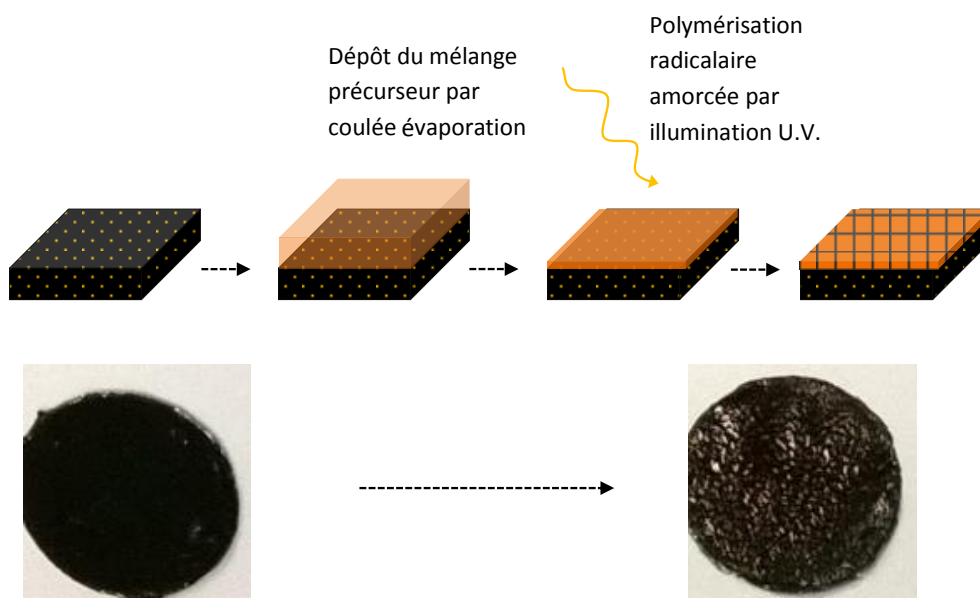


Figure 82 : Etapes du dépôt d'un film polymère sur une électrode composite de soufre : coulée-évaporation du mélange polymérique et polymérisation pour obtenir un film réticulé.

L'électrode positive a été ainsi protégée par un film de 10 mg, ($12 \mu\text{moles de C}^+$) sur une électrode de 14 mm de diamètre ($1,5 \text{ cm}^2$). Si on néglige la texturation de l'électrode, et l'irrégularité de la surface, l'épaisseur attendue est de 55 μm environ.

III.3.2.2. Allure des courbes électrochimiques

Contrairement à l'étude menée sur le lithium, l'allure des courbes de décharge évolue au cours des premiers cycles, il est donc intéressant de regarder la première décharge avant de comparer comme nous l'avons fait précédemment les courbes du troisième cycle pour la cellule modifiée et une cellule de référence.

Lors de la première décharge de la cellule modifiée, le profil en potentiel est identique à celui de la cellule de référence. Les capacités obtenues sur le premier plateau et la zone de transition sont semblables alors que le second plateau est beaucoup plus court (170 mAh.g^{-1} contre 400 mAh.g^{-1} pour la cellule de référence). Le second plateau est associé à la réduction des espèces soufrées à chaînes moyennes (S_4^{2-}) en Li_2S insoluble. Il y a donc dans le cas de

l'électrode modifiée, moins d'espèces PS à chaînes moyennes ou courtes pouvant se réduire, sans doute associée au piégeage de celles-ci par le polymère.

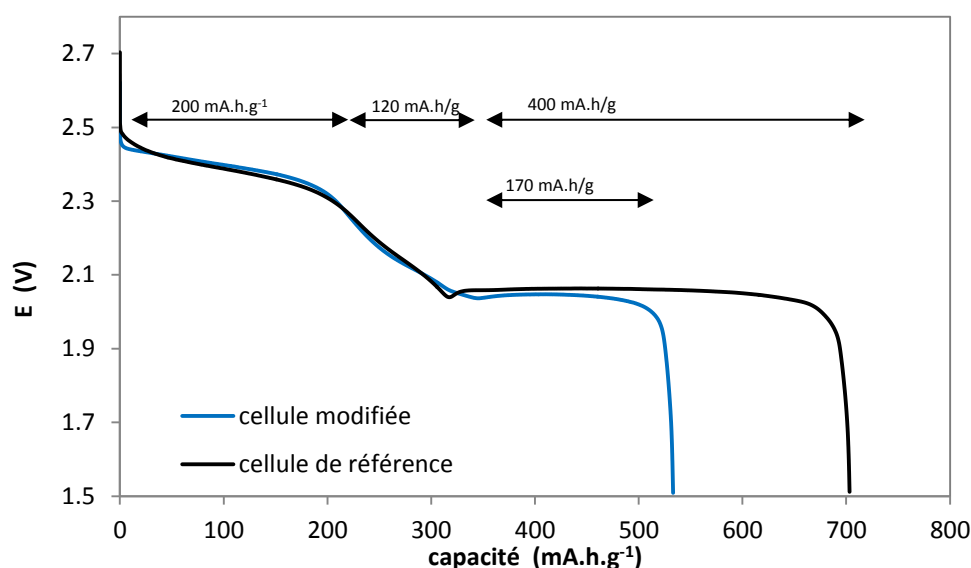


Figure 83 : Comparaison de la 1^{ière} décharge d'une cellule de référence (en noir) et d'une cellule intégrant une électrode positive modifiée (en bleu) pour un régime C/100 à 25°C; Grammage de l'électrode 3,3 mg.cm⁻².

<i>Quantité de C+ contenu dans le polymère</i>	<i>Quantité de S₈ présent dans l'électrode</i>
12 μmol	20 μmol de S₈

Tableau 7 : Quantité d'ammonium présent dans la membrane de RC₄₀₀ et de soufre présent au sein de l'électrode.

En effet si l'on calcule le nombre de mole de soufre présent dans l'électrode et si l'on compare cette valeur au nombre de mole de C⁺ de la membrane, la quantité de PS pouvant être piégée par la membrane polymère est loin d'être négligeable.

Toutefois, pour les cycles suivants, les deux cellules présentent des comportements quasi similaires (Figure 84), avec des capacités pour la cellule modifiée et la cellule de référence, identiques et égales à 400 mAh/g lors du quatrième cycle

La différence la plus notable, en termes de potentiel est obtenue dans la zone de transition (entre les deux plateaux en potentiel) avec un potentiel inférieur, pour une capacité donnée, pour la cellule modifiée et une inflexion du potentiel plus visible. Alors que les potentiels du deuxième plateau sont très proches, avec un potentiel légèrement inférieur pour la cellule modifiée de 20 mV, qui pourrait être induit par la présence de la membrane et une légère augmentation de la résistance interne de la cellule. Pour la capacité, même si équivalente pour

la décharge dans son ensemble, des différences notables existent avec une capacité du premier plateau (associée à la réduction de S_8 en S_6^{2-}) plus faible pour la cellule modifiée que pour la cellule de référence, des capacités équivalentes dans la zone de transition et un deuxième plateau sensiblement plus long pour la cellule modifiée (272 mAh.g^{-1} contre 255 mAh.g^{-1}).

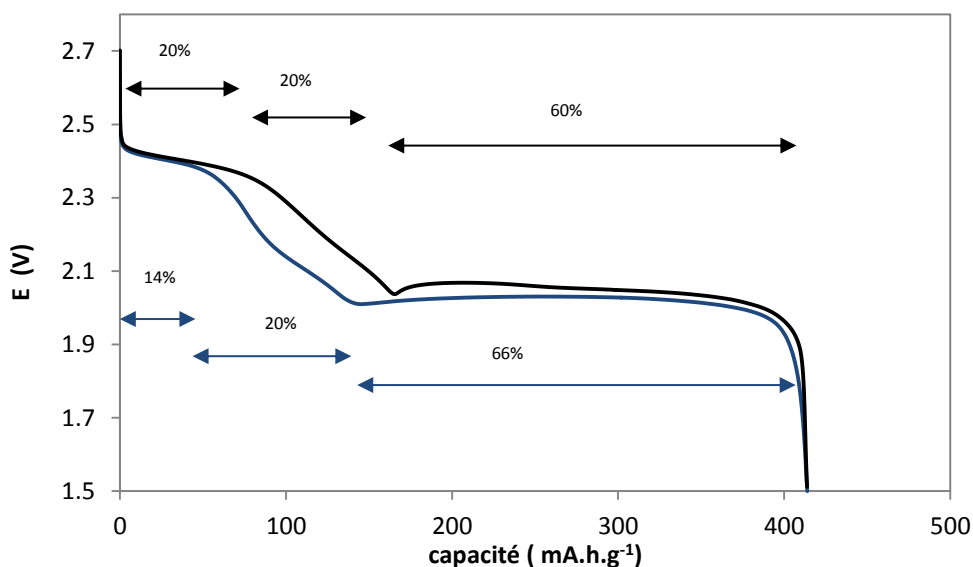


Figure 84 : Quatrième décharge d'une cellule de référence (en noir) et d'une cellule modifiée (en bleu) à un régime de D/50 à 25°C; grammage de l'électrode 3,3 mg.cm^{-2} .

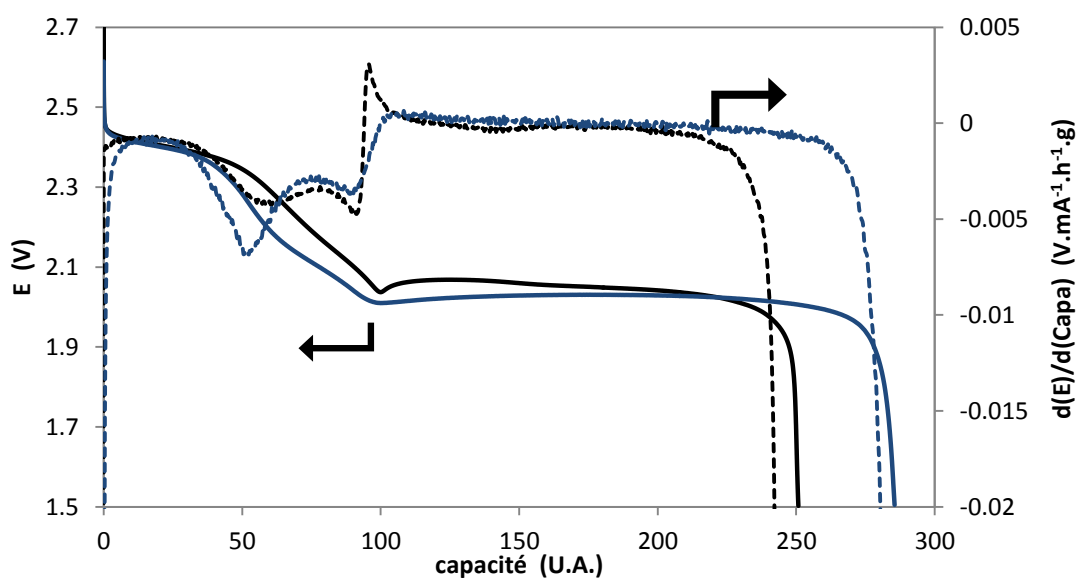


Figure 85 : Quatrième décharge (normalisée) d'une cellule de référence (en noir) et d'une cellule modifiée (en bleu) avec leur dérivée représentée en pointillé (référence en noir et cellule modifiée en bleu).

Les dérivées présentent des allures proches avec trois pics dans la zone de transition, associées à des modifications de réactions électrochimiques. Pour la cellule modifiée, le premier pic (transition entre S_8 donne S_8^{2-} et S_8^{2-} donne S_6^{2-}) est plus marqué alors que le pic associé, dans la littérature, à l'apparition des premières cristallites de Li_2S l'est beaucoup

moins. Ces différences, induites par l'action de la membrane, pourraient être associées au fait que les interactions ammonium/PS semblent être plus favorables avec S_6^{2-} (ou S_3^-) qu'avec les autres PS (voir l'étude UV-visible ci-dessus). En effet S_6^{2-} intervient dans les deux équilibres électrochimiques présents dans la zone de transition, avec respectivement S_8^{2-}/S_6^{2-} et S_6^{2-}/S_4^{2-} (même si nous savons que les équilibres sont plus complexes que cela : cf Chapitre I). La zone de transition correspondant à la concentration maximale en PS solubles dans l'électrolyte, la polarisation observée pourrait également être attribuée à une augmentation significative de la résistance de l'électrolyte du fait des interactions ioniques entre les PS et la membrane cationique. Il faut cependant noter que dès le début du second plateau et la formation de Li_2S , alors qu'il y a encore beaucoup de PS en solution, essentiellement Li_2S_4 la différence en termes de polarisation devient négligeable, indiquant clairement que le profil en potentiel est largement influencé par les interactions préférentielles entre certains PS et la membrane cationique.

Si l'on s'intéresse à la charge, outre la modification liée à la navette redox qui diminue de manière significative le potentiel du plateau de fin de charge, aucune autre modification n'est observée. En particulier, la réoxydation de Li_2S en PS à chaînes moyennes n'est pas affectée par la présence de la membrane, le petit saut en potentiel du début de charge associée à la difficulté d'oxyder Li_2S du fait de son caractère isolant a exactement la même intensité. De plus, le premier plateau observé en charge est exactement au même potentiel en présence ou non de la membrane, la membrane n'induit pas une polarisation supplémentaire comme ce qui avait été observé au début du deuxième plateau de décharge. En charge, les zones de transition en potentiel (entre les deux plateaux) et au niveau du deuxième plateau sont difficilement comparables du fait de la navette redox importante obtenue en absence de membrane polymère. Toutefois si l'on compare le potentiel du deuxième plateau de la cellule modifiée au potentiel obtenu avec une cellule contenant du $LiNO_3$ (cf figure 8), nous obtenons des valeurs très similaires avec 2,47V pour la cellule modifiée contre 2,45V pour une cellule standard contenant du $LiNO_3$. Aucun phénomène de polarisation n'est donc observé en charge, ce qui conforte notre hypothèse sur une modification des potentiels en décharge associée à des modifications d'équilibres chimiques.

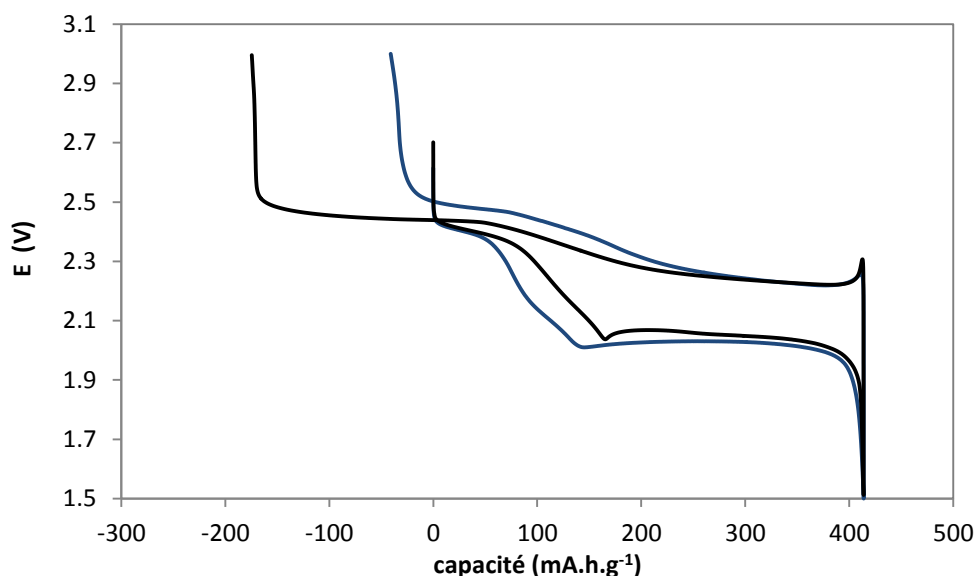


Figure 86 : Quatrième cycle d'une la cellule de référence (en noir) et d'une cellule modifiée (en bleu) au régime D/50-C/50 à 25°C; grammage de l'électrode 3,3 mg.cm⁻².

III.3.2.3. Etude en cyclage

Les capacités en décharge pour la cellule modifiée sont équivalentes à celles de la cellule de référence hormis pour les deux premiers cycles, phénomène explicité précédemment et les cycles à partir du trentième : les capacités en décharge pour la cellule modifiée sont alors nettement supérieures à celles obtenues avec la référence. Notons aussi que l'expérience a pu se prolonger jusqu'à 70 cycles pour la cellule modifiée, avec une capacité de 200 mAh.g⁻¹ à la fin de l'expérience. Ces deux phénomènes positifs s'expliquent par une efficacité coulombique nettement supérieure dans le cas de la cellule modifiée. La réduction du phénomène de navette redox limite la dégradation des électrodes, d'où des capacités plus élevées lors d'un cyclage prolongé.

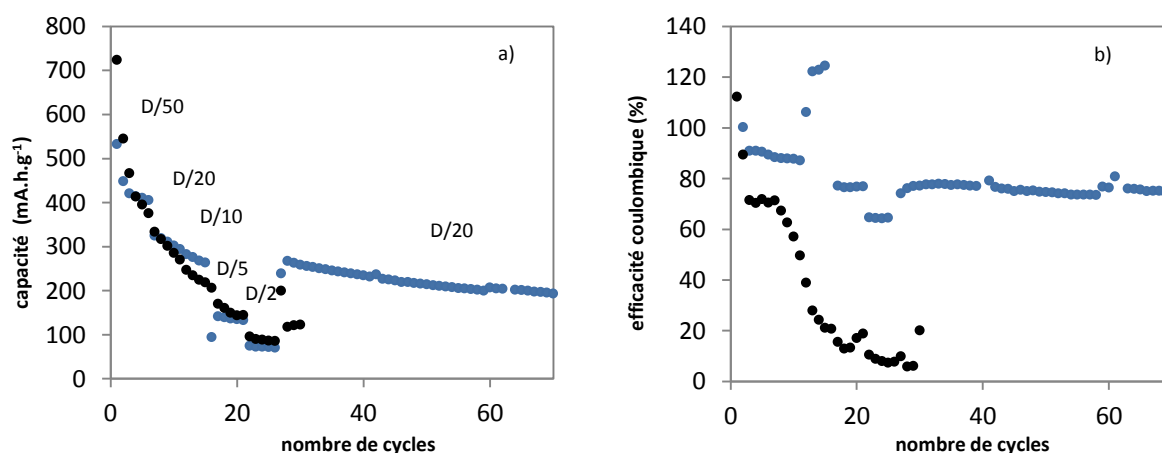


Figure 87 : Evolution de la capacité mesurée en décharge (a) et de l'efficacité coulombique au cours des cycles (b) pour une cellule de référence (en noir) et une cellule modifiée (en bleu) ; les régimes de décharge sont indiqués sur la figure alors que le régime de charge est maintenu à un régime C/50 à 25°C.

En présence de la membrane cationique déposée sur l'électrode positive, les efficacités coulombiques obtenues sont de 88% lors des premiers cycles réalisés à D/50, rendements supérieurs à ce qui est obtenu lors du dépôt du film polymère sur l'électrode de lithium (rendement de 77%). Par contre on observe une diminution du rendement pour les régimes de décharge plus rapides, passant à 76% à D/10 et 64% à D/5, comme discuté pour l'étude sur le lithium cette diminution de l'efficacité coulombique s'explique par une diminution de la capacité de décharge à fort régime (limitation par le transport de matière) et une invariance de la navette redox, la charge étant toujours réalisée à C/50. La capacité associée à la navette redox, voisine de 60 mAh.g^{-1} , reste stable tout au long du cyclage.

Lors du retour à un régime de C/20, une valeur stable du rendement est obtenue avec 76% de rendement sur plus de 50 cycles. Le rendement est cependant inférieur au rendement initial, du fait d'une diminution de la capacité de décharge avec environ 210 mAh.g^{-1} pour le 50^{ième} cycle contre 410 mAh.g^{-1} pour le 5^{ième} cycle.

Le dépôt du film polymère directement sur le matériau de positive permet de réduire notablement l'effet de navette redox, de plus aucune dégradation du film polymère n'est observée lors d'un cyclage long. Le dépôt d'un film cationique directement sur l'électrode positive est donc une solution pertinente pour réduire la navette redox sans dégrader les performances en cyclage. Une optimisation du film polymère déposé devrait être menée afin d'améliorer les résultats obtenus en particulier en essayant de limiter totalement le phénomène de navette redox.

III.3.3. Un séparateur bicouche

La membrane cationique peut également être utilisée comme membrane d'électrolyte. Les propriétés mécaniques du polymère cationique sont cependant trop faibles pour que celui-ci puisse être utilisé en tant que séparateur, nous avons donc déposé le film cationique sur une membrane dense ou poreuse jouant le rôle de support. Nous avons sélectionné deux supports, le Celgard® qui est le séparateur poreux classiquement utilisé dans les batteries Li-ion et le polyfluorure de vinylidène (PVDF) dense. En effet de nombreuses études de la littérature porte sur l'utilisation du PVDF comme séparateur gélifié pour les accumulateurs Li-ion.^{[36][37][38][39][40]} Nous allons dans un premier temps reporter les résultats que nous avons obtenus sur le Celgard®.

III.3.3.1. Séparateur commercial modifié

Le Celgard® est un séparateur commercial utilisé dans les batteries Li-ion qui présente une porosité de 30% environ, avec des pores de quelques centaines de nm de long sur quelques dizaine de nm de large, obtenue par bi-étirement d'un film de polyoléfine. Pour déposer le polymère cationique dans la porosité du film, nous avons utilisé une méthode d'immersion dans une solution de DMF (diméthylformamide) contenant 20%_m de matière sèche. La membrane de Celgard® est préalablement mouillée avec le solvant pur pour faciliter l'imprégnation de la solution, contenant le PC₄₀₀, le DADMA, TFSI en proportion 1/1 et le photo-amorceur, au sein du film. Le solvant est évaporé à température ambiante pendant 12 heures sous flux d'argon, puis le film est photo-réticulé. La réticulation est très efficace et le polymère obtenu après réticulation est totalement insoluble.

Le procédé ne permet pas d'obtenir une bonne reproductibilité quant à la quantité de polymère déposée qui diffère de 20% environ d'un échantillon à l'autre (voir les deux exemples étudiés ci-dessous). La quantité de polymère déposé a une influence notable sur les propriétés obtenues en cyclage des cellules modifiées.

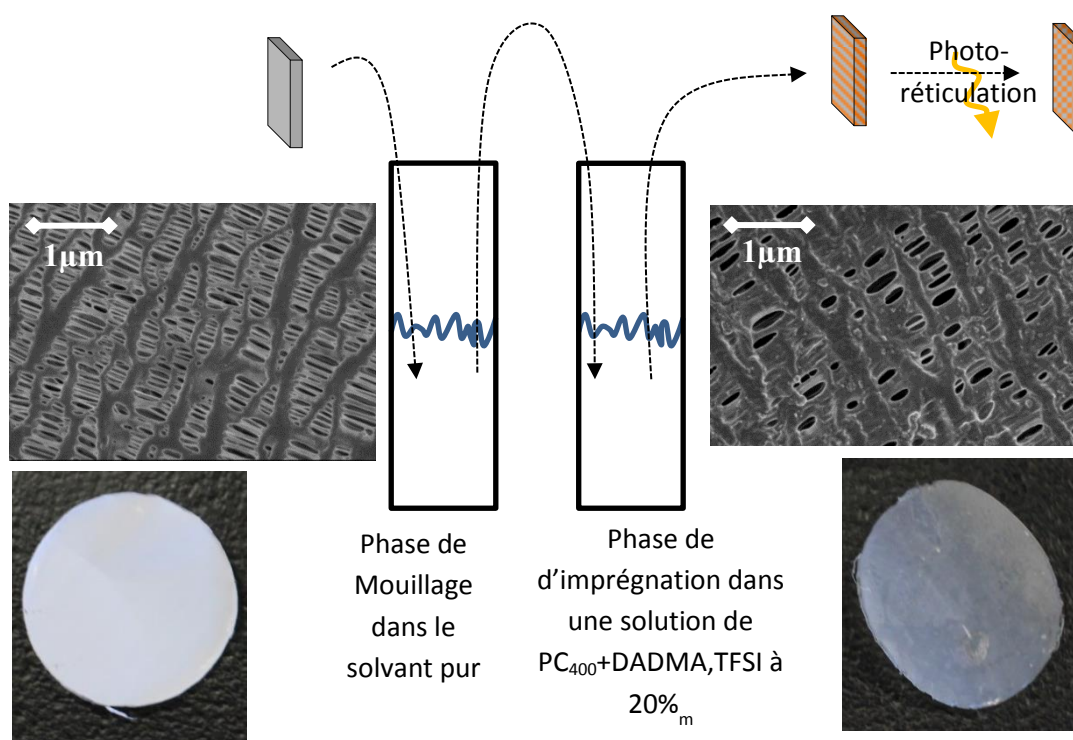


Figure 88 : Différentes étapes pour imprégner un séparateur commercial : mouillage du séparateur poreux, imprégnation dans une solution contenant 10% (en masse) de mélange P_c : DADMA, TFSI (1 : 1) avec I2959 en tant que photoamorceur, puis évaporation du solvant et enfin, la photoréticulation.

En premier lieu, une étude en microscopie a été menée. Les images MEB réalisées montrent que la porosité n'est pas totalement comblée, et le dépôt est inhomogène. Une partie de la porosité est bien recouverte par le film polymère mais des pores, nettement visibles, subsistent. De plus, la taille des pores non comblés est augmentée, l'augmentation étant plus notable dans la largeur du pore que dans sa longueur, avec une croissance d'environ 50% en largeur contre 10% en longueur.

Pour mettre en évidence l'influence de la quantité de polymère cationique déposé sur le Celgard®, nous allons présenter les résultats en cyclage obtenus pour deux des cellules testées.

La première cellule, notée A, comprend un séparateur contenant 8,5 μmoles de C^+ alors que la cellule, notée B comprend un séparateur contenant 10,1 μmoles de C^+ , avec des électrodes quasi équivalentes contenant environ 16 μmoles de S_8 . Le copolymère étant le même, seule l'épaisseur de la membrane de RC_{400} change.

Allure des premiers cycles

Les allures des courbes du troisième cycle des cellules modifiées et d'une cellule de référence sont proches mais des différences existent, la plus notable étant les valeurs de potentiel avec des potentiels inférieurs en décharge et supérieurs en charge pour les cellules modifiées. De plus les performances en termes de capacités sont inférieures à celle de la cellule de référence.

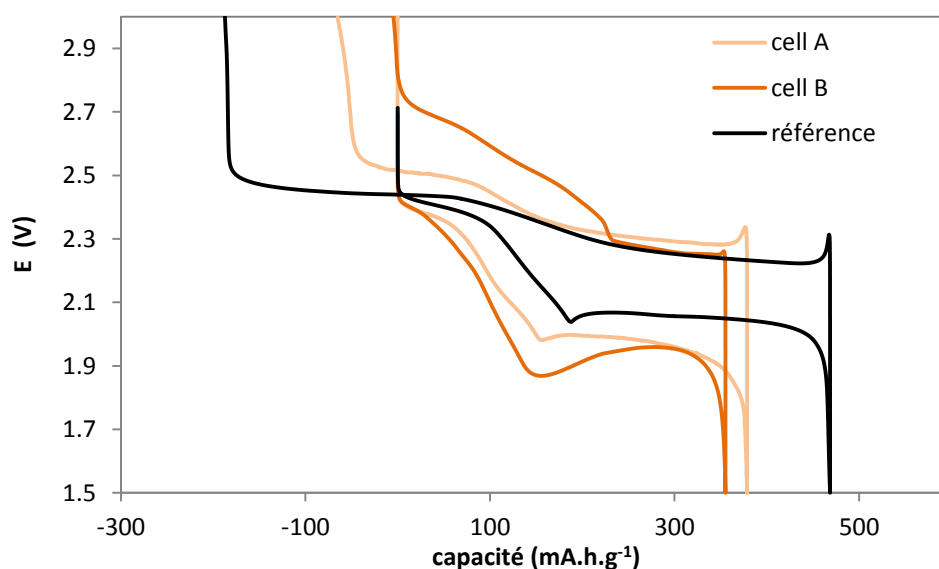


Figure 89 : Troisième cycle des cellules intégrant un Celgard® modifié, la cellule A intègre un séparateur contenant 8,5 μmoles de C^+ et la cellule B un séparateur en contenant 10,1 μmoles de C^+ et d'une cellule de référence de grammage équivalent (2.7 mg.cm^{-2}) ; expérience effectuée au régime D/50-C/50 à 25°C.

Si l'on s'intéresse dans un premier temps à la courbe de décharge, la cellule B, qui comprend le plus de fonctions cationiques (10,1 μmoles de C^+), présente les potentiels les plus bas pour un taux de décharge donné. La différence de potentiel entre les cellules

modifiées et la cellule de référence n'est pas constante le long de la courbe de décharge. La différence de potentiel la plus importante est obtenue dans la zone de transition en potentiel (entre les deux plateaux), un comportement similaire a été obtenu pour le polymère cationique déposé sur l'électrode positive. En revanche, et contrairement à ce qui a été observé dans le cas de l'électrode positive modifiée, une influence de la présence de la membrane sur le potentiel de décharge est observée pour les plateaux associés à la réduction du soufre et à la formation de Li_2S .

Pour avancer dans la compréhension du phénomène observé, nous avons reporté sur la Figure 90 l'évolution de la différence de potentiel entre les cellules A et B et la cellule de référence en fonction du taux de décharge. Les cellules ayant des capacités différentes, il est difficile de comparer les potentiels pour une capacité donnée. Pour faciliter cette comparaison, nous avons choisi de fixer des capacités équivalentes de 100 U.A. (Unité Arbitraire) au début du second plateau. Puis nous avons calculé pour une capacité donnée, la différence de potentiel entre le potentiel pris par les cellules modifiées et le potentiel de la cellule de référence, qui sont notés ΔV_B et ΔV_A

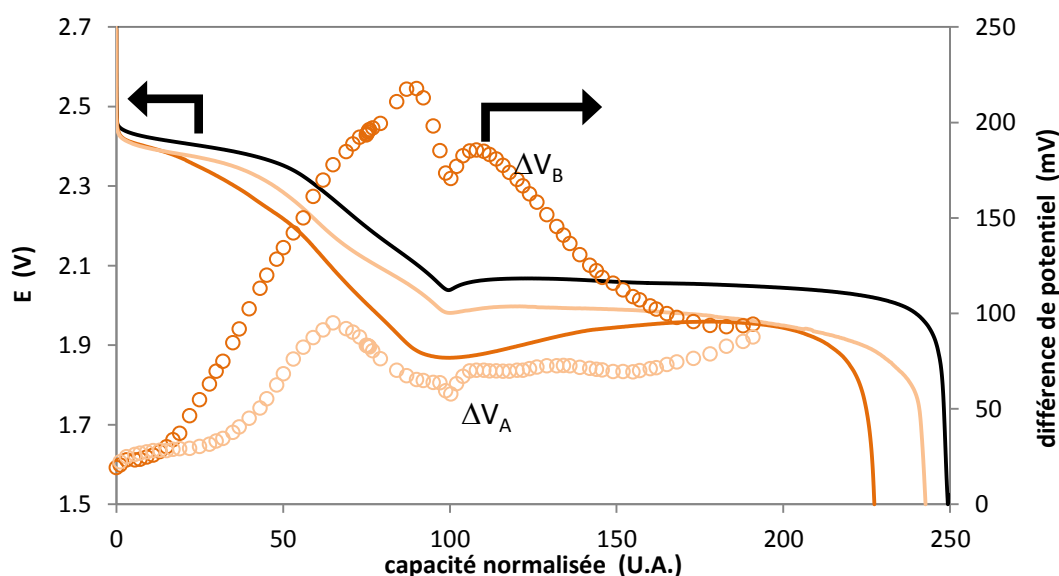


Figure 90 : Courbes en décharge pour les cellules A et B et la cellule de référence ainsi que la représentation du différentiel en potentiel entre chacune des cellules modifiées et la cellule de référence ; Avec ΔV_B et ΔV_A les différences de potentiel entre la cellule B (respectivement la cellule A) et la cellule de référence pour une capacité normalisée donnée.

En tout début de décharge, la différence de potentiel entre les cellules modifiées et la cellule de référence est faible, i.e. 25 mV environ et identique pour les deux cellules modifiées. Pour la cellule A, on observe une augmentation de ΔV_A au cours du premier plateau, avec un maximum peu marqué dans la zone de transition en potentiel, puis un ΔV_A quasi constant (75 mV) jusqu'à la fin du deuxième plateau. Pour la cellule B, on observe une augmentation très rapide de ΔV_B avec deux maxima de part et d'autre du « creux » en potentiel caractéristique de la formation des premières cristallites de Li_2S puis on observe une

décroissance de ΔV_B le long du second plateau. Sur la fin du second plateau, on a $\Delta V_B = \Delta V_A$ comme en début de décharge.

Ces évolutions différenciées selon les cellules et l'état de charge peuvent sans doute être associées à des effets concomitants :

un déplacement des équilibres chimiques, du fait d'interactions spécifiques entre la membrane et les PS, qui modifie les potentiels thermodynamiques comme observé pour la modification de l'électrode positive

une augmentation de la polarisation due à une augmentation de la résistance de l'électrolyte associée à la présence de la membrane cationique, en effet contrairement à ce qui a été observé dans le paragraphe précédent sur la modification de l'électrode positive, les électrodes modifiées présentent un potentiel plus bas que celui de la cellule de référence tout au long de la décharge, avec pour la cellule A une différence en potentiel quasi constante sur une grande partie de celle-ci. Cette polarisation est certainement affectée par la présence des PS en solution et aux interactions membrane cationique/PS.

Si nous considérons la charge, nous voyons clairement que l'effet navette redox est fortement réduit par l'ajout de la membrane cationique, la navette devient négligeable pour la cellule B, avec une capacité en charge équivalente à la capacité de décharge (courbe orange, Figure 90).

Les cellules A et B présentent un potentiel de charge équivalent à celui de la référence au début de la charge, aucun phénomène de polarisation attribuable à la présence de la membrane cationique n'est observé, alors que la concentration en PS dans l'électrolyte est loin d'être négligeable, au vu des capacités pratiques obtenues nettement inférieures à la capacité théorique.

La cellule A présente des potentiels quasi équivalents à ceux de la cellule de référence, tout au long de la charge, le potentiel associé à la formation de S_8 est ainsi de 2,5 V soit 50 mV supérieur à celui de la cellule de référence contenant $LiNO_3$. Par contre pour la cellule B, une forte augmentation du potentiel, à un tiers environ de la charge, est observée pouvant être attribuée à une modification des équilibres électrochimiques, qui à ce stade de la charge mettent en jeu, S_6^{2-} et S_3^- , dont les interactions spécifiques avec la membrane ont été mises en évidence par spectroscopie. Les deux cellules modifiées présentent des comportements très différents en charge, alors que leurs profils de décharge étaient relativement proches.

Cette étude montre clairement que la présence de la membrane cationique joue un rôle notable dans les équilibres entre les PS en solution, et donc influence i) les potentiels associés aux différents équilibres électrochimiques mais aussi les cinétiques des réactions. La modification des profils en potentiel est très dépendante de la teneur en fonction ammonium. De plus, il est possible de supprimer l'effet navette redox, cependant dans la configuration Celgard® + membrane cationique, ceci ne peut être obtenu sans des phénomènes de polarisation, et des capacités moindres sur les premiers cycles.

Etude en cyclage

En début de cyclage, les performances en termes de capacité sont inférieures pour les cellules modifiées, la différence est plus notable aux forts régimes de décharge, ce qui peut s'expliquer par les phénomènes de polarisation observés pour ces cellules (Figure 33). Par contre, lors du retour à un régime D/20, les performances obtenues pour les cellules modifiées sont supérieures et stables, les meilleures performances étant obtenues pour la cellule A, contenant moins de C^+ .

Comme pour les études précédentes, l'efficacité coulombique diminue avec le nombre de cycle et le régime, du fait de la diminution de la capacité en décharge, un rendement d'environ 75% est obtenu entre le 30^{ième} et le 50^{ième} cycle. Pour des cyclages plus longs, alors que la capacité est constante le rendement décroît jusqu'à 60% pour la cellule B et devient inférieur à 30% pour la cellule A. Cette détérioration pourrait être attribuée à la présence de pores résiduels dans la membrane modifiée qui avec le temps, laissent diffuser les PS. De plus, les contraintes induites par le dépôt d'une membrane gonflant dans l'électrolyte peuvent impliquer des déchirures du Celgard® au cours du cyclage. La Figure 91 permet de comparer l'aspect visuel d'un séparateur classique et d'un séparateur modifié après cyclage. Le séparateur modifié est chargé de polysulfure (orangé), de façon inhomogène (conséquence sans doute de l'inhomogénéité du dépôt de départ), et a visiblement souffert lors de son utilisation en cyclage puisque l'on peut voir des zones exemptes de polymère C^+ .

Les performances obtenues avec le Celgard® modifié sont inférieures à ce qui a pu être obtenues avec la modification de l'électrode positive.

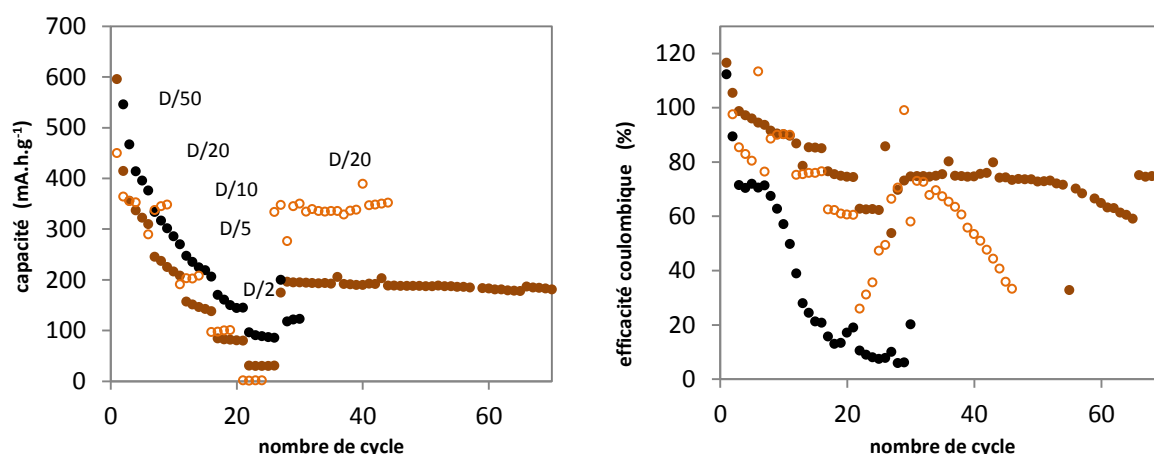


Figure 91 : Evolution de la capacité mesurée en décharge (à gauche) et l'efficacité coulombique au cours des cycles (à droite) pour une cellule de référence (en noir) et les cellules modifiées A et B (A, cercles évidé orange, et B, cercles pleins bruns) ; les régimes de décharge sont indiqués sur la figure alors que le régime de charge est maintenu à un régime C/50, à 25°C.



Figure 92 : Photographie d'un séparateur Celgard® (à gauche) et d'un séparateur modifié (à droite) après cyclage.

III.3.3.2. Un séparateur bicouche

Les problèmes d'homogénéité du séparateur commercial poreux imbibé par la solution de membrane cationique, peuvent être contournés en s'orientant vers un séparateur bicouche dense. L'option choisie est d'utiliser un film mince d'un copolymère issu de la polymérisation du difluorure de vinylidène et de l'hexafluoropropylène (PVdF-HFP) comme support, sur lequel est coulé le film cationique avant sa réticulation. Le grade choisi est le Solef® 21216. Les propriétés du PVdF-HFP sont résumées dans le Tableau 8. Ce copolymère contient une forte proportion d'HFP, ce qui lui confère un faible taux de cristallinité. Cette propriété lui permet de gonfler de manière importante dans un électrolyte organique, permettant d'avoir une conductivité ionique suffisante.

	% mol HFP	M_w (g/mol)	χ_c (%)	T_f (°C)
Solef ® 21216	12	450 000	23	141

Tableau 8 : Propriétés du PVdF-HFP « Solef ® 21216 »

Problématiques liées à la mise en forme

Afin de limiter au maximum la résistivité de l'ensemble, une membrane très fine de PVDF-HFP a été élaborée. La méthode que nous avons retenue pour l'obtention d'une membrane fine et dense de PVDF-HFP implique l'utilisation d'un DMF sec comme solvant, de plus l'évaporation doit être réalisée en atmosphère sèche. Cette précaution est nécessaire car lors de la coulée d'une membrane fine, le volume de solvant impliqué est très faible devant la surface d'échange avec l'atmosphère. L'eau étant un très mauvais solvant du PVDF-HFP, la présence d'une très faible quantité d'eau dans le DMF suffit pour induire la précipitation du polymère. Dès lors, l'enrichissement du mélange en eau venant de l'humidité atmosphérique peut être assez important pour provoquer une inversion de phase et donc un

film de PVDF-HFP poreux^{[41][42]}. La réalisation de la coulée évaporation du solvant en boîte à gants permet de s'affranchir de ce problème. Des membranes denses sont obtenues avec une très bonne reproductibilité.

Comme pour les études précédentes, le PC₄₀₀ ou PC₁₅₀₀, le DADMA et le photo-amorceur sont dissous dans une solution de Diox ; cette solution contient 10% (en masse) de mélange PC_x ; DADMA,TFSI (1 : 1). Elle est coulée sur la membrane de PVDF-HFP préalablement séchée sous argon et sous vide.

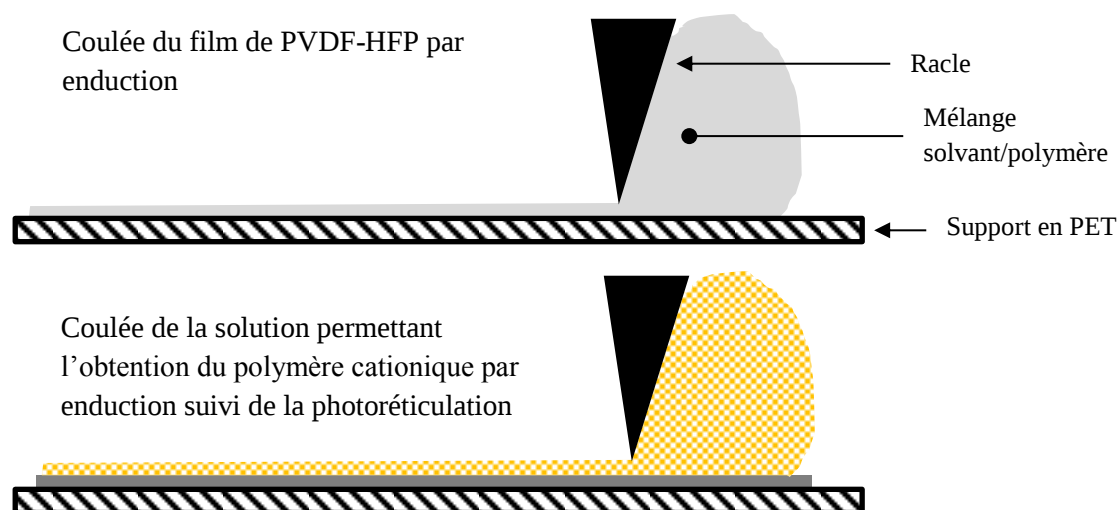


Figure 93: Procédé de mise en forme d'un séparateur bicouche par deux enductions successives sur un support (une feuille de PET de 250 μm) ; une étape de séchage sous flux de gaz sec et sous vide est nécessaire entre les deux enductions

Caractérisations

Une séparation très nette des deux couches de polymères est clairement observable sur le cliché MEB (Figure 36). Les deux couches sont homogènes et parfaitement denses (l'échantillon a été caractérisé sur une tranche de plus d'un centimètre de long, représentatif de la membrane). Il existe aussi une très bonne adhésion entre ces deux couches car aucune délamination n'est observée malgré un procédé de préparation de l'échantillon pour le MEB impliquant des contraintes mécaniques : l'échantillon est découpé à froid dans l'azote liquide.

La surface du PVdF-HFP en bas du cliché semble beaucoup plus lisse que la surface du RC₄₀₀, en effet le processus de photo-réticulation induit des contraintes mécaniques en sein de la membrane cationique ce qui lui confère une morphologie comprenant des stries.

Il est possible, avec cette méthode, de mesurer finement les épaisseurs des couches de PVDF-HFP et de polymère cationique. Des épaisseurs de respectivement 10 μm et 15 μm pour la membrane de PVDF-HFP et la membrane cationique sont obtenues en très bon accord avec ce qui était visé.

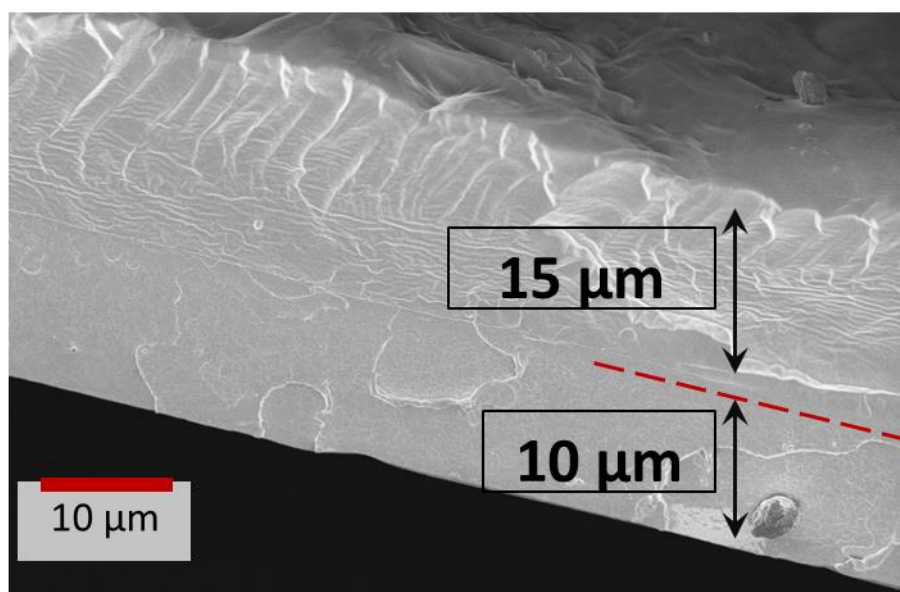


Figure 94 : Section d'une membrane composite observée au MEB, la couche inférieure est du PVDF-HFP alors que la couche supérieure est le polymère cationique (RC₄₀₀). La séparation entre les deux matériaux est matérialisée par un trait pointillé rouge.

Une coupe de la membrane bicouche a également été analysée par micro-infrarouge, cette étude montre également une interface très nette entre les deux matériaux, les deux polymères ne semblent pas se mélanger. La non-imprégnation de la membrane cationique dans le PVdF-HFP pourrait s'expliquer par la viscosité élevée de la solution de Diox + polymère, et de la faible affinité du PVDF-HFP pour le Dioxolane (Tableau 9).

Les taux de gonflement de la membrane de PVDF-HFP et du matériau bi-couche ont été mesurés dans l'électrolyte TEGDME : Diox (1 : 1) + LiTFSI (1M). Le gonflement du séparateur par l'électrolyte est un paramètre important, le gonflement doit être important pour assurer une conduction ionique suffisante, mais la membrane gonflée doit conserver ses propriétés mécaniques.

	Gonflement (en % massique)	Estimation par RMN de la composition de l'électrolyte de gonflement en % molaire		
		TEGDME	Diox	LiTFSI
Electrolyte		22	67	11
PVDF-HFP	190	67	27	7
bicouche	260	42	31	27

Tableau 9 : Gonflement d'une membrane de PVdF-HFP et d'une membrane bicouche dans l'électrolyte TEGDME : Diox (1 : 1) + LiTFSI (1M);

La membrane PVDF-HFP présente un taux de gonflement important. Ce gonflement est à associer au faible taux de cristallinité du grade de PVDF (fort taux d'HFP, voir Tableau 8) utilisé, et permet d'obtenir une membrane de PVDF-HFP dense gonflée conductrice. Le PVdF-HFP présente une sélectivité importante vis-à-vis des différents composants de l'électrolyte, la membrane contient ainsi beaucoup plus de TEGDME en proportion que l'électrolyte utilisé (67 mol% à la place de 22 mol%), et moins de sel. Il a déjà été montré dans la littérature que la composition de l'électrolyte présent dans une membrane de PVDF n'était pas identique à celle de l'électrolyte servant au gonflement, avec une sélectivité au niveau des solvants, en fonction des paramètres d'interaction solvant/PVDF en utilisant les paramètres de Fleury-Huggins, et un appauvrissement en sel de lithium^[36].

Pour le matériau bicouche, le gonflement est plus important, 260%, ce qui peut bien sûr être expliqué par la forte affinité d'une matrice polyéther ionique dans un électrolyte TEGDME/Diox. La présence de la membrane cationique permet de réduire la sélectivité au niveau des solvants, imposée par la membrane de PVDF. Par contre, le matériau bicouche contient une forte concentration en sel, ce qui pourrait être expliqué par la forte affinité entre les oxygènes du POE et le lithium, et ce malgré la forte densité ionique de la membrane cationique. Malgré le gonflement important de la membrane et le fait que les deux composants de la membrane ne gonflent pas de la même manière, elle garde son intégrité mécanique et aucune délamination de la membrane n'est observée suite au gonflement.

La conduction ionique de la membrane bicouche gonflée par l'électrolyte est $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ contre $7.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C pour l'électrolyte liquide. Malgré le taux de gonflement important, la conductivité ionique est fortement diminuée, d'un facteur 70. Cette diminution est cependant en accord avec les valeurs de conductivité qui peuvent être obtenues avec des membranes denses de PVdF-HFP. Une diminution notable de la conductivité avait également été obtenue par M. Bolloli^[43] avec une membrane de PVdF-HFP (Solef ® 21216) lors du gonflement de celle-ci dans le LP30 (EC : DMC (1 : 1) + LiPF₆ (1M)) avec une conductivité de $2,5.10^{-4}$ contre $10^{-2} \text{ S/cm}^{-1}$ pour l'électrolyte liquide (diminution d'un facteur 40). Cette diminution de conductivité ionique aura un caractère néfaste sur les performances des cellules, en augmentant la résistance interne et donc la polarisation. Pour limiter ce phénomène, nous avons utilisé des membranes les plus fines possibles.

Etude électrochimique

Dans cette partie, pour plus de clarté, nous nommerons les cellules modifiées par l'ajout de membrane comme suit : Cell_{mod-X}^Y avec :

- X, la masse molaire du motif du polymère (X = 400 pour l'utilisation du PC₄₀₀)
- Y, le ratio S_g/C⁺ de la cellule complète. Pour faire varier ce rapport il est possible de choisir des électrodes positives de grammage équivalent et de moduler l'épaisseur du film cationique, donc la quantité de C⁺

Une membrane bicouche de $32 \mu\text{m} \pm 3 \mu\text{m}$ ($10 \mu\text{m}$ de PVdF-HFP et $22 \pm 3 \mu\text{m}$ de RC_{400}) a donc été étudiée en configuration accumulateur en tant que séparateur au sein de la cellule $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^{3.3}$. La membrane est placée avec le PVdF-HFP coté lithium (ce sera toujours le cas dans les résultats présentés ci-après) et l'électrolyte liquide est ajouté dans la pile bouton après montage. Dans cette configuration le rapport S_8/C^+ est de 3,3 environ ($20 \mu\text{mol}$ de S_8 dans l'électrode et $6 \mu\text{mol}$ de C^+ dans la membrane).

Le protocole de cyclage utilisé ici est un régime en C/20 et D/20, choisit pour obtenir un plus grand nombre de cycles mais aussi réaliser des expériences comparables à celles de la littérature. Comme précédemment, nous utilisons comme référence une cellule présentant les mêmes caractéristiques, avec une électrode positive issue du même lot et subissant un protocole équivalent. Pour cette étude, les électrodes ont un grammage de $3,18 \text{ mg.cm}^{-2}$.

Les capacités et efficacités coulombiques du cyclage de la cellule modifiée sont comparées à celles obtenues pour la cellule de référence sur 100 cycles (Figure 95: Evolution de la capacité mesurée en décharge (a) et de l'efficacité coulombique au cours des cycles (b) pour une cellule de référence (en noir) et une cellule modifiée $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^{3.3}$ (en violet), la cellule intègre une électrode positive avec un grammage de $3,2 \text{ g.cm}^{-2}$; cyclage à C/20-D/20, 25°C .). Tout au long du cyclage, les capacités obtenues pour la cellule modifiée sont inférieures à celles de la cellule de référence, avec un écart qui s'amenuise avec le nombre de cycle. En effet la cellule modifiée a une capacité qui devient stable à partir du 25^{ième} cycle avec une capacité de 110 mAh.g^{-1} . Lors des premiers cycles, une augmentation de la capacité est observée avec une capacité qui passe de 140 mAh.g^{-1} au deuxième cycle à 270 mAh.g^{-1} au 5^{ième} cycle, suivi d'une décroissance rapide jusqu'à 110 mAh.g^{-1} .

Pour la cellule de référence, on observe une chute rapide de la capacité sur les premiers cycles puis une décroissance plus mesurée comme classiquement observé pour la technologie Li/S avec une capacité atteignant 140 mAh.g^{-1} après 100 cycles.

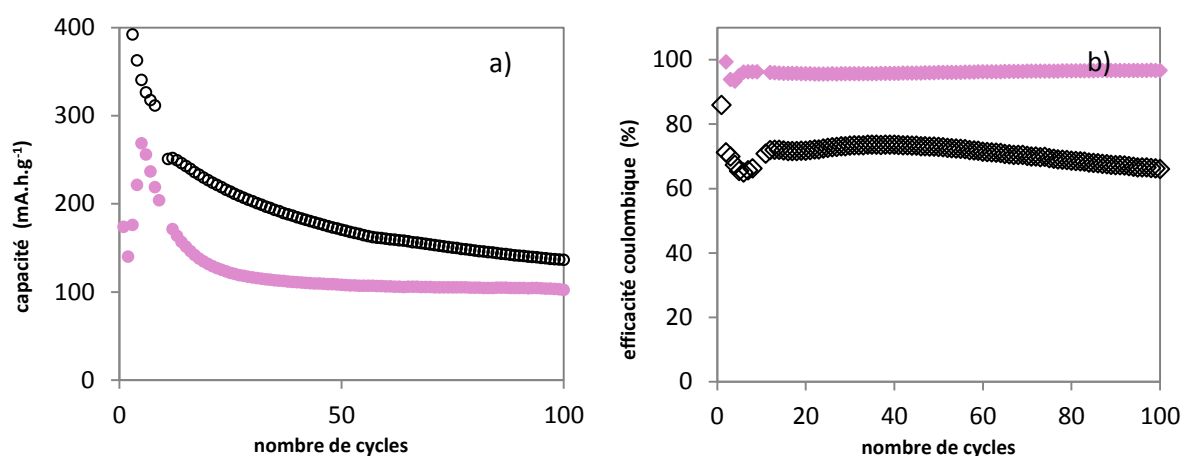


Figure 95: Evolution de la capacité mesurée en décharge (a) et de l'efficacité coulombique au cours des cycles (b) pour une cellule de référence (en noir) et une cellule modifiée $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^{3.3}$ (en violet), la cellule intègre une électrode positive avec un grammage de $3,2 \text{ g.cm}^{-2}$; cyclage à C/20-D/20, 25°C .

Une efficacité coulombique très élevée est obtenue, avec 96-97% pour la cellule modifiée, contre 70-65% pour la cellule de référence. Cette très bonne efficacité coulombique peut sans doute expliquer la très bonne stabilité de la capacité de la cellule modifiée à partir du 25^{ème} cycle. Il est cependant très difficile de conclure sur la stabilité de la capacité du fait des très faibles valeurs obtenues avec ce lot d'électrode, car même pour la cellule de référence les performances ne sont pas bonnes, avec une capacité qui diminue jusqu'à 135 mA/g, (contre des valeurs de 400-300 mAh.g⁻¹ obtenues par exemple par Barchasz *et al*^{[29][30]} avec d'autres lots d'électrodes comparable mais présentant des grammages plus faibles (2 mg.cm⁻²).

Afin de moduler les propriétés des cellules modifiées, le ratio S/C^+ a été modulé en utilisant des épaisseurs de la couche de RC₄₀₀ différentes. La figure Figure 96 compare les courbes de cyclage et le rendement pour les rapports S/C^+ évalués, $S_8/C^+ = 3,3$ et 7.

Pour un rapport S_8/C^+ plus élevé i.e. 7, des performances plus intéressantes sont obtenues avec une capacité de 120 mAh/g après 100 cycles très proche de la capacité de la cellule de référence i.e. 135 mAh.g⁻¹. Alors que pour la cellule Cell_{mod-400}^{3,3} la capacité passe par un maximum au cycle 5 avant de se stabilise, une décroissance rapide de la capacité est observée sur les premiers cycles pour la cellule Cell_{mod-400}⁷ avant une stabilisation après une trentaine de cycle.

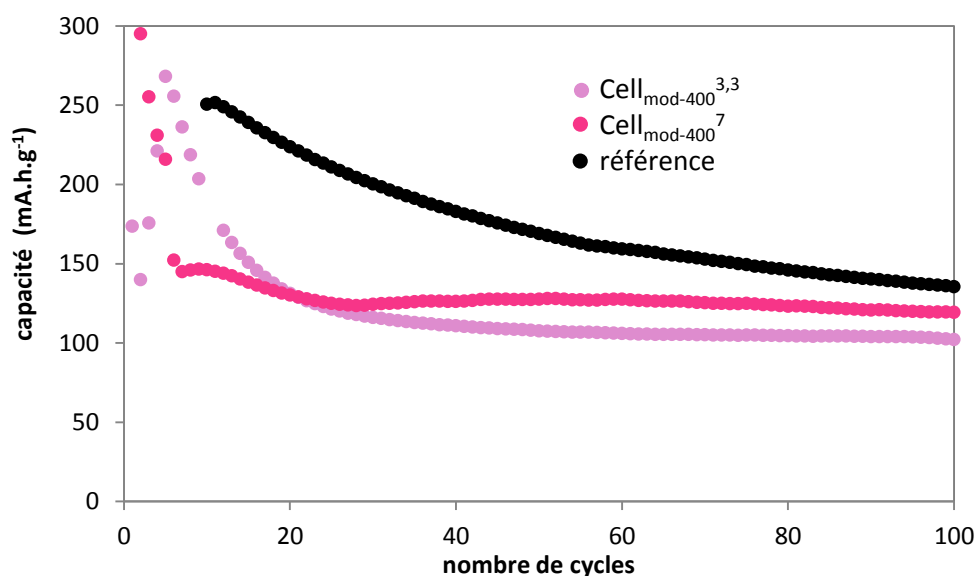


Figure 96 : Comparaison des expériences de cyclage pour des séparateurs bicouches d'épaisseur différentes ; cyclage à C/20-D/20, 25°C.

En termes d'efficacité coulombique, les deux cellules présentent des valeurs identiques, très élevées avec un rendement de 96-97%. L'efficacité coulombique semble être indépendante du rapport S/C^+ , et pourrait être liée à la densité de charge de la membrane RC₄₀₀. Le polymère cationique a un rôle de barrière efficace, par contre dès que le nombre de fonction C^+ devient important devant la quantité de soufre de l'électrode, les capacités

restituées sont réduites, du fait soit d'une polarisation importante de la cellule et/ou soit du fait d'une quantité importante de PS piégés. Pour répondre à cette question, les profils de quelques cycles représentatifs (cycle 3, 7 et 100) vont être explicités.

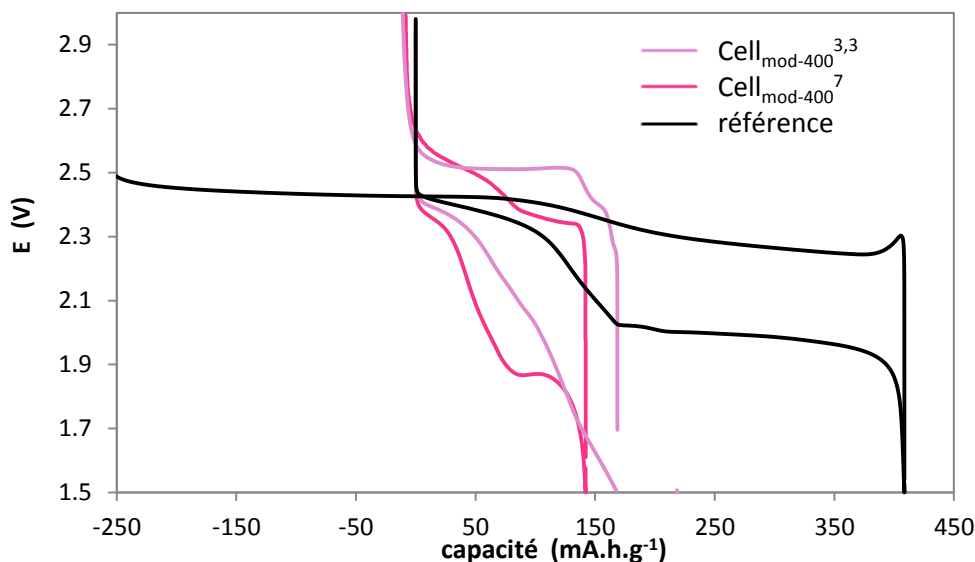


Figure 97 : Troisième cycle des cellules $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^7$ et $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^{3,3}$ (en rose et violet) comparés au cycle d'une cellule de référence (en pointillé noir) ; cyclage à C/20-D/20, 25°C.

Le troisième cycle étant représentatif des cycles du début du cyclage, nous les comparons pour les cellules étudiées sur la Figure 97. Le troisième cycle de la cellule $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^7$, présente un premier plateau très court, une zone de transition polarisée et ne possède pas de second plateau. En effet, la cellule étant très polarisée, le potentiel d'arrêt à 1,5 V est atteint avant le début du second plateau. Ce qui pourrait partiellement expliquer la faible capacité obtenue. Lors de la charge, une faible polarisation est obtenue sur le plateau $\text{S}_8^{2-}/\text{S}_8$.

La cellule $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^7$ présente un profil de décharge/charge plus conforme à l'attendu avec deux plateaux à 2,35 V et 1,87 V respectivement contre 2,39 V et 2 V pour la cellule de référence. Pour cette cellule la capacité est également très faible, comme si peu de PS étaient disponibles. Pour la charge, un profil classique est observé.

L'efficacité coulombique pour les cellules modifiées est élevée dès les premiers cycles avec 94% contre 71% pour la référence.

Contrairement au 3^{ème} cycle, au 7^{ème} cycle la cellule $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^7$ présente deux plateaux, l'un très court, peu polarisé à 2,4 V, le second fortement polarisé à 1,7 V vs Li^+/Li . La capacité restituée est plus importante que pour le troisième cycle. Le gain en capacité est sans doute à associer à la plus faible polarisation de la cellule. La capacité obtenue pour le premier plateau additionné de la zone de transition de la cellule $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^{3,3}$ est quasi équivalente à celle de la cellule de référence, la différence de capacité totale est essentiellement à attribuer à la longueur du deuxième plateau, beaucoup plus court pour la cellule modifiée.

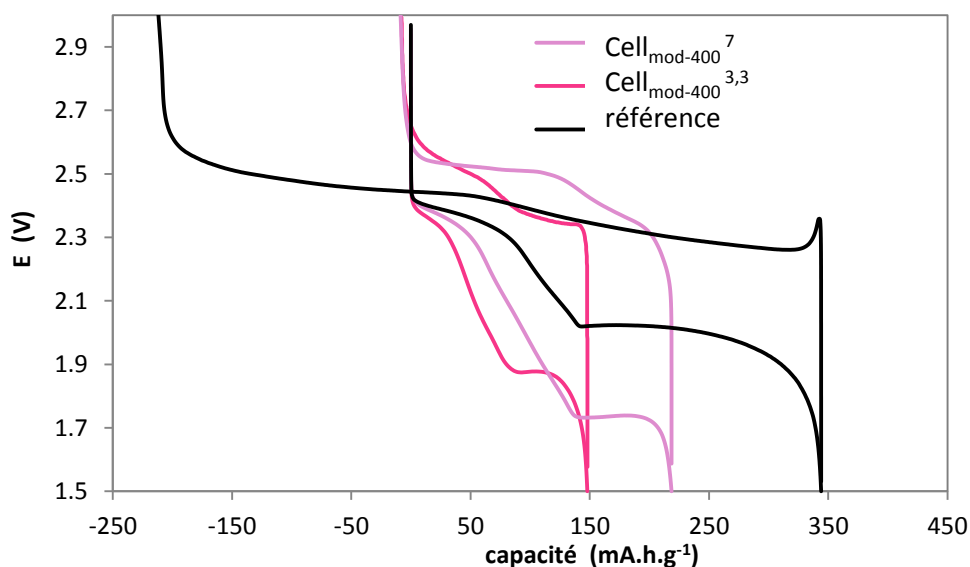


Figure 98 : Septième cycle pour les cellules $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^7$ et $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^{3,3}$ (en rose et violet) comparés à une cellule de référence (en pointillé bleu); cyclage C/20-D/20, 25°C.

Le profil de charge de la cellule modifiée reste très différent de la courbe classique avec un long plateau, associé à S_8^{2-} donne S_8 (130 mAh/g) par rapport aux autres zones du profil de potentiel en charge et à la capacité obtenue au premier plateau de décharge, 42 mAh.g⁻¹ associées à la réaction inverse S_8 donne S_8^{2-} . Cet écart pourrait être associé à un plateau anormalement court lors de la décharge et une zone de transition étendue, i.e. 87 mAh/g, pouvant être associée à la réduction d'une partie du S_8 (non réduit sur le premier plateau), S_8^{2-} pour former S_6^{2-} , S_4^{2-} voire des PS à chaînes plus courtes. Comme ce qui a été vu pour les autres configurations, le mécanisme électrochimique semble être fortement influencé par la présence de la membrane.

La cellule $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^7$ présente elle aussi deux plateaux, mais ceux-ci étaient déjà présents au cycle 3. Comme pour l'autre cellule modifiée, la polarisation a diminué entre le cycle 3 et le cycle 7, les plateaux sont en effet obtenus à 2,4 V et 1,9 V respectivement.

Cette évolution se poursuit sur les cycles suivants, comme l'illustre les profils du 100^{ième} cycle (Figure 99), les cellules modifiées sont beaucoup moins polarisées que lors des premiers cycles, en effet les deux plateaux sont obtenus à 2,4 V et vers 1,9 V pour les deux cellules modifiées contre 2,4 V et 2 V pour la cellule de référence. La différence la plus notable est observée au niveau de la zone intermédiaire avec un potentiel nettement inférieur à ce qui est classique observé, et la présence de différents point d'inflexion, comme ce qui a déjà été observé pour les autres configurations (matériau sur les électrodes positive et négative).

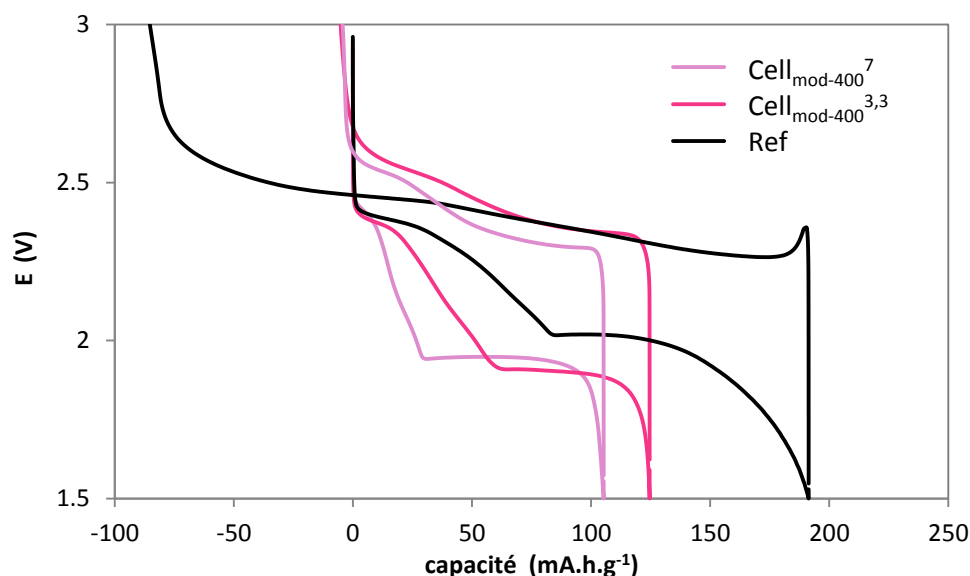


Figure 99 : Centième cycle pour les cellules $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^7$ et $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^{3,3}$ (en rose et violet) et une cellule de référence (en pointillé noir) ; cyclage C/20-D/20, 25°C.

L'analyse des courbes de cyclage montre une forte diminution de la polarisation au cours des cycles pour les cellules modifiées ce qui permet d'expliquer l'augmentation de la capacité pour la cellule $\text{Cell}_{\text{mod-400}}^{3,3}$. Cette diminution de la polarisation pourrait être associée à une diminution de la résistance de l'électrolyte, par gonflement progressif de la membrane bicouche par l'électrolyte et/ou par perte de matière active (précipitation). Ces hypothèses ne peuvent cependant pas expliquer toutes les évolutions observées, car les valeurs de polarisation sont plus notables en décharge qu'en charge. La membrane cationique influençant fortement les différents équilibres entre les PS via des interactions PS/membrane, une stabilisation lente des différents équilibres pourrait expliquer que le profil en potentiel évolue en fonction du cyclage. D'autres investigations seraient nécessaires pour comprendre cette évolution atypique des profils de potentiel.

Ces études sur le bi-couche RC_{400} ont montré que la membrane cationique avait un rôle très efficace pour bloquer la diffusion des PS, et ainsi éviter la navette redox, par contre la membrane interagit trop fortement avec les PS et réduit les capacités obtenues. Il faut cependant noter qu'avec un rapport S_8/C^+ élevé il est possible d'obtenir des capacités quasi identiques aux capacités obtenues avec la cellule de référence (du moins pour un nombre de cycles élevé), avec une stabilisation rapide des valeurs de capacité.

Influence de la densité de fonctions ammonium

Afin de moduler la densité de fonctions ammonium, et voir l'influence de ce paramètre sur les performances, nous avons réalisé des membranes bi-couches en utilisant une membrane cationique RC_{1500} obtenu par réticulation du polycondensat PC_{1500} et du DADMA, TFSI 1/1. L'utilisation d'une densité plus faible de fonctions ammonium et d'une

électrode de soufre fortement gammée ($4,2 \text{ mg/cm}^2$) permet d'obtenir un rapport S_8/C^+ égal à 12 ($\text{Cell}_{\text{mod-1500}}^{12}$).

Les performances de cette cellule lors d'un cyclage long sont présentées en Figure 100. La capacité obtenue lors du premier cycle n'est que de 250 mAh.g^{-1} contre plus de 450 mAh.g^{-1} pour la cellule de référence mais elle décroît que très faiblement avec une stabilisation vers 155 mAh.g^{-1} dès le 20^{ième} cycle. Par contre la cellule de référence voit ses performances décroître très rapidement et de manière continue (sans stabilisation) pour atteindre après 60 cycles des capacités de 170 mAh.g^{-1} . Au vue de l'allure des deux courbes, un cyclage plus long aurait sans doute permis d'avoir des capacités supérieures pour la cellule modifiée que celles de la cellule de référence.

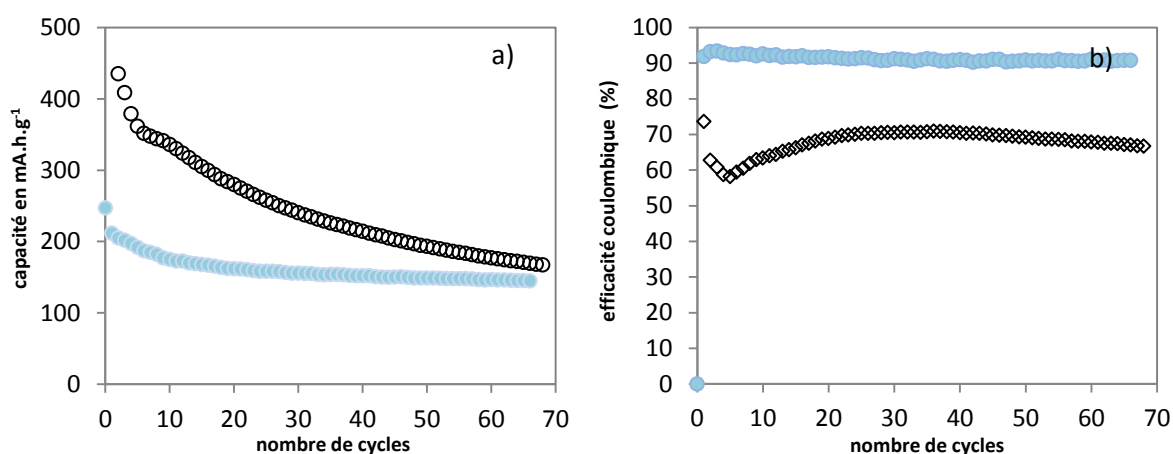


Figure 100 : Cyclages d'une cellule $\text{Cell}_{\text{mod-1500}}^{13}$ (en bleu) par rapport à une cellule de référence (en noir) ; cyclage à C/20-D/20, 25°C .

En ce qui concerne l'efficacité coulombique, une valeur de 90% est obtenue, valeur qui est certes inférieure à ce qui a été obtenu avec le RC_{400} mais qui reste très intéressante. Une augmentation du rapport S/C^+ ($S/C^+ = 5$) en diminuant le grammage de l'électrode, ne permet pas d'augmenter l'efficacité coulombique qui reste voisine de 87-90% (Tableau 10), alors qu'une diminution de la capacité est obtenue avec seulement 100 mAh.g^{-1} après stabilisation de la capacité.

De cette étude il ressort que le paramètre clé pour l'efficacité coulombique est la densité des fonctions ioniques afin d'avoir une barrière efficace à la diffusion des PS jusqu'à l'électrode de lithium. Ainsi les utilisations du RC_{400} et du RC_{1500} permettent d'obtenir des efficacités de 96% et 90% respectivement alors qu'avec l'utilisation de l'électrolyte seul sans additif, un rendement inférieur à 70% est obtenu, avec des durées de charge très longues. L'additif utilisé couramment dans la littérature permet d'obtenir une efficacité coulombique de 90% mais qui se dégrade pour des cyclages longs, le LiNO_3 étant consommé au cours du cyclage par réduction à bas potentiel.

Nature du réseau cationique (RC _x)	Ratio S ₈ /C ⁺ (soufre/quantité de cation)	Efficacité coulombique (cycle 30)
400	3,3	96
400	7	96
1500	5	87
1500	9	90
1500	13	90
/ (additif LiNO ₃)	/	~ 90
/	/	<70

Tableau 10 : Efficacité coulombique en fonction du rapport S₈/C⁺ pour les différentes membranes testées.

Etude PEIS (Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy)

Pour avancer dans la compréhension de l'influence de la présence de la membrane cationique sur les mécanismes électrochimiques, des mesures d'impédance ont été réalisées au cours du fonctionnement pour la cellule Cell_{mod-1500}¹³ et comparées aux réponses obtenues avec la cellule de référence.

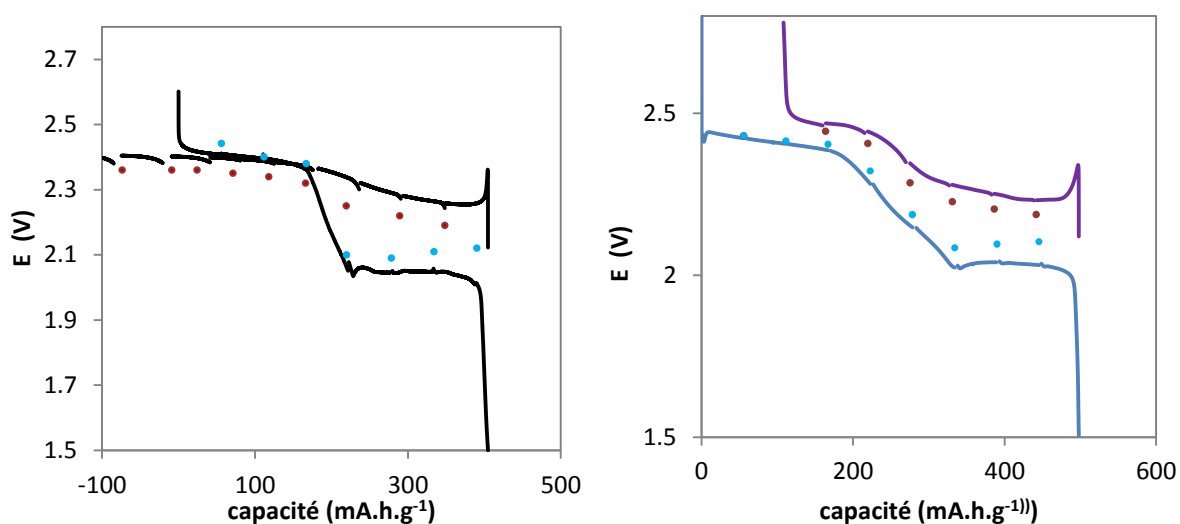


Figure 101 : Profil du premier cycle de la cellule de référence (à gauche) et d'une cellule Cell_{mod-1500}¹³ (à droite) ; les différentes expériences de PEIS sont effectuées après une période de relaxation, le potentiel pris par la cellule après relaxation est représenté par les points bleu en décharge et rouges en charge ; C/100-D/100, 25°C.

Après stabilisation en potentiel, une mesure d'impédance a été réalisée entre 0,5 MHz et 10 mHz, avec une sollicitation de 15 mV et sept points par décade, en plusieurs points de la courbe. Les spectres obtenus ont été analysés par le logiciel Z-View.

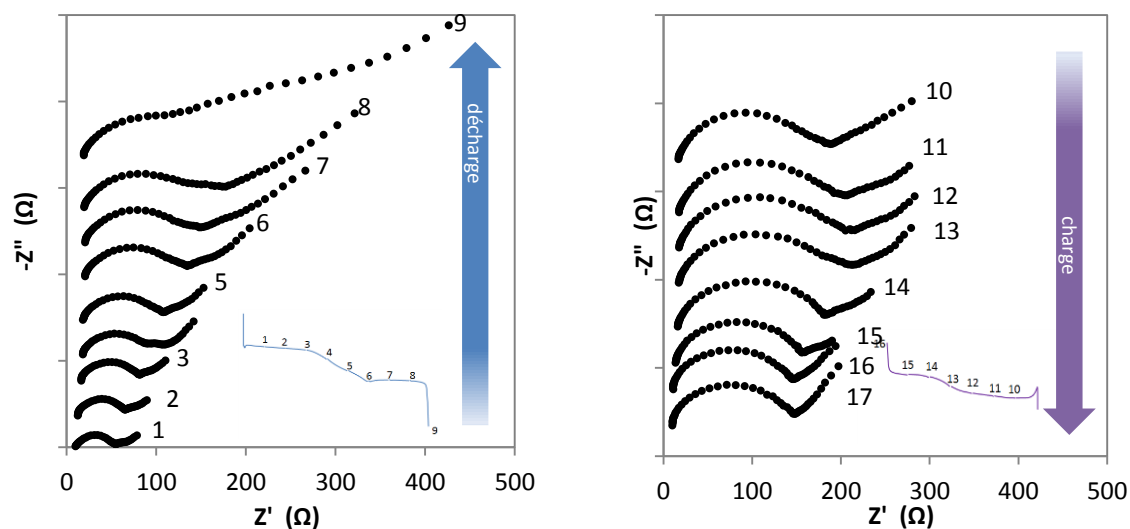


Figure 102 : Evolution des diagrammes d'impédances réalisés au cours de la décharge initiale (à gauche) et de la charge consécutive (à droite).

Si l'on compare le profil sous courant (Figure 102), et les potentiels obtenus après relaxation, nous observons que la polarisation de la cellule Cell_{mod-1500}¹³ est faible tout le long du cyclage pour ce régime lent, avec une polarisation légèrement plus importante sur le deuxième plateau en décharge et le premier plateau en charge en accord avec la formation/disparition de Li₂S, solide isolant. La polarisation est de 5 mV sur le premier plateau à 2,4 V, de 40 mV dans la zone intermédiaire et de 60 mV sur le second plateau à 2 V. Pour un rapport S₈/C⁺ élevé, la présence de la membrane a peu d'influence sur le profil de la cellule et sur la polarisation à faible régime de charge/décharge.

Nous avons utilisé les travaux réalisés par S. Walus^[31] pour analyser nos différents résultats. S. Walus a proposé, suite à une étude en cellules symétriques Li/Li et S/S d'utiliser le circuit équivalent suivant :

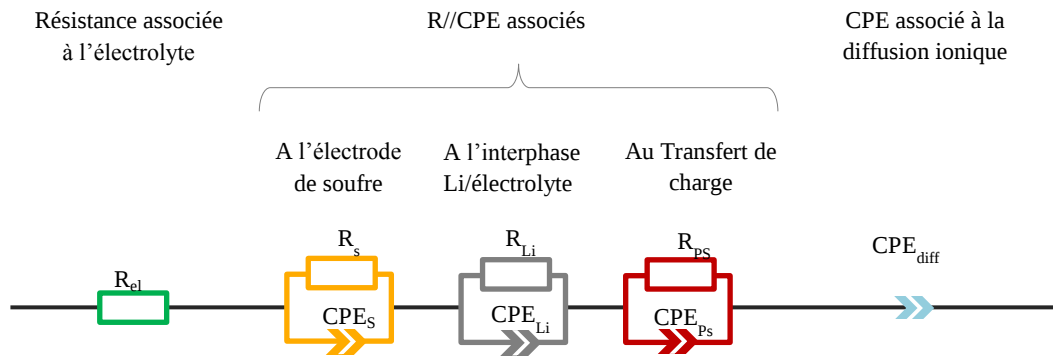


Figure 103 : Circuit équivalent choisi pour décrire les réponses obtenues.

A très haute fréquence, THF, R_{el} est associée à l'électrolyte et à la résistance des fils de la connectique.

A haute fréquence, HF, la réponse obtenue est un $R_s//CPE_s$ correspondant à la réponse de l'électrode positive de soufre avec sa résistance et un CPE associé à l'existence d'un phénomène de polarisation du fait de la présence de clusters de particules de S_8 distribués de manière non-homogène au sein de l'électrode.

A moyenne fréquence, MF, le R_{Li}/CPE_{Li} est associé à l'interface Li/électrolyte, alors qu'à basse fréquence BF le R_{ps}/CPE_{ps} correspond à la réaction de transfert de charge associée à l'oxydo-réduction des PS. Enfin à très basse fréquence, le CPE_{diff} est associé au phénomène de diffusion des ions à travers l'électrolyte. La Figure 104 montre un exemple de spectre d'impédance obtenu en tout début de décharge de la cellule $Cell_{mod-1500}^{13}$ et la courbe ajustée associée en utilisant le circuit équivalent proposé en Figure 103.

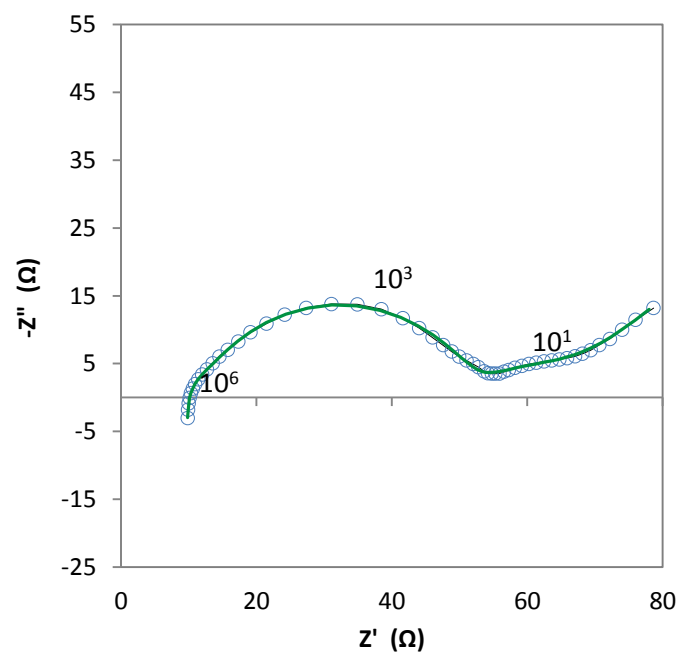


Figure 104 : Représentation de Nyquist d'un spectre d'impédance ; les cercles évidés représentent les données collectées et le trait continu vert représente le graphe obtenu par simulation à partir du circuit équivalent proposé.

La Figure 105 montre l'évolution des différentes résistances du système : résistance de l'électrolyte, résistance de la SEI et résistance de transfert de charge de la cellule $\text{Cell}_{\text{mod-1500}}^{13}$. La résistance associée à l'électrode R_s est faible et stable ($R_s \sim 2 \Omega$) tout au long du cyclage, elle n'a donc pas été représentée.

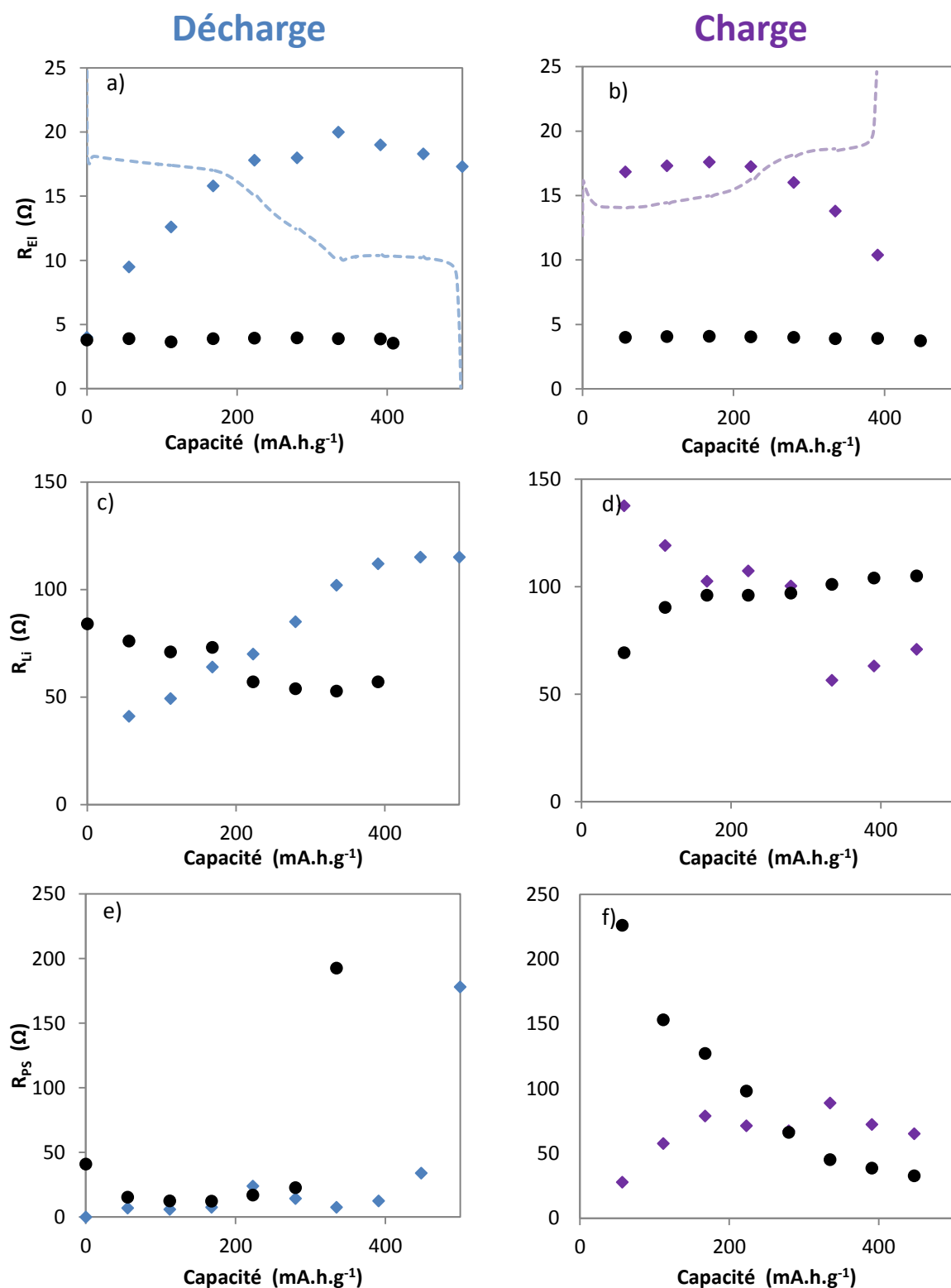


Figure 105 : Les graphiques ci-dessus représentent l'évolution des différentes contributions résistives identifiées pour les spectres d'impédance obtenus en fonction de la capacité de décharge et charge ; évolution de la contribution des résistances de l'électrolyte (a et b), de l'interphase du lithium (c et d) et la et associées au transfert de charge R_{PS} (e et f) ; les valeurs obtenues pour la cellule modifiée $\text{Cell}_{\text{mod-1500}}^{13}$ (en bleu pour la décharge et violet pour la charge) sont comparées aux valeurs obtenues pour une cellule de référence (en noir) ; les profils de décharges et de charge de la cellule $\text{Cell}_{\text{mod-1500}}^{13}$ sont rajouté sur a) et b) pour mémoire.

Les évolutions de la résistance de l'électrolyte pour la cellule modifiée et la cellule de référence sont équivalentes à ce qui est reporté dans la littérature^[31], avec une augmentation de R_{el} associée à une quantité croissante de PS en solution, puis une décroissance de R_{el} avec la consommation des PS par réduction avec formation de Li_2S . La valeur maximale de résistance est obtenue à la fin de la zone de transition, correspondant à la concentration maximale en PS. Pour la cellule de référence, l'évolution de la résistance d'électrolyte est très faible, avec une résistance comprise entre 3,5 Ω et 4 Ω (en accord avec les études de S. Walus^[31]). L'évolution de la résistance pour la cellule modifiée est nettement plus élevée, la résistance de l'électrolyte, égale à 4 Ω avant la décharge, (valeur cohérente avec celle obtenue pour la cellule de référence : 3,8 Ω), augmente jusqu'à 20 Ω . Les interactions entre le polymère cationique et les PS induisent donc une forte augmentation de la résistance de l'électrolyte, alors que l'augmentation de résistance associée à la présence de la membrane bi-couche est négligeable en absence de PS. A la fin de la décharge, R_{el} reste élevée, 17 Ω , en accord avec la faible valeur de capacité du second plateau indiquant qu'une forte proportion des PS en solution n'a pas été réduite en Li_2S . Lors de la charge, on constate une faible augmentation de R_{el} associée à l'oxydation de Li_2S en PS, puis une nette diminution de R_{el} est observée, attribuée à la consommation des PS pour former S_8 . En fin de charge, R_{el} est égale à 9 Ω , les anions TFSI ayant été échangés de manière massivement irréversible (voir études UV et RMN ci-dessus), il est attendu que la résistance de l'électrolyte ne reviennent pas à sa valeur initiale (diminution de la conductivité de la membrane du fait de la présence d'un dianion), de plus la capacité étant largement inférieure à la capacité théorique une proportion non négligeable de PS reste présente dans l'électrolyte.

Pour les deux cellules évaluées, la résistance de l'interphase Li/électrolyte n'évolue pas de façon équivalente. Ce qui peut s'expliquer par :

- la SEI formée à la surface du lithium est influencée par les différents constituants de l'électrolyte, la présence de la membrane bi-couche en modifie donc sans doute la composition (puisque'elle modifie la composition de l'électrolyte et qu'elle est au contact du lithium)
- la présence de PS en solution impactant fortement la réponse de l'interface Li/électrolyte^[31], la membrane cationique influençant la nature et la concentration des PS, il est attendu que la réponse interfaciale soit affectée

Même si les évolutions de la résistance de l'interface Li/électrolyte sont différentes, en fin de charge les valeurs des résistances sont équivalentes, avec des valeurs proches de 100 Ω .

La résistance de transfert de charge a une évolution attendue et déjà reportée dans la littérature avec une valeur de R_{PS} faible, $\sim 7 \Omega$, jusqu'à la fin de la décharge où une forte augmentation de R_{PS} est observée associée à la passivation de l'électrode par précipitation de Li_2S induisant la fin de la décharge. La présence de la membrane n'a pas d'influence sur le transfert de charge, dans les conditions de mesure de l'impédance.

Cette étude par impédance montre clairement que la présence de la membrane cationique l'influe sur les résistances d'électrolyte via des interactions spécifiques membrane/PS. Cette

augmentation importante de la résistance d'électrolyte peut expliquer une partie la polarisation élevée obtenue pour les membranes contenant beaucoup d'ammonium quaternaire. Mais l'évolution de la polarisation ne peut pas être exclusivement associée à la résistance de l'électrolyte, celle-ci restant élevée au cours du second plateau de décharge et lors de la charge alors que les différentes cellules étudiées montrent des polarisations maximales dans la zone de transition en potentiel de la décharge, et pour certaines, très faibles sur le second plateau de la décharge et lors de la charge.

III.4. Conclusion

Lors ce chapitre, nous avons étudié l'impact sur un système lithium soufre d'un matériau cationique possédant des interactions fortes avec les polysulfures de lithium.

Il y a différents mécanismes à prendre en compte pour expliciter l'action du matériau polymère cationique synthétisé sur les performances des cellules :

- Le piégeage d'une partie des PS, par échange ionique (TFSI/PS), qui peut être irréversible (occasionnant une perte de capacité) ou réversible (c'est-à-dire que la matière soufrée piégée reste accessible électrochimiquement).
- la répulsion électrostatique, déjà proposé par Minsu Gu *et al.*^[44], du fait de la densité ionique très importante au sein de la membrane.

Nous avons mis en évidence que la présence d'un polymère cationique permettait d'améliorer de manière notable le rendement faradique du système Li/S, avec des rendements pouvant atteindre 96%. Cette amélioration est directement associée à la densité de fonction ionique au sein de la membrane et semble peu dépendre du rapport S_8/C^+ montrant l'importance du phénomène de répulsion électrostatique dans le mécanisme d'action de la membrane cationique.

Cependant ce rapport a une forte influence sur la capacité de la cellule. Une valeur faible induit une forte diminution de la capacité du système liée à l'augmentation de la polarisation et au piégeage irréversible de la matière active. Il faut donc optimiser la composition de la membrane cationique afin d'obtenir une membrane ayant une forte densité ionique mais avec une très faible épaisseur pour limiter la quantité de fonction ammonium au sein du système.

De plus, le matériau proposé est très facilement modulable, en jouant sur la longueur du polymère de départ, le rapport ammonium/unité de répétition et est simple à mettre en forme. Cette modularité nous permet d'envisager avec optimisme une amélioration significative des capacités restituées.

III.5. Références

- [1] M. Ue, M. Takehara, and S. Mori, **1997**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 8, pp. 2684–2688.
- [2] C. Wandrey, J. Hernández-Barajas, and D. Hunkeler, “Diallyldimethylammonium Chloride and its Polymers,” in *Advances in Polymer Science*, vol. 145, 1999, pp. 123–183.
- [3] M. Armand, **1983**, *Solid State Ion.*, vol. 10, pp. 745–754.
- [4] F. Muller-Plathe and W. F. van Gunsteren, **1995**, *J. Chem. Phys.*, vol. 103, no. 11, pp. 4745–4756.
- [5] P. Lightfoot, M. A. Mehta, and P. G. Bruce, **1993**, *Science (80-)*, vol. 262, no. November, pp. 883–885.
- [6] J. Shi and C. A. Vincent, **1993**, *Solid State Ionics*, vol. 60, no. 1–3, pp. 11–17.
- [7] G. B. Appetecchi, Y. Aihara, and B. Scrosati, **2004**, *Solid State Ionics*, vol. 170, no. 1–2, pp. 63–72.
- [8] J. Y. Song, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, **1999**, *J. Power Sources*, vol. 77, no. 2, pp. 183–197.
- [9] M. A. S. Azizi Samir, A. M. Mateos, F. Alloin, J. Y. Sanchez, A. Dufresne, A. Samir, F. Alloin, J. Y. Sanchez, A. Dufresne, M. A. S. Azizi Samir, A. M. Mateos, F. Alloin, J. Y. Sanchez, and A. Dufresne, **Oct. 2004**, *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 26, pp. 4667–4677.
- [10] A. Samir, F. Alloin, J. Sanchez, and A. Dufresne, **2004**, pp. 4839–4844.
- [11] O. Brylev, F. Alloin, M. Duclot, J. Souquet, and J. Sanchez, **2003**, *Electrochem. Acta*, vol. 48, pp. 1953–1959.
- [12] O. Brylev, “Nouvelle génération de matériaux fonctionnels pour générateurs à électrolytes polymères : matériaux de cathode et mécanismes de conduction de polymères à conduction unipolaire,” 2002.
- [13] R. D. Rauh, F. S. Shuker, J. M. Marston, and S. B. Brummer, **1977**, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 39, no. September 1976, pp. 1761–1766.
- [14] M. U. M. Patel, R. Demir-Cakan, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, M. Gaberscek, and R. Dominko, **Jul. 2013**, *ChemSusChem*, vol. 6, no. 7, pp. 1177–81.
- [15] B.-S. Kim and S. Park, **1993**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 140, no. 1, pp. 115–122.
- [16] J. Paris and V. Plichon, **1981**, *Electrochem. Acta*, vol. 26, no. 4, pp. 1823–1829.
- [17] N. G. Heatley and E. J. Page, **1952**, *Anal. Chem.*, vol. 1215, no. 1949, p. 1952.
- [18] C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, and F. Alloin, **May 2012**, *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 9, pp. 3973–80.
- [19] R. G. Pearson, **1963**, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 85, no. 22.
- [20] Q. Zou and Y.-C. Lu, **Apr. 2016**, *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 7, no. 8, pp. 1518–25.
- [21] H. A. Kiehne, *Battery Technology Handbook, Second edition*, Second edi. 2003.
- [22] M. Mogensen, **1987**, *J. Power Sources*, vol. 20, pp. 53–59.
- [23] J. E. Mark, *Polymer data handbook*. Oxford university press, 1999.
- [24] M. L. P. LE, “Accumulateurs au lithium à haut potentiel : électrolytes et matériaux d’électrode positives,” 2010.
- [25] K. T. Lee, R. Black, T. Yim, X. Ji, and L. F. Nazar, **2012**, pp. 1490–1496.
- [26] Z. Li, L. Yuan, Z. Yi, Y. Sun, Y. Liu, Y. Jiang, Y. Shen, Y. Xin, Z. Zhang, and Y. Huang, **May 2014**, *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 7, p. 1301473.
- [27] J. T. Lee, Y. Zhao, S. Thieme, H. Kim, M. Oschatz, L. Borchardt, A. Magasinski, W.-I. Cho, S. Kaskel, and G. Yushin, **Sep. 2013**, *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 33, pp. 4573–9.
- [28] Y. Fu, Y.-S. Su, and A. Manthiram, **Jul. 2013**, *Angew. Chemie*, vol. 125, no. 27, pp. 7068–7073.
- [29] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, and F. Alloin, **Feb. 2013**, *Electrochim. Acta*, vol. 89, pp. 737–743.
- [30] C. Barchasz, “Développement d ’ accumulateurs lithium / soufre,” 2011.
- [31] S. Walus, “Accumulateur Lithium / Soufre : développement et compréhension des mécanismes électrochimiques,” 2015.
- [32] D. Lu, Y. Shao, T. Lozano, W. D. Bennett, G. L. Graff, B. Polzin, J. Zhang, M. H. Engelhard, N. T. Saenz, W. A. Henderson, P. Bhattacharya, J. Liu, and J. Xiao, **2015**, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 5, pp. 1–7.
- [33] W. Chen, Z. Zhang, Q. Li, Y. Lai, and J. Li, **Feb. 2015**, *ChemElectroChem*, vol. 2, no. 2, pp. 246–252.
- [34] S. Evers, T. Yim, and L. F. Nazar, **2012**, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, p. 19653–19658.
- [35] X. Ji, S. Evers, R. Black, L. F. Nazar, and F. Linda, **Jan. 2011**, *Nat. Commun.*, vol. 2, no. may, p. 325.
- [36] J. Saunier, F. Alloin, J. Y. Sanchez, and L. Maniguet, **2004**, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 42, no. 12, pp. 2308–2317.
- [37] L. C. F. So, C. Capiglia, Y. Saito, H. Kataoka, T. Kodama, E. Quartarone, and P. Muystarelli, **2000**, *Solid State Ionics*, vol. 131, pp. 291–299.
- [38] H. Kataoka, Y. Saito, and T. Sakai, **2000**, *J. Phys. chem. B*, vol. 104, pp. 11460–11464.
- [39] J.-M. Tarascon, A. S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, and P. S. Warren, **1996**, *Solid State Ionics*, vol. 2738, no. 96, pp. 49–54.
- [40] F. Boudin, X. Andrieu, C. Jehoulet, and I. I. Olsen, **1999**, *J. Power Sources*, vol. 81, pp. 804–807.
- [41] S. Patoux, F. Alloin, and L. Daniel, “Method of forming a film made of a fluoropolymer of the polyvinylidene fluoride type that can be used as a separator for a lithium battery” U.S. Patent No. 9,276,245,” 2016.
- [42] D. Lin, C. Chang, C. Chang, T. Chen, and L. Cheng, **2004**, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. Volume 42, no. 5, pp. 830–842.
- [43] M. Bolloli, “Nouvelles membranes polymères et électrolytes liquides pour batteries Lithium-ion,” 2014.
- [44] M. Gu, J. Lee, Y. Kim, J. S. Kim, B. Y. Jang, K. T. Lee, and B.-S. Kim, **Sep. 2014**, *RSC Adv.*, vol. 4, no. 87, pp. 46940–46946.

IV. Le dépôt du lithium

Lors de la charge d'un accumulateur Li/S, un dépôt de lithium métallique a lieu sur l'électrode négative. Les dépôts électrolytiques de métaux sont souvent irréguliers^[1] avec la formation d'excroissances nommées dendrites. La formation de ces dendrites est l'un des problèmes majeurs de l'utilisation d'électrodes métalliques dans les accumulateurs. En effet lorsque celles-ci traversent la distance inter-électrodes, il en résulte un court-circuit (qui peut être massif ou partiel^[2]) extrêmement dommageable pour l'utilisation de la cellule, occasionnant, par exemple, des échauffements locaux pouvant entraîner explosions, incendie, ou, *a minima*, la mort du système. Dans l'exemple présenté en Figure 106, les objets issus d'un dépôt de lithium irrégulier causent, dans un premier temps, des courts circuits de faible ampleur qui rendent la charge chaotique et peu efficace (une partie du courant de charge n'est impliquée dans aucune réaction redox, et l'efficacité coulombique en est diminuée d'autant), puis des courts-circuits massifs, qui rendent charge du système impossible et donc l'accumulateur inutilisable. Il est donc essentiel pour un électrolyte et un système donné d'évaluer la formation et la croissance des dendrites de lithium et en particulier l'influence de la densité de courant sur ce phénomène. Nous verrons par la suite qu'il est un paramètre essentiel pour la nucléation des dendrites. En effet pour le système Li/S, la forte capacité théorique du soufre et des grammages importants de l'électrode, induisent même pour des régimes relativement lents C/10, C/5 des densités de courant très élevées (dans notre cas, de l'ordre de 1 mA.cm⁻²)

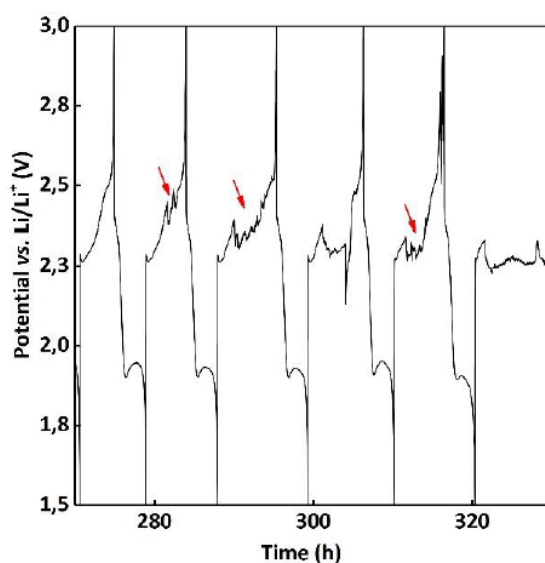


Figure 106 : Exemple de courts-circuits d'origine dendritique ; ils apparaissent durant la charge occasionnant la détérioration rapide de la cellule (exemple tiré des travaux de thèse de Sylwia Walus^[3]).

IV.1. Etat de l'art

La croissance hétérogène des dépôts électrochimiques est un phénomène étudié depuis fort longtemps, qui a notamment été identifié très tôt en ce qui concerne la réduction des métaux alcalins^[4]. Plusieurs modèles ont pu être proposés pour expliquer la formation et la croissance des dendrites.

IV.1.1. Le modèle de Monroe et Newman

Le modèle de croissance dendritique dit « de Monroe et Newman^[5] » est une application du modèle de Barton et Bockris^[6] au dépôt électrochimique de lithium métallique au contact d'un électrolyte polymère.

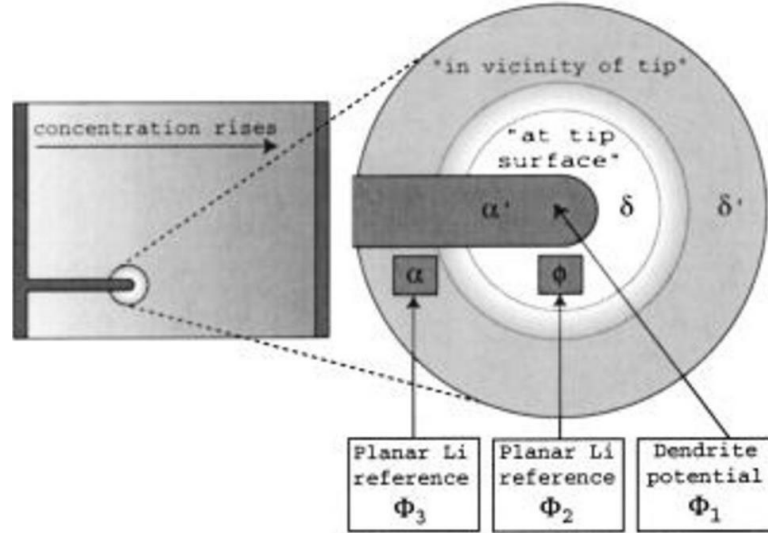


Figure 107 : Géométrie de la croissance dendritique dans le modèle de Monroe et Newman : le dépôt métallique favorise la croissance d'objets de forme cylindrique dont l'extrémité est sphéroïdale (l'illustration est tirée de l'article de de Monroe et Newman^[5]).

Il prévoit qu'entre une dendrite, telle que représentée sur la Figure 107 (morphologie simple de tige avec une extrémité hémisphérique) et la partie plane de electrode, il existe une différence de potentiel chimique pour un même matériau (ici, le lithium) qui peut s'exprimer comme suit :

$$\Delta\mu = \frac{2\gamma V}{r}$$

Avec $\Delta\mu$ la différence de potentiel chimique, γ la tension de surface entre le polymère fondu et le lithium, V le volume molaire du lithium, r le rayon de la demi-sphère à l'extrémité de la dendrite

En développant cette relation, il est possible de trouver que la surtension occasionnée par cette différence de potentiel chimique vaut :

$$\eta_s = \eta + \frac{2\gamma V}{rF} + \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{C_{Li^+}^{\delta'}}{C_{Li^+}^{\delta}} \right)$$

Avec η_s la surtension à l'interface dendrite/électrolyte, η la différence de potentiel entre la dendrite et l'électrode plane, F la constante de Faraday, RT la constante universelle des gaz parfaits multipliée par la température (en Kelvin) et $C_{Li^+}^{\delta'}$ et $C_{Li^+}^{\delta}$ les concentrations de Li^+ dans le volume de l'électrolyte et au voisinage de l'électrode respectivement.

L'intégration du terme de surtension η_s dans l'équation de Butler Volmer pour une surface d'électrode incurvée, donne après développement :

$$\frac{i_n}{i_{0,ref}} = \frac{\exp\left(\frac{2\gamma V}{rRT}\right) \exp\left(\frac{\alpha_a F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{2\gamma V}{rF}\right)}{\left(\frac{C_{ref}}{C_{Li^+}^{\delta'}}\right)^{\alpha_a} + \left(\frac{(1-t_+^0) r i_{0,ref}}{F D C_{Li^+}^{\delta'}}\right) \exp\left(\frac{-\alpha_c F \eta}{RT}\right)}$$

avec i_n la densité de courant normale à la pointe de la dendrite, $i_{0,ref}$ la densité de courant d'échange, α_a et α_c les coefficients de transfert de charge, t_+^0 le nombre de transport cationique et D le coefficient de diffusion du sel.

Dans ce modèle, la cinétique de dépôt de matière est plus importante à la pointe de la dendrite ce qui pilote sa croissance ; ce modèle a été validé expérimentalement par l'équipe de Balsara^{[7][8][9]}.

IV.1.2. Le modèle de Chazalviel

J.N. Chazalviel, en 1990, a proposé un mécanisme associé à l'établissement d'un gradient de concentration en ions dans l'électrolyte, pour expliquer la nucléation des dendrites.

Lors d'une expérience galvanostatique, la concentration ionique au voisinage de la cathode diminue du fait de la consommation des cations par réduction. Si la densité de courant (J) est suffisamment faible pour des conditions données (distance inter-électrode, coefficient de diffusion des espèces...), il est possible d'atteindre un état stationnaire avec un profil de concentration dont la pente est fonction de la concentration globale du sel dans l'électrolyte.

Si au contraire, la densité de courant dépasse une valeur critique (J^*), la concentration ionique devient pratiquement nulle au voisinage de l'interface, ce qui provoque la divergence du potentiel mesuré dans la cellule. Le temps d'expérience nécessaire pour atteindre cet état est le temps de Sand (τ_s). J^* et τ_s se définissent comme suit :

$$J^* = \frac{2FC_0D}{t_aL} \quad \text{et} \quad \tau_s = \pi D \left(\frac{C_0F}{2Jt_a} \right)^2$$

Avec F la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$), C_0 la concentration globale de l'électrolyte ($mol.m^{-3}$), D le coefficient de diffusion du sel ($m^2.s^{-1}$), t_a est le nombre de transport anionique (sans unité), L la distance inter-électrode (m)

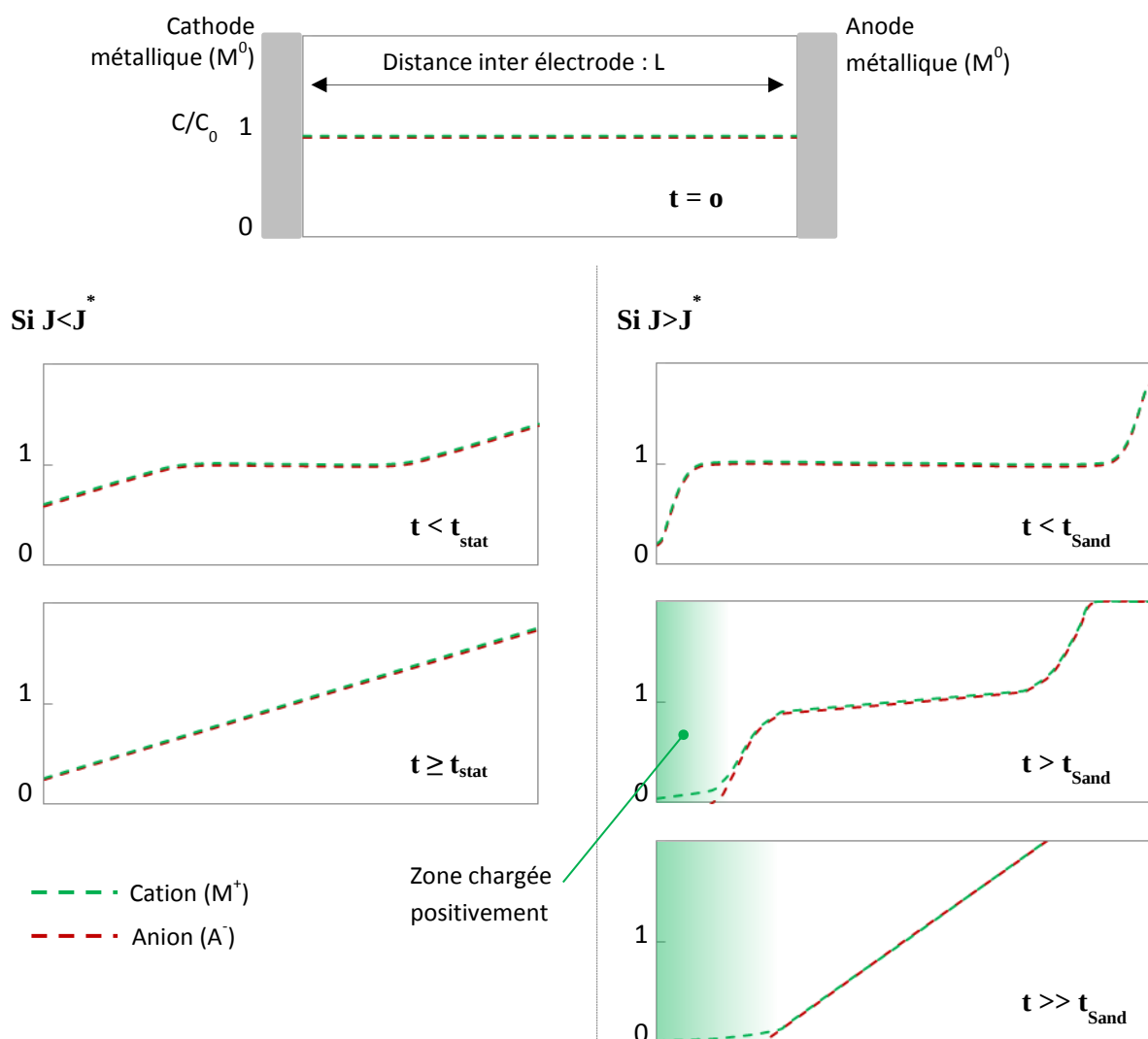


Figure 108 : Evolution typique de la concentration ionique entre deux électrodes métalliques lors d'une expérience galvanostatique : dans le cas d'un courant inférieur à J^* , les ratios C/C_0 anionique et cationique sont équivalents et un état stationnaire est atteint à t_{stat} ; dans le cas d'un courant supérieur à J^* , les ratios C/C_0 ne sont plus équivalents en tous points de la cellule à partir de t_{sand} et une charge d'espace se crée.

Selon le modèle Chazalviel, dans le cas d'une expérience galvanostatique conduisant à l'électrodépôt d'un métal et pour une densité de courant supérieure à J^* et pour $t > \tau_s$, la concentration anionique diffère de la concentration cationique à l'extrême voisinage de l'électrode : la première atteint zéro, mais la seconde reste non nulle en créant une zone chargée positivement à proximité de l'interface. Cette zone chargée (parfois appelée charge d'espace) implique la formation d'une forte charge électrique qui entraîne la nucléation de dendrites.

Le modèle de Chazalviel prédit aussi une vitesse de progression du front de dendrites (qui correspond à la vitesse de croissance des dendrites) :

$$v = -\mu_a E$$

Avec μ_a la mobilité de l'anion ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Ce modèle a notamment été validé pour l'électrodépôt de métaux tel que le cuivre : l'ion cuivrique est coloré, ce qui permet de suivre l'évolution du gradient de concentration dans l'électrolyte^[10] (Figure 109) et le relier à l'apparition des dendrites. Celles-ci semblent suivre un modèle de croissance de type DLA (Diffusion Limited Agregation)^[11] ou dérivé de celui-ci^[12] pour lesquels la croissance s'effectue par la pointe aboutissant à des dendrites de forme arborescente.

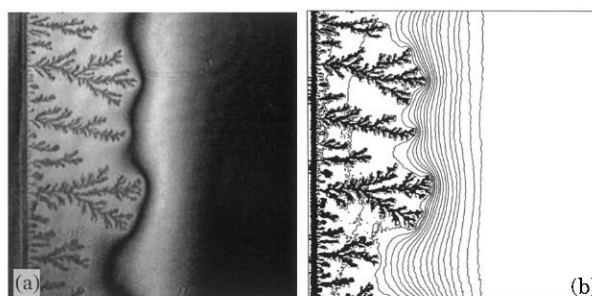


Figure 109 : Leger *et al.*^[10] relient expérimentalement la croissance dendritique à l'évolution du gradient de concentration, en utilisant l'interférométrie : (a) figure d'interférences capturées par interférométrie, (b) carte des concentrations calculées à partir de plusieurs figures d'interférences, les lignes grises représentent les iso-concentrations.

Rosso *et al.*^[13] ont étudié l'électrodépôt du lithium dans un électrolyte polymère en étudiant les temps de court-circuit (noté T_{cc}^i dans la Figure 110) en fonction de la densité de courant. Le temps de court-circuit évolue avec l'inverse de J^2 , comme le temps de Sand, ce qui tend à suggérer que le modèle proposé par Chazaviel serait valide dans le cas d'un système lithium/polymère. Cependant contrairement au système Cu^{2+}/Cu , des courts-circuits sont observés pour les densités de courant inférieures à J^* . Ce qui a été expliqué par la présence d'inhomogénéités morphologiques et /ou chimiques de l'état de surface du lithium, induisant des densités de courant locales nettement supérieures à la densité globale^[13].

ⁱ Les temps de court-circuit seront noté T_{cc} dans la suite du chapitre

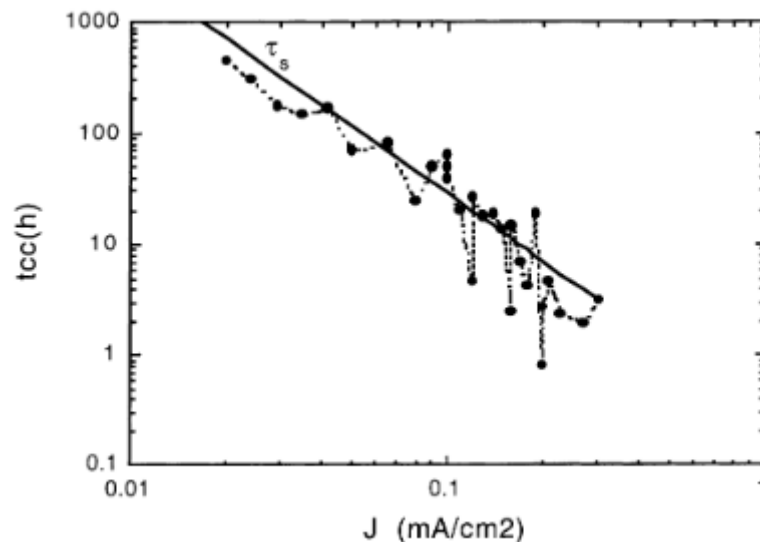


Figure 110 : Tracé de $T_{cc} = f(J)$ pour une cellule symétrique intégrant des électrodes de lithium séparées par un électrolyte polymère^[13]; la courbe de tendance obtenue montre une dépendance en J^{-2} .

IV.1.3. Le modèle de Yamaki

Yamaki *et al.*^[14] (ainsi que d'autres équipes^[15]) ont observé une forme particulière de dendrites, incompatible avec le modèle DLA, appelée « whiskers », ou « rod » (tige^[14]) et proposent, pour l'expliquer, un mécanisme alternatif de croissance, non pas par la pointe, mais par la base. Ce mécanisme s'apparenterait à une extrusion du lithium, ductile, au travers de défauts de la SEI, extrusion provoquée par une surpression due au dépôt de lithium sous cette SEI^[16].

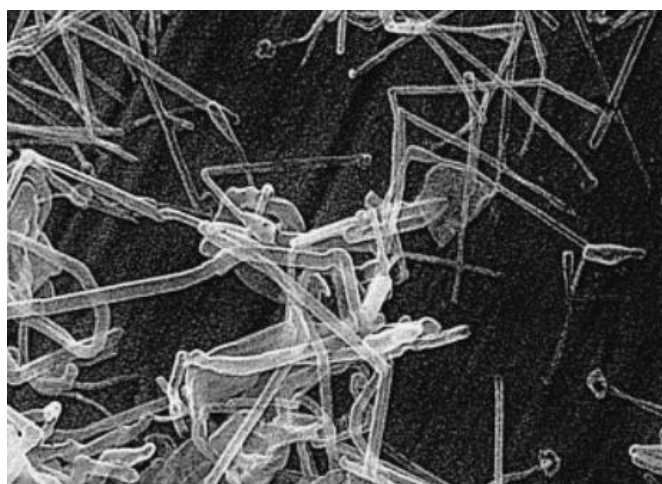


Figure 111 : Morphologie de dendrites de lithium observée par Yamaki *et al.*^[14]

Ce modèle est à rapprocher de ceux développés pour expliquer la croissance de « barbe » dans la métallurgie des métaux à bas point de fusion ^[17], qui serait la conséquence de la relaxation de la pression interne du matériau étudié. Les variations de la pression interne peuvent avoir de multiples origines : dépôt électrochimique (comme dans notre cas), changement de phase, insertion chimique d'un élément supplémentaire, dilatation thermique etc... Les mécanismes de formation des 'whiskers' dans la métallurgie, sont largement discutés et ne font pas consensus ^[18].

Le dépôt électrochimique du lithium et la formation des dendrites ont été étudiés au contact de divers électrolytes liquides (mélange de carbonate, tétrahydrofurane (THF)) ou solide (POE), mais ont peu été étudiés dans les électrolytes à base d'éther, spécifiques au système Li/S, et, à notre connaissance, jamais dans un électrolyte exempt de LiNO₃ (ce qui est le cas des systèmes que nous avons présenté dans les chapitres précédents).

IV.2. Les dendrites dans l'électrolyte de référence

Nous avons ainsi étudié le dépôt du lithium dans notre électrolyte de référence : Diox/TEGDME+LiTFSI (1M). Pour cela, nous avons utilisé des cellules symétriques, pour lesquelles les deux électrodes de lithium sont séparées par une membrane de viledon®. Le viledon® a une porosité de l'ordre de 70%, et la taille des pores est très importante (de l'ordre de la dizaine voire la centaine de micromètres comme visible en Figure 112). Il a été choisi pour n'opposer qu'une faible résistance mécanique à la croissance des dendrites, dans le but d'étudier leur morphologie. Le séparateur n'induisant qu'une très faible résistance à la croissance des dendrites, et le temps de croissance étant décrit comme court devant le temps de nucléation par le modèle de Chazalviel, il est prévu que le temps de court-circuit soit quasi-confondu avec le temps de formation de la dendrite.

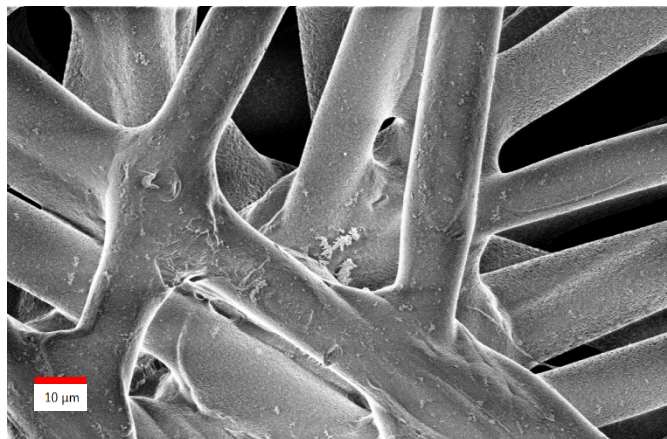
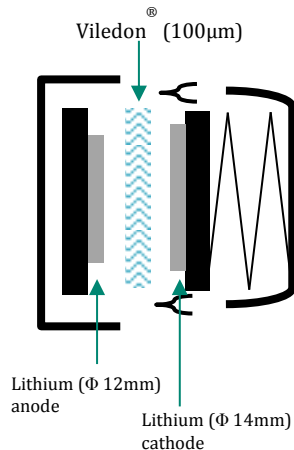


Figure 112 : a) Schéma d'une cellule symétrique en pile bouton, la cathode a un diamètre plus faible que l'anode pour éviter les effets de bord ; b) photographie MEB du Viledon® utilisé : le séparateur est constitué de fibres de polyoléfine non tissées.

Des expériences galvanostatiques ont été menées sur les différentes cellules après 24h de vieillissement au contact de l'électrolyte à l'OCV. Le suivi du potentiel après application du courant pour une cellule symétrique montre une diminution du potentiel mesuré en début d'expérience, correspondant à la diminution de la contribution des couches passives à la résistance du système (Figure 113), avant une *quasi*-stabilisation. La brusque chute du potentiel vers $t=2300$ s, et l'évolution chaotique qui s'en suit sont interprétées comme le signe de la présence d'une dendrite court-circuitant la cellule ; le premier incident de ce type observé sur chaque courbe sera pris pour le temps de court-circuit et noté T_{cc} . Après ce premier court-circuit, le potentiel reprend la valeur stabilisée qu'il avait avant le court-circuit pendant quelques minutes : la/les dendrites ne permettant plus le contact entre électrodes. Ce phénomène est dû à la destruction de l'objet dendritique par effet joule : c'est l'effet fusible qui a notamment été mis en évidence par Rosso *et al.*^[2]. Pour des temps plus longs, une chute plus notable du potentiel survient, signe d'un court-circuit plus massif, provoqué par une dendrite ou un ensemble de dendrites capable de supporter le passage d'un courant fort sans être détruit ; la cellule est alors inutilisable. Ces observations sont conformes à ce qui a été observé par Rosso *et al.*^[2] dans le cadre de croissances de dendrites de lithium en milieu électrolyte polymère de type POE.

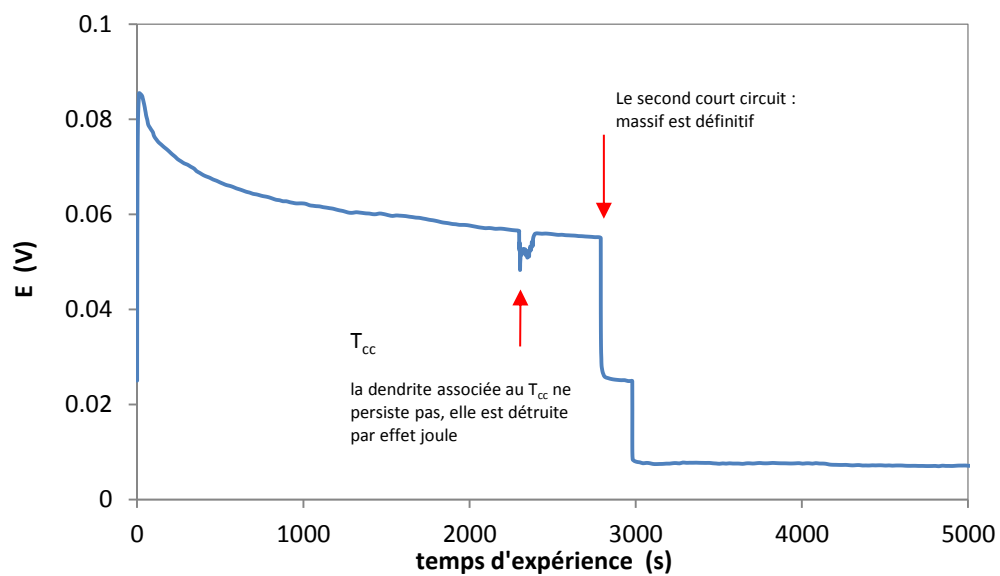


Figure 113 : Courbe de polarisation correspondant à une expérience galvanostatique pour une densité de courant de $0,002 \text{ mA/cm}^2$ sur une cellule symétrique contenant l'électrolyte de référence.

IV.2.1. Temps de court-circuit

Les cellules testées dans cette configuration ont toutes court-circuitées avant que la totalité du lithium constituant l'anode ne soit consommée. Nous avons reporté sur la Figure 114, l'évolution des T_{cc} en fonction de la densité de courant (J) ; la droite supérieure indique le temps théorique nécessaire pour oxyder tout le lithium de l'anode. Des exemples de morphologies typiques d'objets 'dendritiques' rencontrés au court de cette série d'expériences et obtenus par analyse post mortem en microscopie MEB sont également placés sur le graphique. Nous reviendrons sur ce dernier point dans le paragraphe suivant. Le grand nombre de points collectés donne une cohérence à l'ensemble des résultats, malgré la grande dispersion obtenue.

De plus, les T_{cc} ne suivent pas une loi en J^{-2} comme observé dans le cas du dépôt de lithium en milieu électrolyte polymère par Rosso *et al.*^{[13][19]} ou dans les électrolytes gélifiés par Anna Teyssot^[20] ou Lucas Sannier^[21].

Il faut également noter que l'apparition des courts-circuits dans cette configuration est très rapide et interdit d'envisager une cellule Li/S, dans de telle condition : un séparateur supplémentaire permettant de fortement ralentir la croissance, ou la progression, des dendrites est nécessaire. En effet, pour une densité de courant correspondant à un régime C/20 et les grammages des électrodes considérées dans les chapitres précédents, le premier court-circuit, apparaît en moins de 6 minutes. La plage de densité de courant correspondant aux conditions classiques d'utilisation des cellules Li/S est indiquée sur la Figure 114 par un cadre en pointillé.

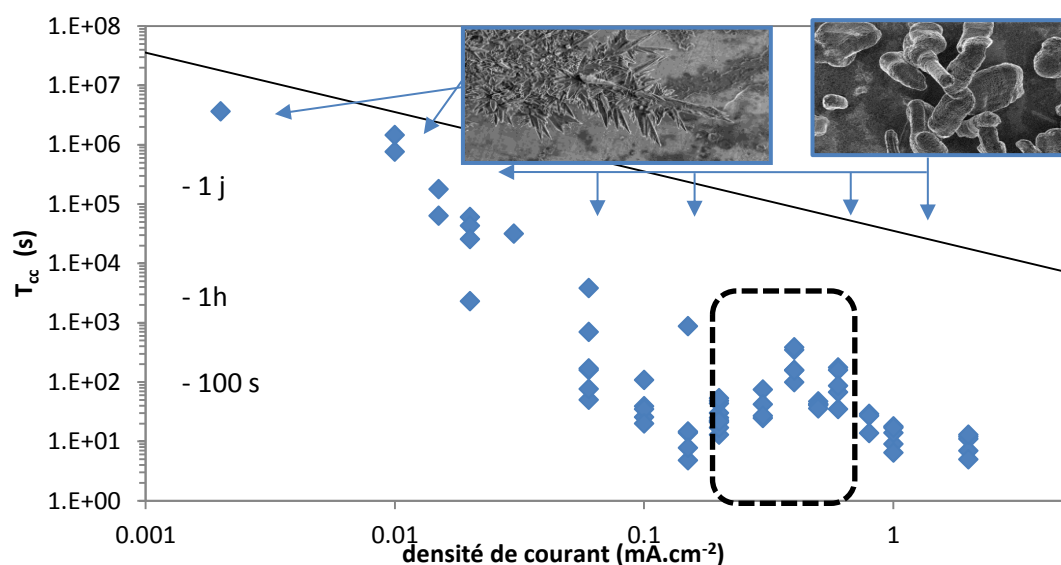


Figure 114 : Evolution du temps de court-circuit T_{cc} en fonction de la densité de courant pour un dépôt de lithium dans l'électrolyte de référence (série $Ref.$) ; Images MEB des différentes morphologies de dendrites rencontrées pour les densités de courant évaluées. Le trait plein représente le temps théorique nécessaire à une consommation totale de l'anode. La zone signalée par les pointillés correspond à une densité de courant pour un régime C/20 dans le cadre de ce travail.

IV.2.2. Morphologies du dépôt de lithium

L'observation au MEB des électrodes après court-circuit révèle de nombreux objets et irrégularités assimilables à des dendrites, qu'il est possible d'examiner plus en détails.

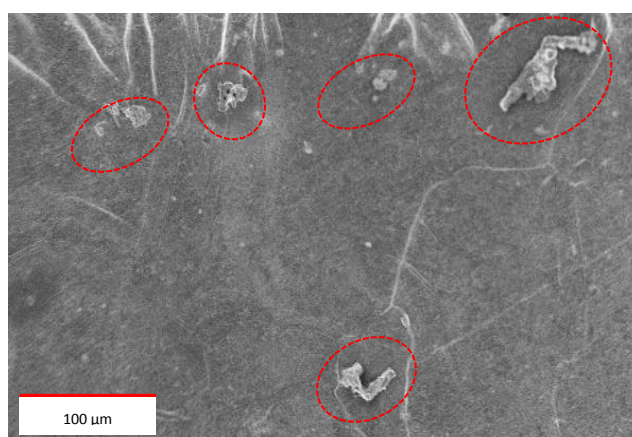


Figure 115 : Image MEB d'une cathode de lithium après une expérience galvanostatique ($0,8 \text{ mA.cm}^{-2}$), les objets dendritiques sont mis en évidence par des cercles rouges.

^j Cette série de données, pour des raisons de clarté, sera nommée série *Ref.* pour la suite de ce chapitre.

La dimension des objets dendritiques est de l'ordre de quelques μm de diamètre, diamètre qui ne dépend pas de manière significative de la densité de courant, les dendrites présentent des longueurs très variables. Pour les fortes densités de courant, nous observons des amas de dendrites ayant des hauteurs de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres (Figure 116 b).

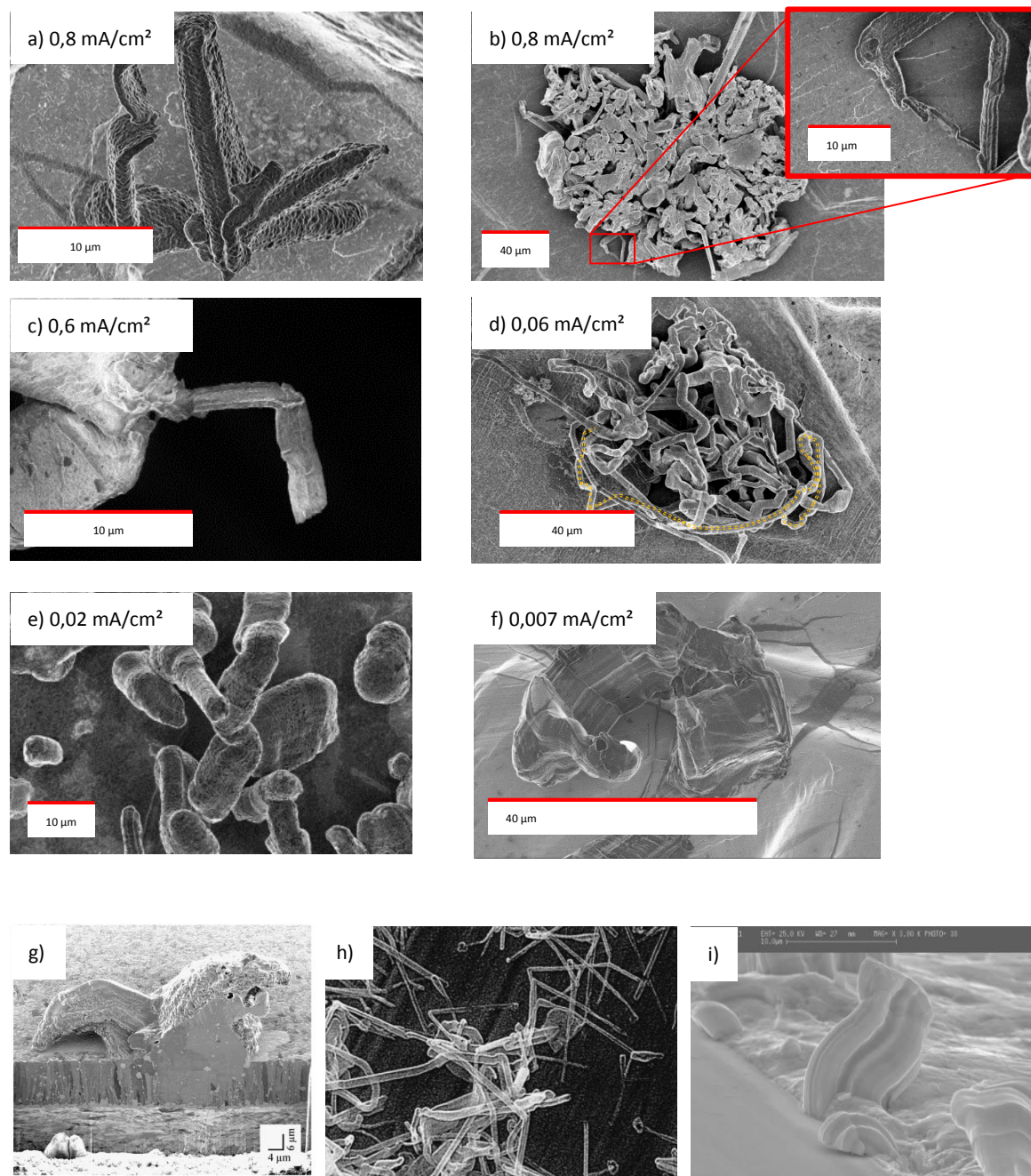


Figure 116 : Observation MEB de dendrites caractéristiques obtenues sur des électrodes de lithium après une expérience galvanostatique pour différentes densités de courant. Surface de l'électrode pour les images a), b), c), d) et e) et coupe pour l'image c).

g) Dendrites d'étain de type 'hillock' obtenues par Boettinger *et al.*^[22], h) Dendrites de lithium obtenues par Yamaki *et al.*^[14], i) dendrite apparue dans un film de soudure plomb-étain^[23].

La longueur de certaines de ces dendrites excède d'ailleurs probablement la longueur inter-électrode (250 μm). On peut notamment le voir sur la Figure 116 d) qui montre un objet composé d'une (ou plusieurs) dendrites dont la longueur totale est difficile à mesurer mais qui, néanmoins, possède des portions ayant une dimension de plusieurs centaines de μm (la zone isolée avec les pointillés jaunes a, par exemple, une longueur estimée de 160 μm environ). Il est cependant possible que cette dendrite n'ait pas traversé l'électrolyte car sa direction de croissance n'est pas normale au plan de la cathode.

Par ailleurs, quelle que soit la densité de courant considérée, la très grande majorité des dendrites observées (les exceptions sont traitées ci-après) ont une forme incompatible avec une croissance par la pointe de la dendrite, prédit par le modèle de Chazalviel.

Yamaki *et al.*^[14] ont proposé un mécanisme de croissance de dendrites par la base inspiré par un phénomène métallurgique étudié dans les années 50-70 : la formation et la croissance de barbes (whiskers) et de tertres (hillocks) dans les matériaux à bas point de fusion comme l'étain^[22]. Ces phénomènes concernent un grand nombre de métaux (cadmium, zinc, étain, argent^[18] ...) dans un grand nombre de conditions (cyclage en température, dépôt chimique en phase vapeur, vieillissement^[18] et dépôt électrochimique^[22]). Le mécanisme est sujet à discussion, mais il y a consensus sur le fait que ses objets croissent tous par la base, probablement du fait de la variation locale des contraintes internes des matériaux. Les images MEB des dendrites de lithium observées par Yamaki *et al.*^[14] et les objets de type barbe et tertre obtenus par Boettinger *et al.*^[22] sont donnée en figures 11 g-h.

La comparaison des morphologies de la littérature à celles que nous avons obtenues montre une nette similitude des morphologies, qui pourraient indiquer des similarités dans les mécanismes.

Il existe une nette similitude morphologique entre les objets que nous avons obtenu et ceux décrits dans la littérature^{[22][14]}, ce qui pourrait indiquer des similarités dans les mécanismes.

Morphologies de type arborescent

Pour des densités de courant inférieures ou égales à 0,01 mA.cm^{-2} (correspondant à un régime de C/500) ; des morphologies différentes ont été obtenues : des objets ayant une forme « extrudée » comme détaillé ci-dessus, mais également des formes arborescentes, cohérentes avec une croissance de type DLA^[12] (voir Figure 117). Les dendrites dont la morphologie suggère une croissance par la base comme celles dont la morphologie suggère une croissance par la pointe présentent des longueurs d'une dizaine de μm .

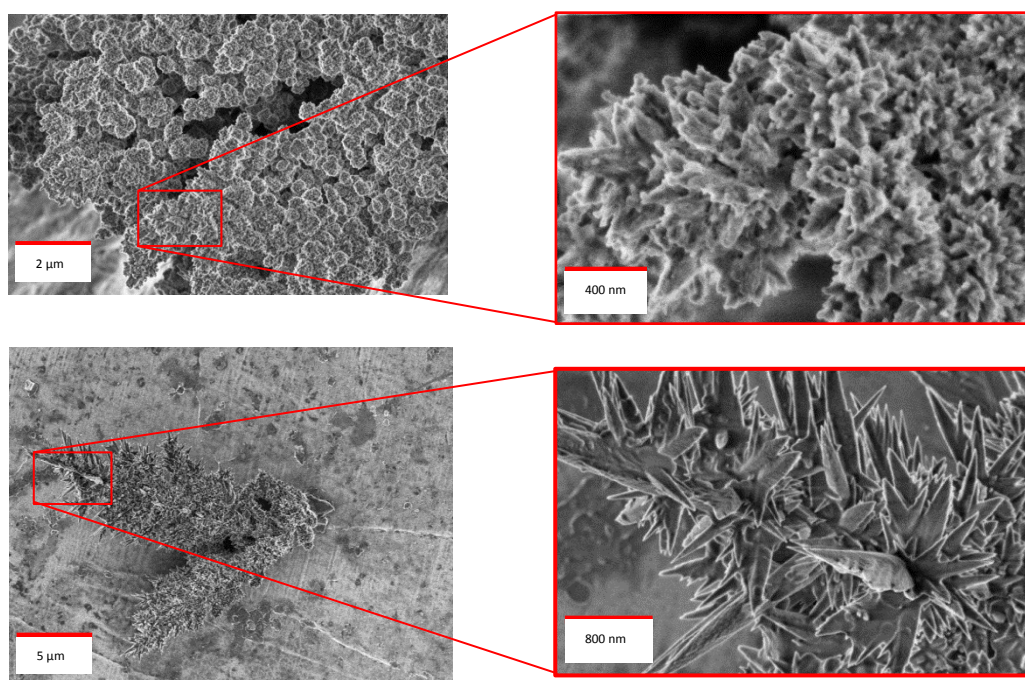


Figure 117 : Images MEB de dendrites dont la morphologie est compatible avec un mécanisme de croissance par la pointe (type DLA), obtenues pour de faibles densités de courant ($<0,01 \text{ mA/cm}^2$).

IV.2.2.1. Discussion

Modèle de Chazalviel

La morphologie de la majorité des dendrites obtenues suggère, une croissance « par la base » avec une direction de croissance qui n'est pas normale à la surface de l'électrode. Les morphologies et les T_{cc} obtenus semblent incompatibles avec le mécanisme proposé par Chazalviel. Rappelons que le mécanisme proposé par le modèle de Chazalviel est bien adapté à la formation de dendrites dans le cas de l'électrodépôt du cuivre^[19] et de celui du lithium en milieu électrolyte polymère^[13].

Nous avons vu que, dans notre étude, les T_{cc} pour des densités de courant supérieures à $0,1 \text{ mA/cm}^2$, sont très courts, compris entre 30 s et 1 min, et des courts-circuits sont obtenus quelques soient la densité de courant imposée.

Détermination de la densité de courant limite, J^*

Afin d'avancer dans la compréhension du mécanisme mis en jeu lors de la croissance des dendrites, nous avons mesuré par RMN à gradient de champ pulsé, les coefficients de diffusion du cation lithium et de l'anion TFSI. Les valeurs obtenues sont reportées dans le Tableau 11.

$D_{Li^+} \text{ m}^2.s^{-1}$	$D_{anion} \text{ m}^2.s^{-1}$	t_a
$1,7 . 10^{-10}$	$2,7 . 10^{-10}$	0,61

Tableau 11 : Coefficients de diffusion mesurés à 30°C par RMN à gradient de champ pulsé et nombre de transport anionique calculé dans l'électrolyte de référence avec D_{Li^+} le coefficient du cation Li^+ et D_{anion} le coefficient de l'anion TFSI.

Le nombre de transport anionique est cohérent avec les mesures reportées dans la littérature^[24] avec une valeur supérieure à 0,5 associée à la forte solvation du cation lithium par les solvants de type éther, augmentant son volume hydrodynamique et diminuant de fait sa mobilité.

A partir de nos données expérimentales et en utilisant le modèle de Chazalviel, il est possible de déterminer le courant limite J^* , et la vitesse de propagation des dendrites. Le coefficient de diffusion ambipolaire, D , a été calculé en utilisant les coefficients de diffusion de l'anion et du cation selon la relation :

$$D = \frac{D_{anion} * D_{Li^+}}{(D_{anion} + D_{Li^+})}$$

On obtient ainsi $D = 1.10^{-10} \text{ m}^2.s^{-1}$

La densité de courant limite, J^* est donnée par :

$$J^* = \frac{2FC_0D}{t_aL} = 126 \text{ A.m}^{-2}$$

Avec F la constante de Faraday ($C.mol^{-1}$), $C_0 = 1000 \text{ mol.m}^{-3}$, $D = 1.10^{-10} \text{ m}^2.s^{-1}$, $t_a = 0,61$ ^[24] et $L = 250.10^{-6} \text{ m}$

La densité de courant limite, J^* est largement supérieure aux plus fortes densités de courant appliquées sur nos cellules, 2 mA.cm^{-2} , cependant nous avons observé des courts-circuits dans toute la plage de densités de courant explorée. Il est donc clair que dans notre étude, nous n'atteignons jamais une valeur de concentration anionique moyenne nulle à l'interface.

Détermination de la vitesse de propagation d'une dendrite

Selon le modèle de Chazalviel, la vitesse croissance des dendrites, ou plutôt la croissance de leur pointe suit le front de concentration non-nulle des anions dont la progression peut se calculer à partir de la mobilité ionique, qui, elle-même s'obtient à partir du coefficient de diffusion du sel en utilisant la relation :

$$\mu = \frac{Q * N_A}{RT} D = 1,7.10^{-10} \text{ m}^2.V^{-1}.s^{-1}$$

Avec μ la mobilité du sel, Q la charge de l'anion, N_A la constante d'Avogadro, R la constante des gaz parfaits, T la température en Kelvin et D le coefficient de diffusion du sel.

D'où

$$v = \mu E = 70 \text{ nm} \cdot \text{s}^{-1} \text{ et } t = d * v = 3600 \text{ s} = 1 \text{ h}$$

Avec v la vitesse de propagation, E le champ électrique qui pour une densité de courant de $0,1 \text{ mA/cm}^2$ est égal à 400 V/m et d la distance entre électrode

Nous obtenons, pour une densité de courant de $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, un temps de traversée de la distance inter électrode d'une heure, ce qui est entre 30 et 100 fois supérieurs aux temps de courts-circuits mesurés, compris entre 30 s et 2 min, et qui englobent la germination et la croissance des dendrites.

Nos résultats en termes de densités de courant et de temps caractéristiques ne sont pas cohérents avec le modèle de Chazalviel, cette différence notable pourrait être due à des densités de courant locales largement supérieures à celles imposées du fait de l'hétérogénéité de la surface active. La surface de l'électrode de lithium peut, en effet, présenter des hétérogénéités de pression appliquées, de nature de SEI ou de morphologique. Des effets de bord importants induisant des lignes de courant inhomogènes peuvent également favoriser des croissances dendritiques sur les bords de la cellule comme mis en évidence par Osaka *et al.*^[25]).

Ces hétérogénéités d'interface pourraient expliquer la forte dispersion des temps de courts-circuits pour une densité de courant donnée pour les expériences menées sur l'électrolyte de référence.

Modèle de Bai et al.

Bai *et al.*^[26] propose un processus impliquant deux phénomènes successifs.

Pour des temps courts, une croissance des dendrites par la base via un mécanisme d'extrusion au travers des irrégularités de la SEI du lithium. Ce mécanisme implique que les paramètres qui pilotent la croissance sont les propriétés rhéologiques du matériau extrudé, la taille des irrégularités qui jouent le rôle de filière, et la pression qu'exerce le lithium déposé entre le lithium natif et la SEI. Cette croissance débute avant que les concentrations ioniques au voisinage des électrodes aient suffisamment évoluées pour que le mécanisme de Chazalviel s'applique. La multiplication des objets extrudés conduit à une structure en forme de mousse (mossy lithium). La pression interne est liée à la quantité de lithium déposé, ce qui explique une diminution de T_{cc} avec une augmentation de J .

Pour des temps longs, la concentration anionique au voisinage de la cathode devient égale à zéro, et une croissance des dendrites suivant le mécanisme prédit par Chazalviel^[27] a alors lieu.

Bai *et al.*^[26], appuient leur démonstration sur l'observation optique des deux phénomènes de croissance, sur l'aspect des dendrites, et sur la forme de la courbe de polarisation.

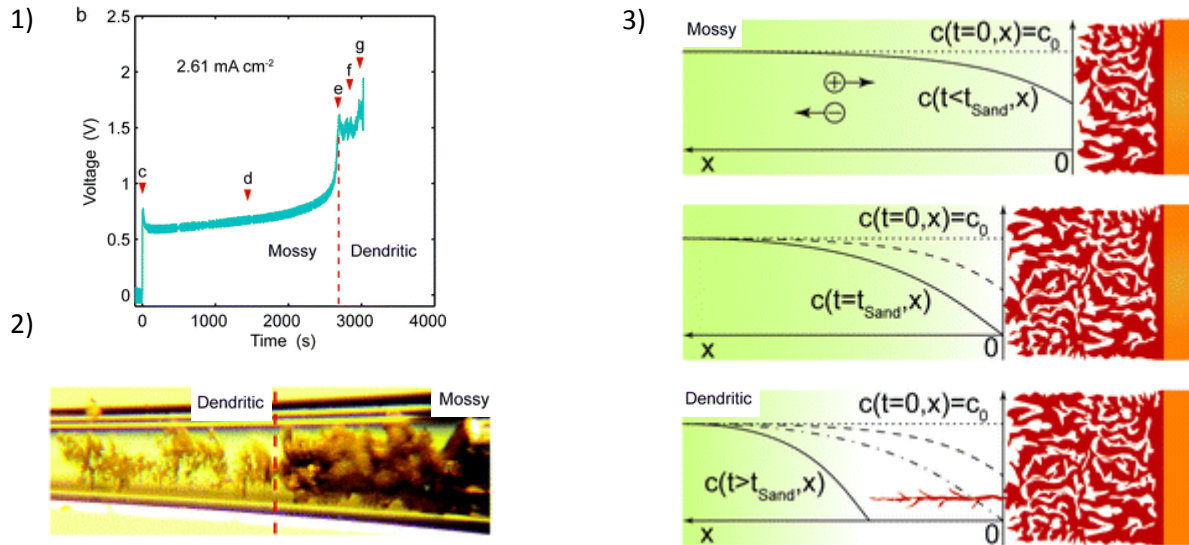


Figure 118: Bai *et al.*^[26] proposent d'identifier deux mécanismes de croissance du dépôt du lithium : dépôt de mousse de lithium (« mossy »), et dépôt dendritique (« dendritic »), ces deux phases sont identifiées sur la courbe de polarisation (courbe reproduite en 1), le temps de Sand expérimental est déterminé à t_e (identifié par (e) sur la figure extraite de la référence^[26]) ; pour des temps inférieurs à t_e , seule la mousse de lithium est observée en microscopie optique, pour des temps supérieurs à t_e , deux morphologies de lithium sont observées en microscopie optique (2) ; les schémas proposés en (3) représentent les différentes phases du dépôt.

Pour éviter un court-circuit lors de la phase de dépôt de mousse de lithium, Bai *et al.*^[26] utilisent une grande distance inter-électrode ou un séparateur imperméable (séparateur à porosité sub-micrométrique) aux dendrites extrudées et donc à la traversée de la mousse de lithium.

L'existence de ces deux mécanismes expliquerait les résultats que nous avons obtenus, avec essentiellement dans notre cas, le premier mécanisme, et l'obtention de mousse de lithium induisant très rapidement des courts-circuits avant que le temps de polarisation soit suffisant pour atteindre le temps de Sand et initier le second processus de croissance. Les courts-circuits rapides obtenus dans notre étude s'expliquent par l'utilisation du Viledon® comme séparateur, séparateur perméable à la mousse de lithium du fait de sa grande taille de pores.

Pour les très faibles densités de courant, des dendrites de morphologie arborescente ont été observées (indiquant une croissance « par la pointe ») Elles ne sont pas présentes sur toute la surface de l'électrode ce qui pourrait s'expliquer par des irrégularités dans les densités de courant local, induisant localement des courants supérieurs à J^* . En effet, après plusieurs heures de dépôt inhomogène, l'état de surface des électrodes est suffisamment modifié pour que les inhomogénéités de courant pourraient permettre d'atteindre localement J^* .

Pour valider nos hypothèses, nous avons réalisé une expérience en additionnant au Viledon® un séparateur microporeux, le Celgard®2400, connu pour être une barrière à la mousse de lithium. Nous avons appliqué une densité de courant de $0,55 \text{ mA.cm}^{-2}$ inférieure à J^* . Pour

cette expérience, nous n’observons pas de courts-circuits, mais une divergence du potentiel pour une capacité échangée correspondant à une consommation théorique de 80% du lithium de l’anode. Nous avons observé la surface de l’anode après expérience par MEB. Seuls quelques îlots de lithium creux de très faible surface sont observables indiquant une consommation quasi-totale du lithium. Nous pouvons ainsi associer la divergence en potentiel observée sur la courbe de polarisation à la consommation totale du lithium (le lithium résiduel pouvant être inactif par passivation et/ou déconnection du collecteur de courant).

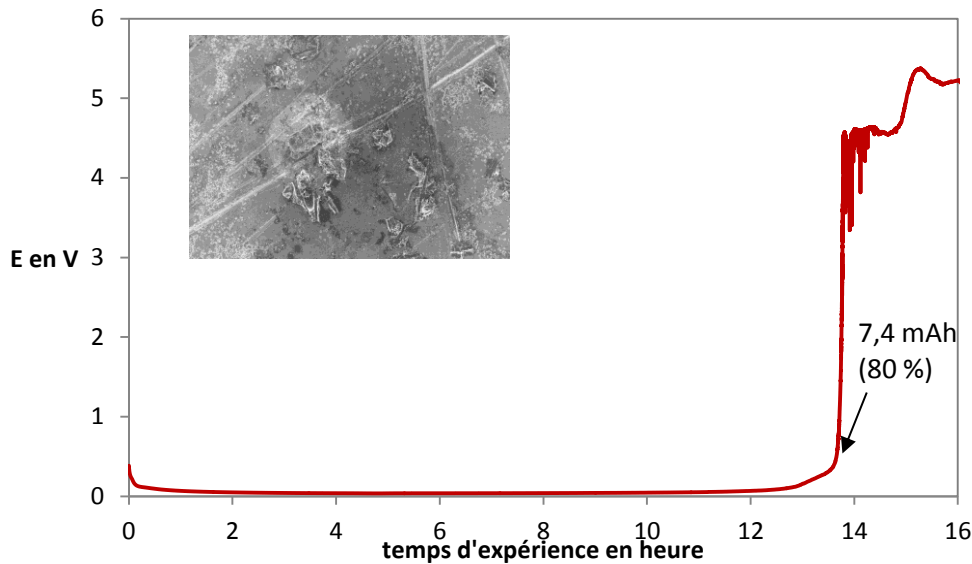


Figure 119 : Expérience galvanostatique sur une cellule symétrique Li//Li ($0,55 \text{ mA.cm}^{-2}$), intégrant un séparateur dont la porosité empêche la traversée du lithium extrudé.

Les différentes expériences menées montrent qu’un dépôt sous la forme de mousse de lithium a lieu dans toute la plage de densités de courant explorée dans notre étude. La mousse ainsi formée induit un court-circuit très rapide de nos cellules, du fait de la configuration de la cellule choisie, séparateur Viledon®. Afin de pouvoir mettre en évidence un mécanisme de type Chazalviel pour les électrolytes liquides de la technologie Li/S, il nous faut reprendre l’étude menée en utilisant un additif ou un séparateur permettant de bloquer la mousse de lithium sans limiter la croissance de type dendrite.

IV.2.3. Ajout de LiNO_3

L'additif LiNO_3 , couramment utilisé dans les systèmes Li/S, est un moyen d'obtenir une SEI plus homogène en composition^[28] et moins réactive vis-à-vis des espèces polysulfures solubles (diminuant ainsi la navette rédox). Nous avons donc évalué l'influence de la présence de LiNO_3 en concentration 0,1 M sur le temps de courts-circuits et sur la morphologie des dendrites (présence de mousse de lithium ou dendrites arborescentes), en restant dans une configuration utilisant le Viledon® afin de comparer les résultats avec ceux obtenus avec l'électrolyte de référence.

Les courts-circuits apparaissent pour des temps beaucoup plus longs, pour les fortes densités de courant, alors que pour les faibles densités de courant, les temps T_{cc} sont proches de ceux obtenus précédemment. L'évolution du temps T_{cc} en fonction de la densité de courant est linéaire dans un repère log-log sur une large plage de densités de courant. Les seules morphologies de dendrites rencontrées sont celles compatibles avec une croissance par la base de la dendrite.

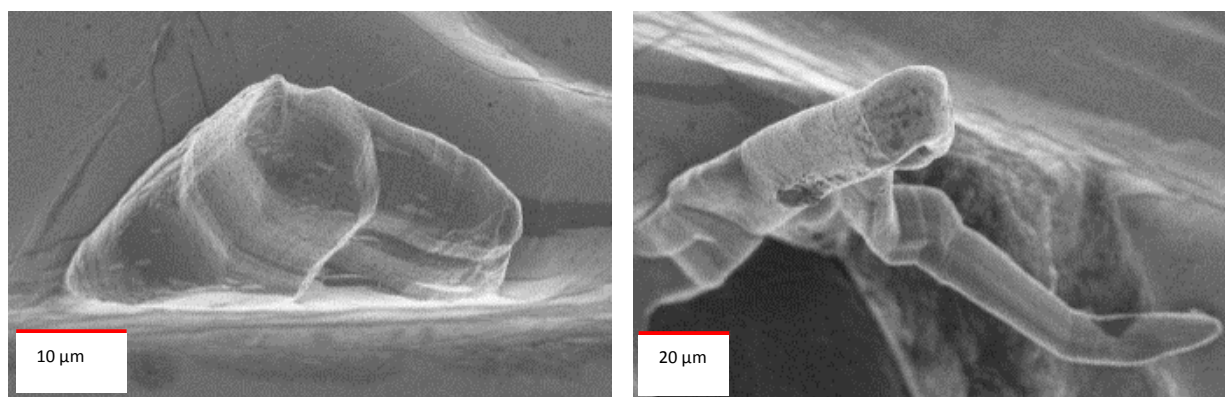


Figure 120 : Images MEB de dendrites après une expérience galvanostatique pour une densité de courant de $0,007 \text{ mA.cm}^{-1}$ en présence de LiNO_3 .

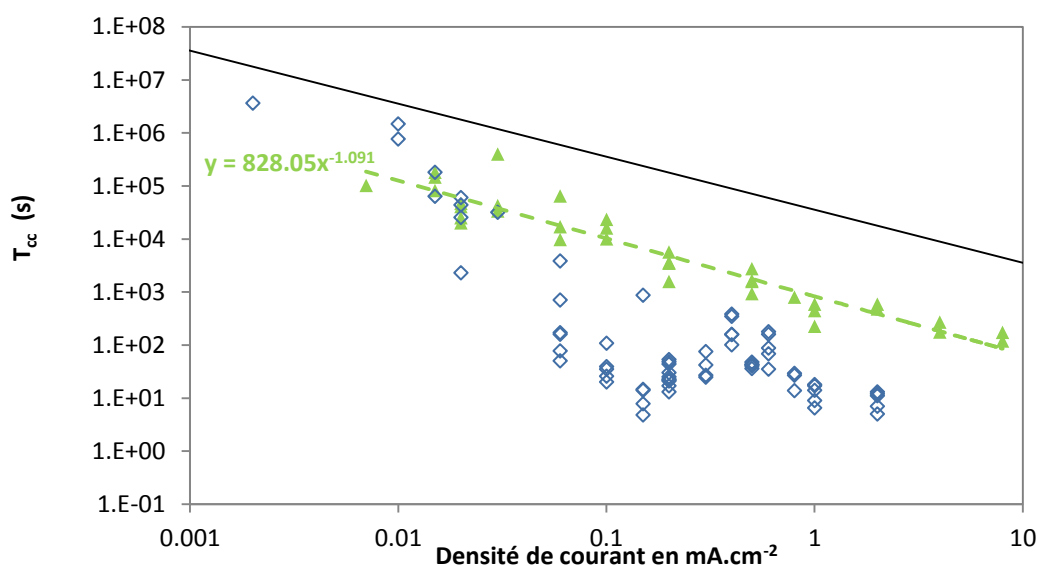


Figure 121 : Evolution du temps de courts-circuits T_{cc} en fonction de la densité de courant pour un dépôt de lithium dans l'électrolyte contenant l'additif LiNO_3 à une concentration de 0,1 M en vert ; la courbe de tendance est donnée en pointillé vert ; la série *Ref* est donnée pour comparaison, en losanges bleus évidés.

On observe ainsi une dépendance en J^{-1} de $T_{cc}=f(J)$ avec une droite parallèle à la droite associée à la consommation totale du lithium. Ce qui signifie que les courts-circuits ont lieu pour une quantité équivalente de coulomb quelle que soit la densité de courant appliquée (et donc, théoriquement, pour une quantité équivalente de réaction électrochimique). Ceci pourrait indiquer que le mécanisme est lié à une consommation de matière : le court-circuit ne survient qu'après qu'une certaine quantité de matière ait été consommée ou déposée. Cette matière pourrait être le lithium de l'anode, mais cela indiquerait que seule une partie de l'électrode est active. Le rapport entre les coefficients directeurs des deux droites en échelle log/log, permet de calculer que seul 3% du lithium serait actif, si l'on suppose une limitation par une consommation totale du lithium de l'anode, ce qui semble peu vraisemblable. De plus une consommation totale du lithium doit induire une divergence du potentiel, ce qui n'a jamais été observé.

Une autre hypothèse qui pourrait être formulée est un mécanisme lié à la consommation de LiNO_3 . En effet, LiNO_3 se réduit au voisinage de 1,8 V vs Li^+/Li ^[29]. D'après ces travaux, à ce potentiel, la réduction du LiNO_3 induit la formation d'un dépôt (augmentation de la masse de l'électrode mesurée par microbalance à quartz) qui se solubilise partiellement (diminution de la masse de l'électrode) lors du cyclage. Les espèces solubles ont été identifiées par UV visible comme étant des NO_2^- . Li et al^[30] ont suivi l'efficacité coulombique d'une cellule symétrique Li/électrolyte/Li en fonction du nombre de cycles avec un électrolyte DiOX/DME (1/1 en volume) + LiTFSI additionné de LiNO_3 . Des efficacités coulombiques stables et élevées (>95%) sont obtenues sur les premiers cycles, suivies d'une brusque décroissance de cette efficacité à partir d'un nombre de cycles qui augmente avec la concentration en LiNO_3 . Le LiNO_3 induisant une passivation efficace du lithium et permettant l'obtention d'une efficacité coulombique élevée, la diminution notable de cette efficacité

coulombique pourrait être attribuée à l'absence de LiNO_3 , ou à une concentration en LiNO_3 trop faible pour être efficace après un certain nombre de cycles.

Si l'on reprend les données de cette étude, une évolution linéaire du nombre de cycles effectués et donc de la quantité de coulomb échangée, avant la diminution de l'efficacité coulombique, est obtenue en fonction de la concentration en LiNO_3 (Figure 122). Cette évolution est cohérente avec une consommation du LiNO_3 proportionnelle à la quantité de coulomb échangée.

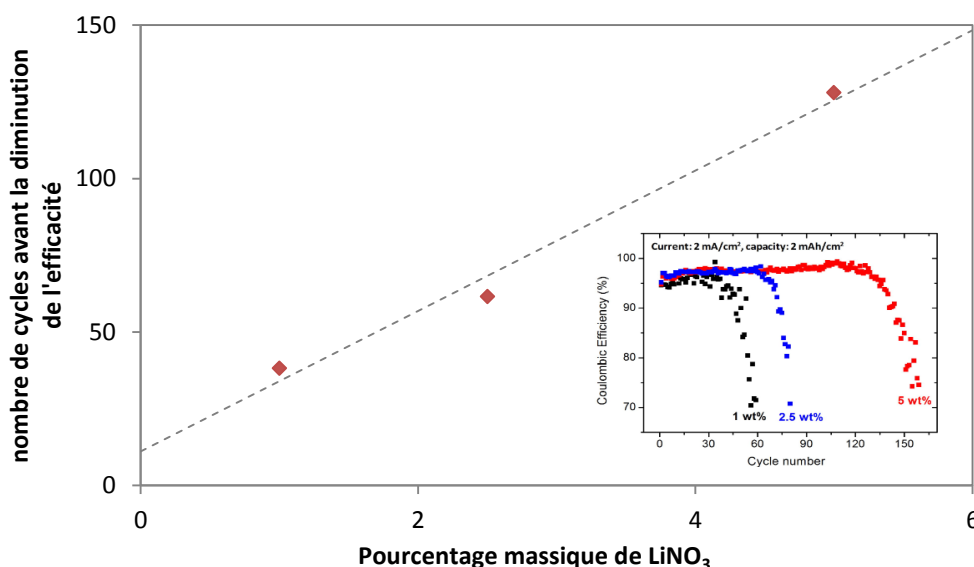


Figure 122 : Le nombre de cycles ayant une 'haute efficacité' obtenu par Li *et al.* pour une cellule symétrique contenant du LiNO_3 est tracé en fonction de la concentration de LiNO_3 (données extraites des *Supplementary Informations*)

Dans notre étude, une consommation totale du LiNO_3 à 0,1 M dans 30 μl d'électrolyte, en supposant une réduction des nitrates en nitrites NO_2^- ^[29] avec un échange de $2 e^-$ par NO_3^- correspond à une quantité de coulomb de 0,58 C, ce qui est très proche de la quantité de coulomb échangée lors de nos expériences avant court-circuit qui est de 0,68 C environ. Le LiNO_3 peut également réagir spontanément à la surface du lithium sans passage de courant dans le circuit extérieur avec formation de NO_2^- . Une consommation totale du LiNO_3 semble cependant peu vraisemblable, car elle correspond à une grande partie des coulombs échangés lors de l'oxydo-réduction du lithium. Mais nous avons vu que les courts-circuits obtenus dans notre étude étaient associés à la présence de mousse de lithium qui traverse aisément le séparateur poreux. On peut ainsi émettre l'hypothèse qu'au-dessous d'une concentration limite en LiNO_3 , celui-ci n'arrive plus à éviter la formation de mousse et donc le court-circuit.

En ajoutant à chaque T_{cc} de la série de données obtenue sans additif, un temps correspondant à 0,58 C, nous obtenons les points jaunes présentés en Figure 123. Les points obtenus sont en bon accord avec ce qui est obtenu en présence de LiNO_3 du moins pour les fortes densités de courant. Il faut faire cependant attention à l'échelle log-log utilisée qui écrase fortement les écarts.

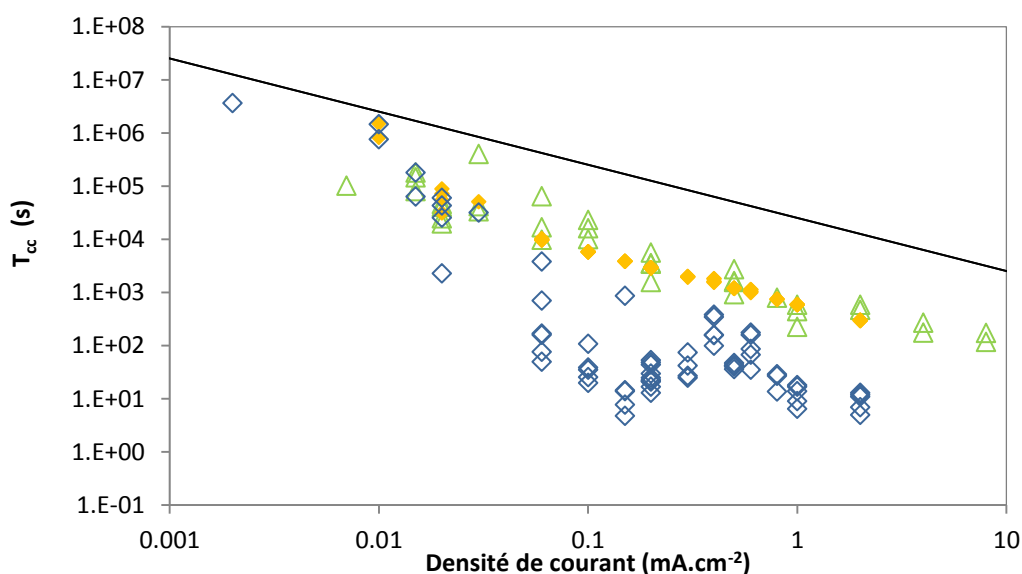


Figure 123 : Temps T_{cc} calculés par addition de 0,58 C à la quantité de coulombs échangée au temps de court-circuit pour l'électrolyte de référence ; les séries *Ref* et *Nitrate*^{0,1} sont données pour comparaison, en losanges bleus évidés et triangles verts évidés respectivement

Pour aller plus loin dans l'analyse de ces résultats nous avons effectués quelques expériences, avec une faible concentration de LiNO_3 (0,005 M), dont les résultats sont présentés en Figure 124. Même si le nombre d'expériences n'est pas suffisant pour avoir une bonne statistique, les résultats obtenus semblent indiquer que l'ajout d'une faible quantité de LiNO_3 n'a que peu d'effet sur le T_{cc} , et on retrouve des T_{cc} cohérents avec ceux obtenus avec l'électrolyte de référence, cette faible concentration en LiNO_3 ne permet pas d'éviter la formation de mousse de lithium donc les courts-circuits.

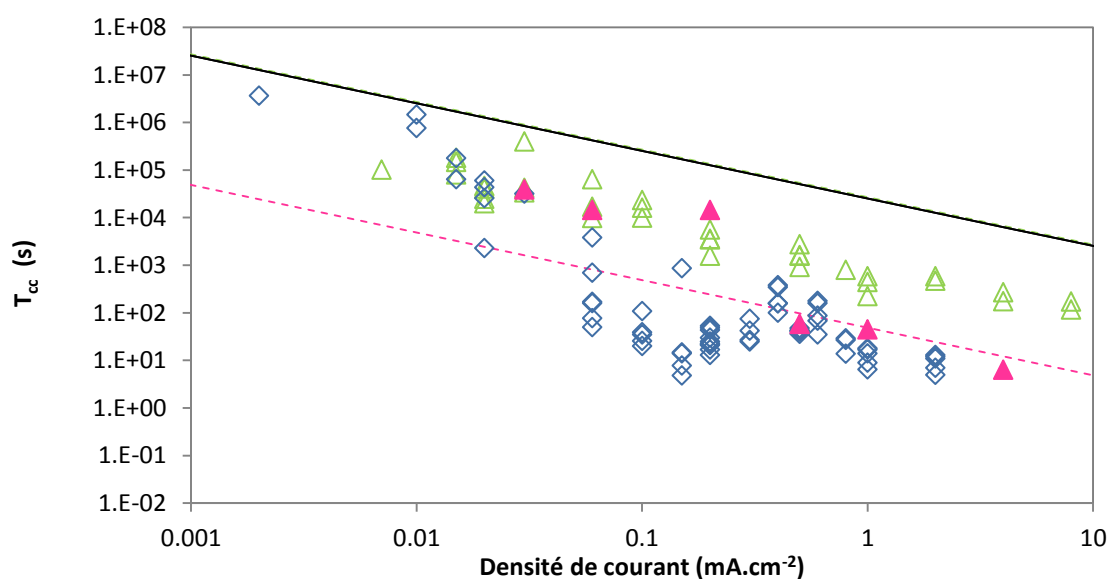


Figure 124 : Les T_{cc} obtenus pour un électrolyte contenant l'additif LiNO_3 à une concentration $C = 0,005$ M (série *Nitrate*^{0,005}, triangles roses), les séries *Ref* et *Nitrate*^{0,1} sont données pour comparaison, en losanges bleus évidés et triangles verts évidés respectivement.

Cette étude demande à être complétée en utilisant d'autres concentrations en LiNO_3 et en essayant de quantifier la quantité de LiNO_3 consommé au cours des expériences.

IV.2.4. Effet d'un séparateur polymère dense

Nous avons mis en évidence précédemment que la nature du séparateur avait une importance considérable sur le temps de courts-circuits et sur les mécanismes physico-chimiques les régissant. Dans nos études nous avons utilisé un polymère dense comme séparateur et nous avons donc évalué l'influence de ce séparateur sur le T_{cc} et la morphologie des dendrites. Le modèle de Newman indique une dépendance de la vitesse de croissance des dendrites au module d'Young de la membrane polymère^[5]. Nous avons ainsi évalué dans notre étude, l'impact de l'ajout de nanocharges de cellulose cristalline connues pour leur haut module d'Young et leur capacité à former un réseau percolant pour de faibles proportions (du fait d'un facteur de forme élevé). Il est ainsi possible d'obtenir des électrolytes avec à la fois des propriétés mécaniques et des conductivités ioniques élevées. Nous pouvons espérer que l'ajout de ces nanocharges permettra de retarder la vitesse de croissance des dendrites et donc d'augmenter le temps de courts-circuits.

IV.2.4.1. Obtention d'un séparateur renforcé

Nous avons utilisé, pour renforcer nos membranes de PVdF-HFP, des nano crystallites de cellulose (NCC), connues pour former un réseau physique^[31] qui, s'il est percolant, améliore significativement les performances mécaniques de la matrice polymère^[32]. Dans notre étude, le PVdF-HFP est la seule matrice qui a permis la formation d'un réseau percolant de NCC. L'obtention d'un réseau percolant de NCC dans une matrice polymère par coulée/évaporation nécessite que ceux-ci soient dispersés sous forme de suspensions colloïdales stables. La stabilité de la suspension est assurée par des phénomènes de répulsion électrostatique entre les charges présentes à la surface des NCC. La présence d'une concentration très élevée en charges ioniques (DADMA, TFSI) dans la matrice polyéther, écran les charges à la surface des NCC, et une floculation des NCC est observée. Il n'est pas possible d'obtenir un réseau percolant pour des concentrations raisonnables en NCC.

Les NCC utilisés dans ce travail ont un seuil de percolation situé autour de 5% (pourcentage massique). Nous avons préféré utiliser un taux de NCC de 10 % pour être sûr d'obtenir un réseau percolant même en cas de dispersion imparfaite.

Pour obtenir une membrane composite, le protocole consiste à couler une solution contenant le polymère solubilisé et les NCC préalablement dispersés. Le DMF est choisi car il permet la solubilisation du polymère et la dispersion des NCC. Celle-ci s'effectue par sonication, en prenant soin d'utiliser des cycles courts d'application des ultra-sons (il est conseillé d'appliquer une énergie de sonication de 70 kJ par gramme de NCC à disperser) et un

dispositif de refroidissement du système afin d'éviter un échauffement trop important et une dégradation des matériaux.

Pour vérifier que le réseau percolant est effectivement constitué, la méthode de choix est l'analyse mécanique dynamique (DMA), mais elle est peu précise pour des membranes de moins de 50 μm d'épaisseur. Nous avons donc choisi une méthode en deux temps : vérifier la formation du film percolant sur des membranes « épaisses » par DMA puis comparer les modules d'Young mesurés par mesure de traction à température ambiante des membranes « fines » et « épaisses » en présence ou non de NCC. Seules les membranes fines, d'épaisseurs comparables à celles qui composent le matériau bicouche (voir le Chapitre III) , seront utilisées pour l'étude électrochimique.

Le Tableau 12, présente les modules d'Young obtenus pour des films de PVdF-HFP contenant ou non des NCC, pour différentes épaisseurs : les films contenant des NCC présentent des modules d'Young 3 à 4 fois supérieurs à ceux des membranes non renforcées. Les résultats obtenus pour les deux épaisseurs évaluées sont cohérents, indiquant un renfort indépendant de l'épaisseur.

	Epais	Fin
Film de PVdF-HFP	220 MPa (75 μm)	240 MPa (9 μm)
Film de PVdF-HFP + NCC 10m%	600 MPa (59 μm)	960 (9 μm)

Tableau 12: Modules d'Young mesurés pour des membranes renforcées ou non pour différentes épaisseurs de film

La Figure 125 compare les courbes DMA des deux membranes épaisses, le film non renforcé perd ses propriétés mécaniques à la température de fusion du PVdF-HFP Solef® 21216 (120-130°C) alors que celui contenant les NCC voit ses propriétés mécaniques conservées jusqu'à plus de 200°C avec l'obtention d'un plateau à 100 MPa cohérent avec la formation d'un réseau percolant de NCC.

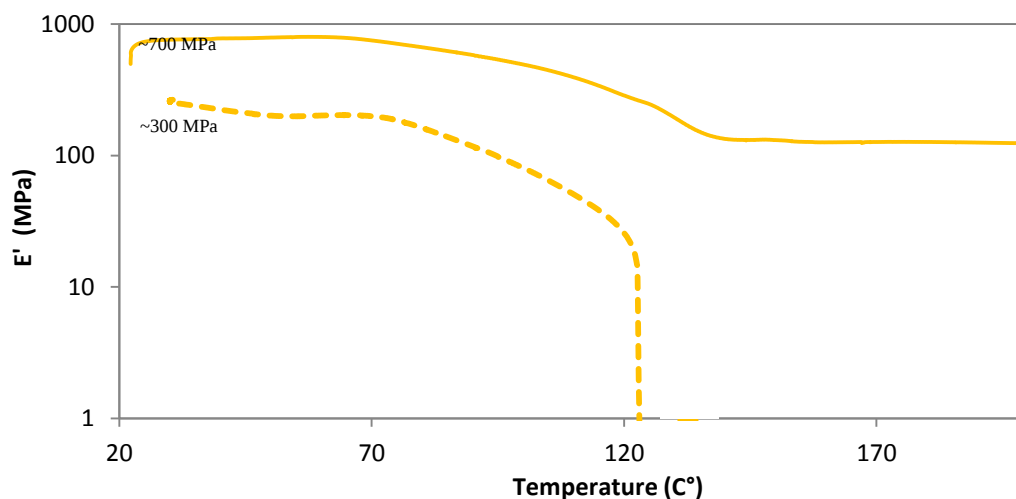


Figure 125 : DMA effectuées entre 25 et 200°C pour des films épais de PVdF-HFP, film renforcé (ligne pleine) et film non renforcé (ligne en pointillé).

IV.2.4.2. Etude de la croissance des dendrites

Les membranes de PVdF-HFP fines (9 μ m) renforcées ou non, sont intercalées entre le séparateur de Viledon® et la cathode en lithium, et les expériences galvanostatiques précédemment réalisées ont été reproduites.

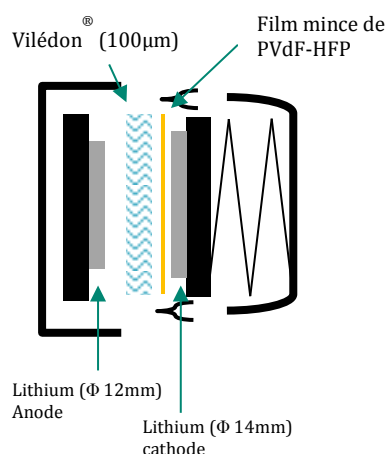


Figure 126 : a) Schéma d'une cellule symétrique réalisée en pile bouton, la cathode a un diamètre plus faible que l'anode pour limiter les effets de bord ; b) Photographie du film de PVdF-HFP.

La présence du PVDF-HFP, retarde le T_{cc} de façon significative. Pour des densités de courant inférieures à 1 mA.cm⁻², les temps de courts-circuits obtenus sont très proches d'une consommation totale du lithium de l'anode, surtout en tenant compte des effets de bord importants qui ont pu être observés dans des piles bouton. En effet, des études du laboratoire

ont montré que les temps de courts-circuits étaient beaucoup plus faibles en configuration pile bouton qu'en configuration cellules de type pouch-cell de dimension nettement supérieure.

La présence de la membrane PVdF-HFP permet de s'approcher de temps d'expérience compatibles avec une utilisation en cellule Li/S complète (ligne pointillée rouge sur la figure 15), pour des densités inférieures ou égales à 1 mA.cm^{-2} (i.e. un régime C/5).

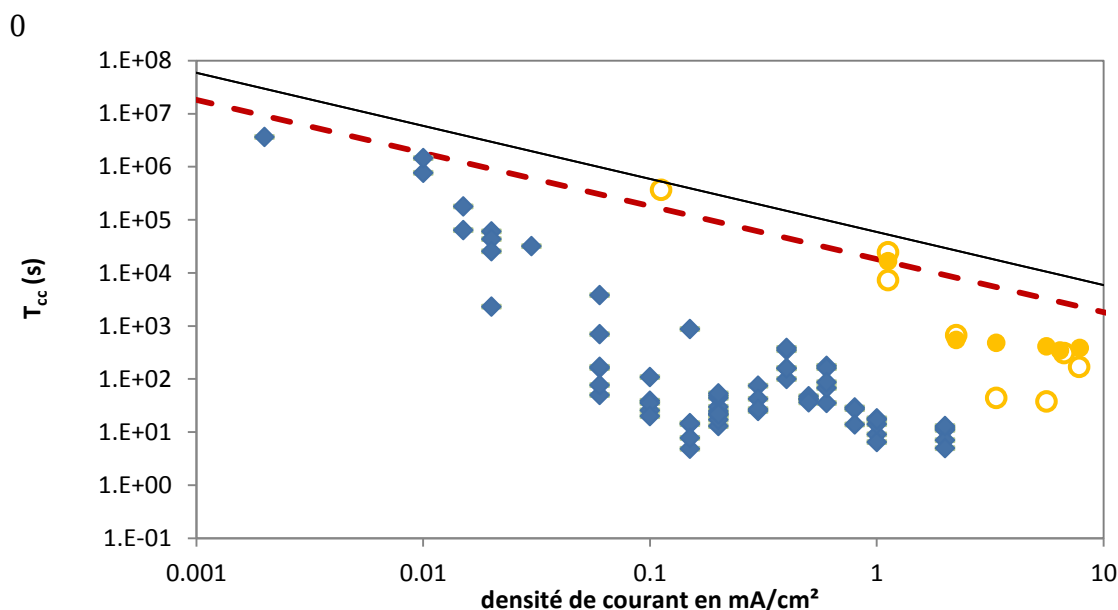


Figure 127 : Temps de court-circuit T_{cc} en fonction de la densité de courant pour les cellules contenant un séparateur Viledon® (la série Ref, en bleu) et celles contenant un séparateur additionnel de PVdF-HFP mince non renforcé (marqueurs jaune évidés) et renforcé (marqueurs jaune pleins) ; la ligne en pointillés rouge représente le temps pour une densité de courant donnée permettant d'obtenir la capacité totale d'une électrode de soufre grammée à $3,3 \text{ mg.cm}^{-2}$.

Le réseau percolant de NCC permet d'obtenir une bonne reproductibilité des temps de courts-circuits pour des densités de courant élevées avec, cependant, des valeurs de T_{cc} qui sont équivalentes aux meilleurs résultats obtenus avec la membrane de PVdF-HFP seule. Il semble donc que leur module d'Young élevé, proche de $1 \text{ GPa}^{[33]}$ ne permet de former une barrière efficace pour empêcher la propagation des dendrites. On ne peut cependant pas exclure les effets de bord déjà évoqués plusieurs fois dans cette étude qui induiraient des temps de courts-circuits précoces.

Nous n'avons pas mesuré les coefficients de diffusion des ions dans la membrane de PVdF-HFP mais nos études en conductivité (cf. Chapitre III) montre que la présence de la membrane réduit notable la mobilité des ions. Entraînant une baisse notable de J^* .

IV.3. Conclusion

L'étude que nous avons menée nous a permis de montrer que le dépôt électrochimique de lithium correspondant au fonctionnement d'une batterie Li/S fortement grammée ($2.5\text{-}5\text{ mA.h.cm}^{-2}$) occasionne l'apparition de nombreux objets et irrégularités qui croissent sur l'électrode mais pas nécessairement perpendiculairement au plan de l'électrode. Ces objets ne sont pas tous de même nature et leur croissance se fait selon des mécanismes différents : croissance par la pointe ou croissance par la base. Ainsi la morphologie des irrégularités est largement déterminée par la densité de courant considérée. Nous avons vu que les différents mécanismes proposés dans la littérature pour expliquer la formation et la croissance de ces irrégularités du dépôt métallique, et qui semblent incompatible entre eux, décrivent probablement tous des processus qui coexistent effectivement, mais prennent place dans des conditions expérimentales différentes. Aussi, il pourrait être pertinent de ne pas rassembler les objets résultant de phénomène très différents sous le même terme de dendrite, étymologiquement le terme dendrite désigne une forme, voire un processus arborescent, il est vraisemblablement plus adapté pour les phénomènes de croissance observés dans le cadre du modèle de Chazalviel^[26]).

Notre protocole expérimental, utilisant des cellules symétriques avec une faible distance inter électrode a conduit à une sur-représentation de la croissance par la base (de type 'Yamaki'^[14]), en effet les cellules ont rapidement court-circuité et sont devenues inutilisables *avant* que les conditions nécessaires à l'apparition d'autre types d'objets soit réunies. Un complément d'étude intégrant, par exemple, de l'observation directe (microscopie optique, tomographie X...) des phénomènes de dépôt, doit être envisagée en perspectives de ce travail.

Les additifs tel que le LiNO_3 ont cependant montré leur efficacité pour retarder l'apparition de ces objet, mais sans toutefois apporter de solution suffisante, *per se*, contrairement l'addition d'un séparateur dense gonflé autorise le déplacement de quantité de lithium suffisante pour l'envisager en batterie.

IV.4. Référence

- [1] K. I. Popov, M. D. Maksimović, J. D. Trnjančev, and M. G. Pavlović, **1981**, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 11, no. 2, pp. 239–246.
- [2] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.-M. Tarascon, R. Bouchet, and S. Lascaud, **Jul. 2006**, *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 25, pp. 5334–5340.
- [3] S. Waluś, “Accumulateur Lithium / Soufre : développement et compréhension des mécanismes électrochimiques,” 2015.
- [4] W.H.Wade, G. O. Twellmeyer, and L. F. Yntema, “The deposition potential of metals form fused alakali chloride aluminium, chloride bath,” in *Scientific-Technical Session on Electronics and Electrothermics*, 1940, pp. 77–90.
- [5] C. Monroe and J. Newman, **2003**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 10, p. A1377.
- [6] J. L. Barton and J. O. Bockris, **1962**, *Proc. R. Soc. London*.
- [7] K. J. Harry, D. T. Hallinan, D. Y. Parkinson, A. a MacDowell, and N. P. Balsara, **Jan. 2014**, *Nat. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 69–73.
- [8] K. J. Harry, K. Higa, V. Srinivasan, and N. P. Balsara, **Aug. 2016**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 10, pp. A2216–A2224.
- [9] N. S. Schausser, K. J. Harry, D. Y. Parkinson, H. Watanabe, N. P. Balsara, L. Source, and L. Berkeley, **Dec. 2014**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 3, pp. A398–A405.
- [10] C. Léger, J. Elezgaray, and F. Argoul, **2000**, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 486, pp. 204–219.
- [11] L. M. Sander, **2010**, *Contemp. Physic*, vol. 41, pp. 203–218.
- [12] F. Domi, M. Castro, R. Cuerno, and A. Sa, **2000**, *Phys. Rev. E*, vol. 62, no. 1, pp. 161–173.
- [13] M. Rosso, T. Gobron, C. Brissot, J. Chazalviel, and S. Lascaud, **2001**, *J. Power Sources*, vol. 98, pp. 804–806.
- [14] J. Yamaki, S. Tobishima, K. Hayashi, and K. Saito, **1998**, *J. Power Sources*, vol. 74, pp. 219–227.
- [15] F. Orsini, A. Du Pasquier, B. Beaudouin, J. M. Tarascon, M. Trentin, N. Langenhuizen, E. de Beer, and P. Notten, **1999**, *J. Power Sources*, vol. 81, pp. 918–921.
- [16] J. Franks, **1958**, *Acta Metall.*, vol. 6, no. 2, pp. 103–109.
- [17] W. J. Boettinger, C. E. Johnson, L. A. Bendersky, K. Moon, M. E. Williams, and G. R. Stafford, **2005**, *Acta Metall.*, vol. 53, pp. 5033–5050.
- [18] J. W. Osenbach, J. M. DeLucca, B. D. Potteiger, A. Amin, and F. A. Baiocchi, **2007**, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, vol. 18, pp. 283–305.
- [19] M. Rosso, E. Chassaing, J.-N. Chazalviel, and T. Gobron, **2002**, *Electrochem. Acta*, vol. 47, pp. 1267–1273.
- [20] A. Teyssot, “Etude de l’interface lithium métal / électrolyte polymère fondu ou gélifiée,” 2010.
- [21] L. Sannier, “Mise au point d’un électrolyte gélifié pour accumulateurs au lithium fonctionnant à température ambiante,” 2003.
- [22] W. J. Boettinger, C. E. Johnson, L. A. Bendersky, K. Moon, M. E. Williams, and G. R. Stafford, **2005**, *Acta Mater.*, vol. 53, pp. 5033–5050.
- [23] “https://nepp.nasa.gov/whisker/reference/tech_papers/Leidecker2003-SnPb-whiskers-on-laser-diode-array.pdf.”
- [24] M. Videa, W. Xu, B. Geil, R. Marzke, and C. A. Angell, **2001**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, pp. 1352–1356.
- [25] T. Osaka, T. Homma, T. Momma, and H. Yarimizu, **1997**, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 421, pp. 153–156.
- [26] P. Bai, J. Li, F. R. Brushett, and M. Z. Bazant, **2016**, *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, pp. 3221–3229.
- [27] J. Chazalviel, **1990**, *Phys. Rev. A*, vol. 42, no. 12, pp. 7355–7367.
- [28] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C. S. Kelley, and J. Affinito, **2009**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 156, pp. 694–702.
- [29] A. Rosenman, R. Elazari, G. Salitra, E. Markevich, D. Aurbach, and A. Garsuch, **Jan. 2015**, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 3, pp. A470–A473.
- [30] W. Li, H. Yao, K. Yan, G. Zheng, Z. Liang, Y.-M. Chiang, and Y. Cui, **Jan. 2015**, *Nat. Commun.*, vol. 6, no. May, p. 7436.
- [31] B. T. Zimmermann, E. Pöhler, and T. Geiger, **2004**, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 754–761.
- [32] Y. A. Samad, A. Asghar, B. S. Lalia, and R. Hashaikeh, **2013**, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 129, pp. 2998–3006.
- [33] M. Bolloli, “Nouvelles membranes polymères et électrolytes liquides pour batteries Lithium-ion,” 2014.

Conclusion générale

Les accumulateurs Li/S, dont le principe est connu depuis presque un demi-siècle, sont plus que jamais d'actualité pour répondre à la croissance des besoins de stockage électrique et en phase avec le contexte énergétique. Le mécanisme très particulier de ces systèmes implique des intermédiaires polysulfures de lithium solubles, mobiles et réactifs. Cette solubilité induit une perte notable des propriétés mécaniques de l'électrode positive, de plus les espèces solubles diffusent dans l'électrolyte et réagissent avec l'électrode de lithium, ce qui provoque corrosion, autodécharge et navette redox.

Nous avons ici, exploré deux stratégies pour diminuer ces problèmes, limiter leur impact en opposant une barrière organique à la mobilité et/ou la réactivité des polysulfures.

La première des voies étudiées fut celle des additifs, méthode largement documentée dans les cas des batteries Li-Ion mais assez peu en ce qui concerne les systèmes Li/S, probablement parce que certains des intermédiaires polysulfures hautement réactifs limitent les additifs utilisables. Il a été possible d'identifier que la fonction biphényle pouvait être le précurseur d'un film, probablement de nature polymérique, bloquant la réduction des polysulfures. Le Poly(4-vinylbiphényle) a donné de très bon résultat en configuration « trois électrodes », permettant la mise en place d'un film organique protecteur, robuste et bloquant, malgré la présence de polysulfures réactifs dans le milieu. Le P(4VBP) s'est cependant révélé délicat à utiliser en système complet en raison de sa faible solubilité.

Nous avons ensuite examiné la possibilité d'utiliser un matériau polymère portant des motifs DiAllylDiMéthylAmmonium (DADMA, TFSI) pour palier le problème de la diffusion des PS dans l'électrolyte. Notre étude a démontré que les fonctions ammoniums interagissent avec les anions polysulfures via des interactions ioniques. Ce matériau a pu être testé en pile-bouton sous la forme d'un film polymère déposé sur les électrodes négative et positive ou sur une membrane d'électrolyte dense. Les résultats obtenus sont très encourageants, notamment pour les deux dernières configurations : la navette redox est effectivement et durablement diminuée, (action combinée d'une diminution de la vitesse des polysulfures par interaction ionique et répulsion électrostatique). Il est ainsi possible

d'atteindre des efficacités coulombique de l'ordre de 96% sans aucun additif. Le rendement coulombique est directement associé à la densité de fonctions ammoniums présentes sur le polymère, avec une augmentation du rendement pour une augmentation de celle-ci. Alors que la perte de capacité est associée au rapport soufre/fonction ammonium, un rapport faible induisant une perte importante de capacité. Pour des cyclages long terme (>100 cycles), la perte initiale de capacité est compensée par une stabilisation très rapide de la capacité. La présence de la membrane semble modifier largement les équilibres des PS en solution et, donc, le mécanisme de décharge, spécialement dans la zone de potentiels intermédiaires (entre les deux plateaux observés en décharge) avec une augmentation de la polarisation. Cette modification peut être associée, pour partie, à la diminution de la conductivité de l'électrolyte en présence d'une forte concentration de PS.

Les accumulateurs Li/S étant caractérisés par une capacité de stockage théorique considérable, les densités de courant sont très élevées, et posent la question du dépôt électrochimique du lithium lors de la recharge. L'étude que nous avons menée montre la forte propension du lithium à se déposer de façon irrégulière dans les conditions d'un accumulateur Li/S. Au moins deux mécanismes, identifiés par ailleurs dans la littérature, génèrent cette irrégularité : un mécanisme de dépôt du lithium sous forme de mousse, créée par extrusion du lithium à travers les défauts de la SEI et un mécanisme de croissance de dendrites par leur pointe. Un dépôt électrochimique trop irrégulier est problématique du point de vue de la durée de vie des accumulateurs Li/S, en effet, si des objets dendritiques viennent à traverser la distance inter électrode, il en résulte un court-circuit rendant le système inutilisable, voire dangereux. En l'absence de solutions mises en place pour lutter contre la formation et la croissance des dendrites, les premiers courts circuits apparaissent en quelques minutes voire quelques secondes de charge, selon la densité de courant imposée. L'additif LiNO_3 , largement utilisé dans les systèmes Li/S retarde significativement l'apparition des premiers courts-circuits, mais insuffisamment pour envisager son utilisation seul. L'instauration d'un séparateur additionnel est capable de retarder le court-circuit, en empêchant notamment la progression du dépôt irrégulier « extrudé » par effet mécanique. Le séparateur peut être poreux ou dense, sous réserve que la porosité soit sub-micrométrique. L'étude des croissances dendritiques est rendue délicate par l'hétérogénéité des densités de courant locales dans un système « pile-bouton »

L'accumulateur Li/S représente un enjeu économique et industriel très important, mais demeurent un défi technologique car il est très difficile de régler ou d'atténuer les problèmes que posent son mécanisme, par des méthodes simples et industrialisables. Une compréhension plus fine de la réduction et de l'oxydation du soufre (notamment du rôle des intermédiaires radicalaires, et plus généralement du comportement des espèces en solution), pourrait permettre d'aller plus loin dans l'optimisation des systèmes Li/S et revêt également un

caractère théorique passionnant. Les matériaux modifiant les équilibres, immobilisant (sélectivement ou non) la matière soluble, peuvent être, aussi vu, comme des outils pour une exploration fondamentale du mécanisme.

Méthodes expérimentales

Concernant les additifs

Provenance des additifs

L'anhydride succinique (Sigma-Aldrich, 99% de pureté) a été utilisé sans purification particulière, l'hexamethylenediisocyanate (Sigma-Aldrich, 98%) a été utilisé après un simple dégazage, et le P(4VBP) (Sigma-Aldrich, $M_w \sim 115,000 \text{ g.mol}^{-1}$) a été utilisé après un séchage de 24h à 50°C sous vide.

Les solutions de Li_2S_x

Les solutions de Li_2S_x utilisées à plusieurs reprises dans ce travail ont toutes été préparées dans des fioles jaugées et sous atmosphère d'argon en Boîte à Gants (BAG.) ; le bon équivalent de S^0 (-325 mesh, Alfa Aesar) est placé avec l'équivalent correspondant de Li^0 (99% trace metals basis), et la quantité de LiTFSI nécessaire pour obtenir l'équivalent voulu à la concentration voulue dans une solution de LiTFSI 1M. Le mélange de solvant Diox-TEGDME (1 : 1 v) (TEGDME : Sigma-Aldrich, 99% de pureté ; 1,3 - Dioxolane : Alfa Aesar, 99,5% de pureté), est ensuite ajouté jusqu'au trait de jauge de la fiole. Le mélange est mis sous agitation pendant 10 jours dans la fiole hermétiquement fermée, sous atmosphère d'argon.

Il est possible d'obtenir des solutions de Li_2S_x à des concentrations inférieures par simple dilution dans l'électrolyte de référence. Sauf mention contraire, les solutions de polysulfures utilisées dans ce travail intègrent toutes le sel LiTFSI.

Bromation du P(4VBP)

100 mg de P(4VBP) sont placés sous agitation magnétique dans 7 mL de Tétrachlorométhane (CCl₄) fraîchement distillé. Après la dissolution totale du polymère, 75 mg de NBS et 25mg de AzobisIsoButyroNitrile (AIBN) fraîchement recristallisé dans le méthanol sont ajoutés dans le réacteur avant d'initier le chauffage à reflux pendant 3h. Le contenu du réacteur est ensuite ramené à température ambiante, filtré sur papier filtre, puis précipité dans le méthanol. Le solide ainsi obtenu est récupéré par filtrage puis séché sous vide à 40°C pendant 24h.

Cette synthèse est inspiré de celle proposé par Saisuga et Oda^[1] pour la bromation de polystyrène.

Analyse et caractérisation

Analyse Infra-Rouge

Les analyses Infrarouge qui ont déterminé la réactivité des PS vis-à-vis des additifs potentiels ont été conduites avec un spectromètre PerkinElmer (Spectrum 100) muni d'un dispositif dit « *Attenuated Total reflectance* » (ATR).

Analyse électrochimiques en réacteur trois électrodes

Une partie des analyses électrochimiques ont été conduites en réacteur à trois électrodes ; elles ont été menées en BAG, sous atmosphère d'argon en utilisant des solvants séchés et stockés sur tamis moléculaire 3 Å :

-TEGDME : Sigma-Aldrich, 99% de pureté

-1,3 - Dioxolane : Alfa Aesar, 99.5% de pureté,

Ainsi que le sel électrolyte utilisé sans purification particulière mais ouvert en manipulé uniquement en boîte à gants :

-LiTFSI : Sigma-Aldrich, 99.95% de pureté.

L'électrolyte à base de carbonate, LP 30 (Sigma-Aldrich, *battery grade*), utilisé pour les expériences sur le biphényle phosphate, est utilisé sans purification supplémentaire ; il provient d'un flacon ouvert et manipulé uniquement en B.A.G.

Les différentes analyses ont été menée, sauf mention contraire, avec

-une électrode de travail en carbone vitreux (diamètre = 2mm) fraîchement polie et rincée avec le dioxolane

-une électrode auxiliaire de platine (un simple fil de platine) le plus souvent protégé par une allonge (terminé par un verre fritté de type 2 ou 3)

-une électrode de référence de lithium métallique mise au contact d'une solution contenant LiTFSI à 1M, le plus souvent dans une allonge (terminé par un verre fritté de type 2 ou 3).

Les expériences ont été conduites dans un réacteur sous agitation et à température ambiante à l'aide d'un potentiostat Bio-Logic SP300

Analyse électrochimique en pile bouton

Une partie des analyses électrochimiques ont été conduites en réacteur « piles-bouton » de type CR2032 (Hohsen). Ces réacteurs sont ont été étanchement scellés en B.A.G., sous atmosphère d'argon, à l'aide d'une pince (*crimper*) manuelle, et ont ainsi pu être manipulés hors BAG.

Elles contiennent 150 μ L environs d'électrolyte Diox/TEGDME + LiTFSI 1M (+ un éventuel additif) obtenus avec les solvants, additifs et sels mentionnés plus haut.

L'électrode négative est composée d'une pastille de lithium de 14mm de diamètre découpée dans un feuillard d'environ 50-70 μ m d'épaisseur, fourni par la société Blue Solution. Celle-ci est posée sur un support en acier inoxydable de 500 μ m d'épaisseur et de 16 mm de diamètre.

Les électrodes positives sont fournies par le CEA, et sont composées de la façon suivante : du soufre élémentaire (-325 mesh, Alfa Aesar), du « SuperP® », Timcal et du PVdF (Solef ® 5130, Solvay)) sont utilisés pour faire une encre dans la *N*-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) qui est ensuite étalée sur un collecteur de courant en aluminium de façon à obtenir le grammage voulu. L'électrode se présente en feuille, dans lesquelles sont découpées des pastilles de 14 mm utilisables en dispositif « pile bouton ».

Les deux électrodes sont séparées par un film séparateur de polyoléfine poreux, le Celgard® de type 2400 (25 μ m) placé côté lithium, et un feutre de polyoléfine d'épaisseur 250 μ m, le Viledon®, fourni par la société Freudenberg.

Les différents éléments constitutifs d'un réacteur « pile-bouton » sont rentrés en BAG pour être séchés sous flux d'argon au moins 24 h avant utilisation.

Les expériences électrochimiques ont été conduites avec un potentiostat « Solartron 1470 », dans une atmosphère thermostatée à 25°C (Incubateur réfrigéré IPP – Mermert).

Polymères cationiques

Synthèse

Synthèse du DADMA,TFSI^k

Le bistrifluorométhane sulfonyl imidure de DiAllylDiMéthylAmonnium, DADMA,TFSI s'obtient par l'échange du contre-ion Cl^- du chlorure de DiAllylDiMéthylAmonnium, DADMA, Cl^- par l'ion TFSI.

Pour cela, 25g de DADMA, Cl^- en solution dans H_2O (65%_m, Aldrich, utilisé sans purification supplémentaire) est mélangé à 250 mL d'eau déionisée, pour une concentration finale de 0,1 M. A cette solution est ajouté 57g de LiTFSI (0,2 M), la solution est maintenue sous agitation pendant 24 heures. Le DADMA,TFSI insoluble dans l'eau forme une huile plus dense que l'eau. L'huile est récupérée à l'aide d'une ampoule à décanter en utilisant du dichlorométhane. La phase organique obtenue est séchée sur MgSO_4 , le dichlorométhane est alors évaporé.

Le dosage des ions chlorures résiduels est effectué par un dosage potentiométrique des ions Cl^- par les ions Ag^+ dans un mélange eau/éthanol. La quantité de chlorure résiduel est inférieure à $2 \cdot 10^{-5}$ mol de Cl^- par gramme de produit (soit moins de 0.007% massique). Le rendement général est de 65% dans le meilleur des cas et est considéré comme largement optimisable. Le produit est conservé au réfrigérateur.

Synthèse du Poly(DADMA,TFSI)

Le Poly(DADMA,TFSI) s'obtient par échange du contre-ion chlorure du Poly(DADMA) (P(DADMAC) $100000 \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ en solution dans H_2O (20%_m) Aldrich, utilisé sans purification supplémentaire) par l'ion TFSI. Le protocole est similaire à celui décrit pour le monomère, avec 0,2 M de LiTFSI pour 0,1 M de poly(DADMA, Cl^-). Le mélange, qui se trouble dès l'addition de LiTFSI doit être agité pendant 24 heures, un solide insoluble, blanc et plus dense que le mélange réactionnel se forme dans le ballon. L'obtention d'un échange total des fonctions Cl^- lors de la réaction de métathèse étant plus délicate dans le cas du polymère, une seconde étape est nécessaire. Le solide obtenu est dissous dans l'acétone et 10 g de LiTFSI est ajouté. Après 24 H, la solution est concentrée par évaporation partielle de l'acétone, et le produit est précipité dans de l'eau déionisée sous vive agitation. Le polymère est séché sous vide à 40°C et est stocké au réfrigérateur.

^k Notons que la synthèse en général doit s'opérer dans des conditions relativement fraîche (Température de la pièce <25°C) ou avec de la verrerie refroidit et des solvants froids pour éviter de déclencher la polymérisation du DADMA, Cl^- .

Synthèse du polycondensat PC_x

La synthèse du polyéther insaturé se fait par réaction de polycondensation entre un poly(éthylène glycol), POE, et le 3-Chloro-2-chlorométhyl-1-propène. Cette polycondensation introduit des insaturations, permettant l'incorporation des fonctions ammoniums et la réticulation du polymère.

Un équivalent de POE de masse moléculaire comprise entre 200 et 1000 g/mol et 5 équivalents de KOH fraîchement broyés sont mis sous agitation mécanique, à 50°C dans un réacteur. Après 1 H d'homogénéisation, 1 équivalent de 3-Chloro-2-chlorométhyl-1-propène (TCI chemicals, pas de purification supplémentaire) est ajouté. Après 24 H de réaction, la réaction est arrêtée par ajout d'eau. La solution est neutralisée par une solution de HCl à 8% jusqu'à pH 7. Le mélange est purifié par ultra-filtration, l'avancée du processus de lavage est suivie par conductimétrie. Lorsque la conductivité de la solution atteint 50 μS , ce qui correspond à une concentration en KCl inférieure à 5.10^{-4} M soit une concentration de KCl dans le polymère bien inférieure à 0,03%_{massique}, la purification du polymère est arrêtée. L'eau est éliminée par lyophilisation de la solution aqueuse de polymère. Le polymère est conservé dans un dessiccateur, à l'abri de la lumière, dans un lieu frais. Le polycondensat obtenu est noté PC_x, x désignant la masse molaire du POE de départ.

Analyse et caractérisation

Analyse électrochimiques en réacteur « trois électrodes »

Les analyses électrochimiques en réacteur « trois électrodes » ont été conduites comme décrit précédemment.

Analyse électrochimiques en pile bouton

La majorité des expériences électrochimiques ont été conduites en réacteur « piles-bouton » de type CR2032 obtenue comme vu précédemment. Les expériences électrochimiques ont été conduites avec un Bio-Logic VMP300, dans une atmosphère thermostatée à 25°C (Incubateur réfrigéré IPP – Mermert)

Caractérisation en Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les caractérisations des séparateurs ont été obtenues à l'aide d'un MEB-FEG, sans préparation particulière des échantillons, autre qu'un séchage sous vide pendant 24h.

Mise en forme

La mise en forme des polymères cationiques dans les différentes configurations évaluées est décrite dans le paragraphe suivant.

Modification d'une électrode négative de lithium

La solution de polymère est obtenue par dissolution de 104 mg de PC₄₀₀, 92 mg de DADMA-TFSI, 4 mg d'Irgacure 2959 (amorceur UV) dans 800 mg de 1,3 – dioxolane. Après homogénéisation de la solution pendant 24 h, la solution est conservée à l'abri de la lumière, et de l'humidité, sur une période ne pouvant excéder quelques semaines.

Afin de diminuer la réactivité du lithium et éviter sa réaction avec la solution polymérique, le lithium est pré-passivé en utilisant une atmosphère d'argon saturée en chlorure de thionyle pendant 30 minutes.

La modification du lithium s'effectue sur une électrode de lithium déjà découpée, et posée sur une cale d'acier inoxydable ; toutes les opérations s'effectuent sous atmosphère d'argon en boîte à gants. La solution polymérique est dégazée avant d'être coulée sur le lithium, 50 µL de la solution de polymère est déposée sur 1,54 cm² d'électrode.

Après évaporation du solvant (12 h, sous flux d'argon), l'échantillon est placé dans une chambre de réticulation comprenant une fenêtre en quartz, sous argon, l'échantillon est alors illuminé 3 x 30 secondes avec 30 secondes de repos entre chaque illumination ; la puissance reçue est d'environ 15 mW/cm².



Figure 128 : La chambre d'illumination est équipée d'une fenêtre en quartz et permet de conserver une atmosphère d'argon durant le traitement U.V.

IV.4.1.1. Modification d'une électrode positive (électrode composite de soufre)

Pour la modification de l'électrode positive, le protocole est très similaire à celui décrit pour l'électrode de lithium, la seule différence est qu'aucun traitement de l'électrode n'est nécessaire.

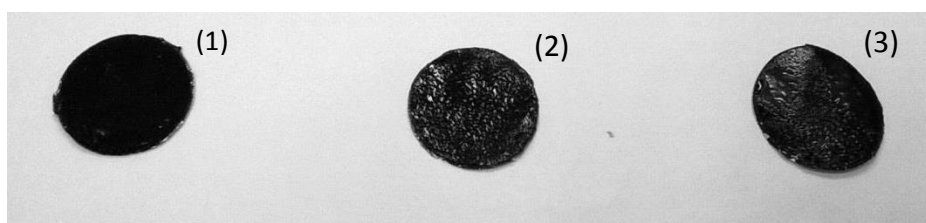


Figure 129 : côte-à-côte l'électrode d'origine (1), l'électrode modifiée avant réticulation et l'électrode modifiée (2) après réticulation(3)

Modification d'un séparateur commercial (celgard®)

La modification s'effectue sur une portion de séparateur pré-découpée aux dimensions compatibles à l'utilisation en « piles boutons », avec un protocole similaire. La seule modification est associée au solvant utilisé, le DMF (DiMéthylFormamide) à la place de Dioxolane.

Obtention d'un séparateur dense de PVdF-HFP de 10 μ m d'épaisseur

Pour obtenir une membrane fine de PVdF-HFP, il faut impérativement travailler en milieu anhydre (B.A.G.).

La solution de PVdF-HFP est obtenue par dissolution de 50 mg de PVdF-HFP dans 950 mg de DMF sec (< 20 ppm d'eau) sous vive agitation et est conservée à l'abri de la lumière, et de l'humidité, sur une période ne pouvant excéder quelques semaines. La solution est étendue à l'aide d'une racle (hauteur de racle : 100 μ m) sur un support lisse de PET (poly(téréphtalate d'éthylène)) et après évaporation du solvant (12 h, sous flux d'argon), la membrane est séchée sous vide pendant 12 h.

Obtention d'une dispersion de NCC dans DMF

Les NCC doivent être manipulées avec une protection respiratoire adaptée aux poudres nanométriques.

500 mg de NCC sec sont placés dans un flacon contenant 4,5 mL de DMF sec et la solution obtenue est vivement agitée sous atmosphère anhydre (B.A.G.). La sonification s'effectue à l'aide d'un appareil Sonics Materials VC-750-220, équipé d'une sonde de 6 mm de diamètre, avec une séquence de 15 cycles permettant d'injecter chacun 3 kJ. Ces séquences sont espacées de 15 minutes. Cette étape est conduite sous atmosphère anhydre, et le flacon est placé dans un bain de glace pour prévenir les échauffements dus à la sonification.

Obtention d'un séparateur dense de PVdF-HFP renforcé de 10 μ m d'épaisseur

La solution de PVdF-HFP + NCC est obtenue par dissolution de 40 mg de PVdF-HFP et de 100 mg de la dispersion de NCC présentée ci-dessus, dans 860 mg de DMF sec sous vive agitation. Cette solution est conservée à l'abri de la lumière, et de l'humidité, sur une période ne pouvant excéder quelques semaines. La solution est étendue à l'aide d'une racle (hauteur de racle : 100 μ m) sur un support lisse de PET et après évaporation du solvant (12 h, sous flux d'argon), la membrane est séchée sous vide pendant 12 h.

Obtention d'un séparateur bicouche

La solution de polymère est obtenue par dissolution de 104 mg de PC400, 92 mg de DADMA-TFSI, 4 mg d'Irgacure 2959 (amorceur UV) dans 800 mg de 1,3 – dioxolane. Après homogénéisation de la solution pendant 24 h. cette solution est étendue à l'aide d'une racle (hauteur de racle : environ 100 μ m suivant l'épaisseur de RC₄₀₀ souhaité) sur une membrane fine de PVdF-HFP et, après évaporation du solvant (12 h, sous flux d'argon), la membrane est photoréticulée comme vu précédemment.

Concernant le dépôt électrochimique du lithium

Analyse et caractérisation

Analyse électrochimique en pile bouton

Toutes les expériences électrochimiques ont été conduites en réacteur « piles-bouton » de type CR2032 assemblé en B.A.G comme décrit précédemment. Les expériences électrochimiques ont été conduites avec un Bio-Logic VMP300, dans un milieu thermostaté à 25°C (Incubateur réfrigéré IPP – Mermmert).

Caractérisation en Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les clichés MEB ont été obtenu avec un MEB-FEG.

Les électrodes de lithium observées ont été préparées comme suit : démontage des dispositifs « piles boutons » en B.A.G., lavage des disques de lithium avec de Dioxolane, séchage 12h heures sous flux d'argon.

Les échantillons sont transportés jusqu'au lieu d'observation dans un contenant étanche, rempli d'argon, et transférés le plus rapidement possible dans la chambre d'observation. L'exposition limitée à l'atmosphère oxydante ne semble pas avoir détérioré les morphologies des électrodes.

Références

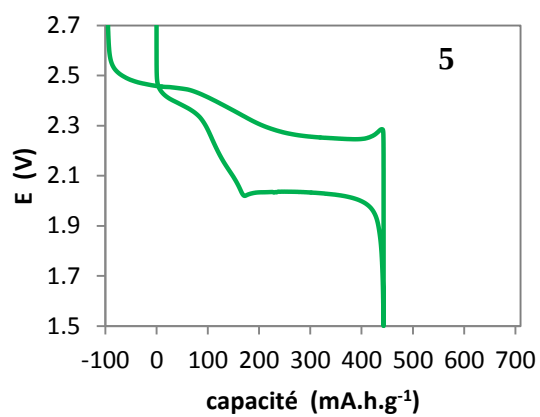
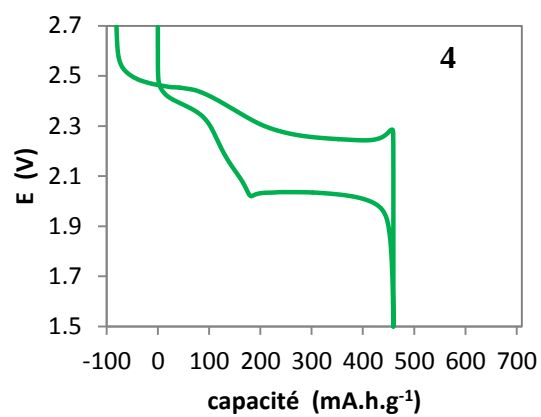
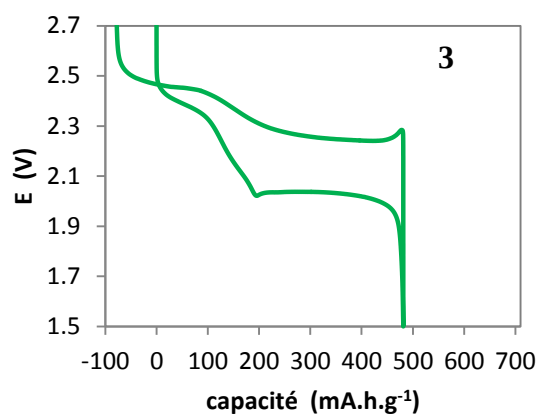
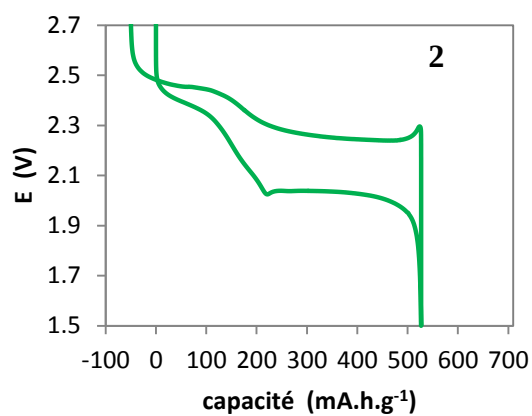
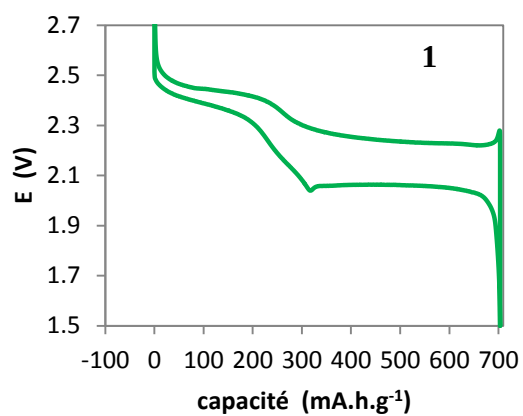
- [1] T. Saisuga and R. Oda, **1955**, *Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ.*, vol. 33, pp. 126–135.

Annexe : l'allure des premiers cycles

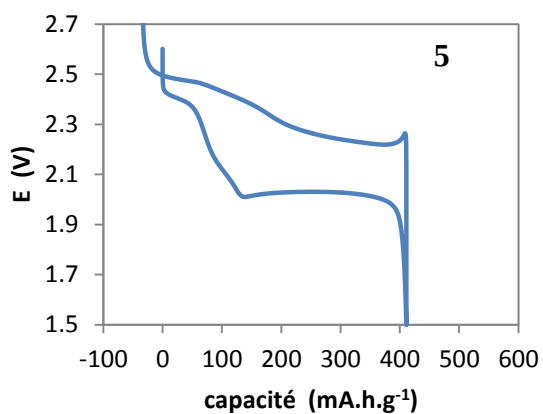
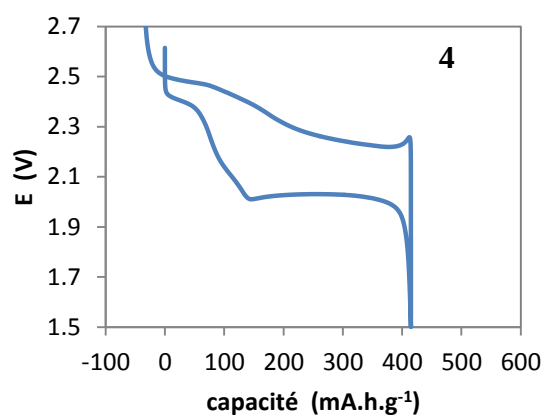
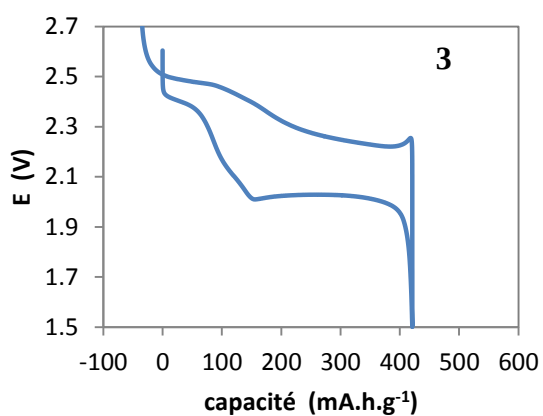
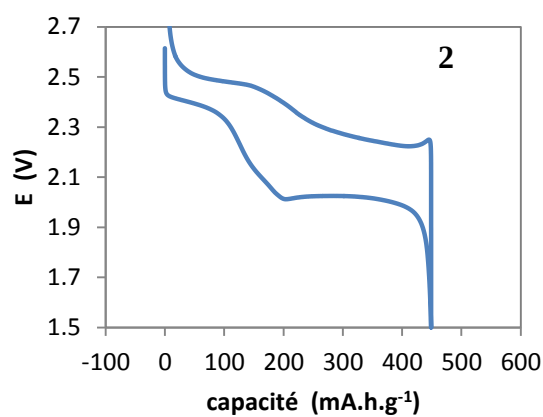
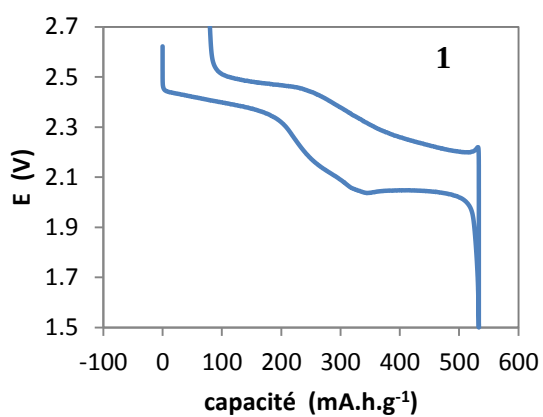
Les cycles « charge-décharge » présentés dans le corps du texte ont été choisis dans un souci de lisibilité car chacun d'entre eux présentaient la plus grande quantité d'information possible, et le moins grand nombre de biais. Un exemple de biais, pourrait être la compétition entre la dégradation de l'électrode positive lors des premiers cycles, et la navette redox, rendant cette dernière difficile à estimer avant le troisième cycle.

Les cinq premiers cycles des cellules d'intérêts sont présentés dans les pages suivantes, dans chacun des cas les premières, secondes, troisièmes, quatrièmes et cinquièmes cycles sont respectivement notés 1, 2, 3, 4 et 5

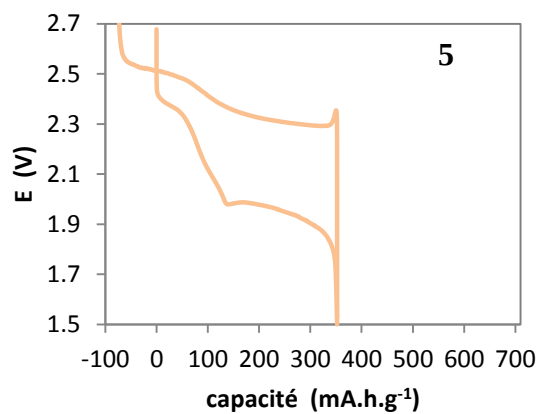
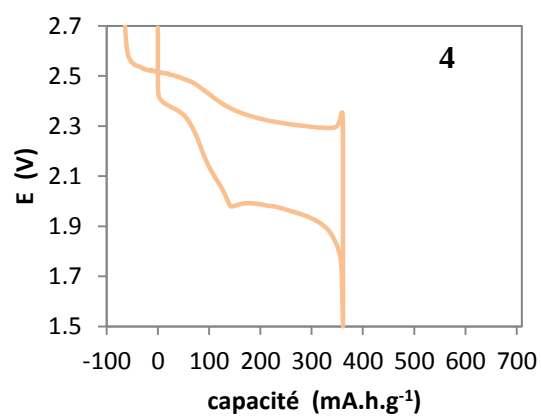
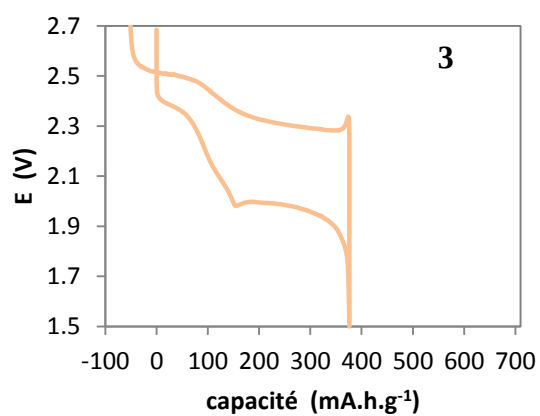
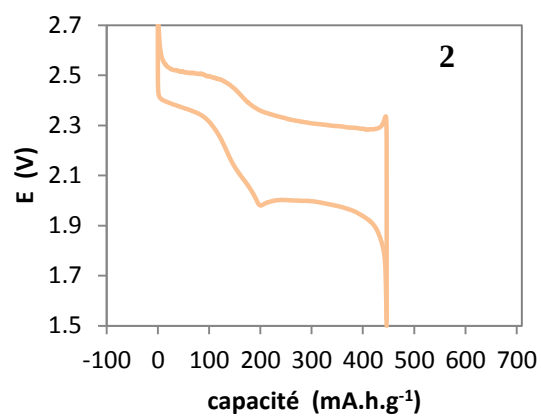
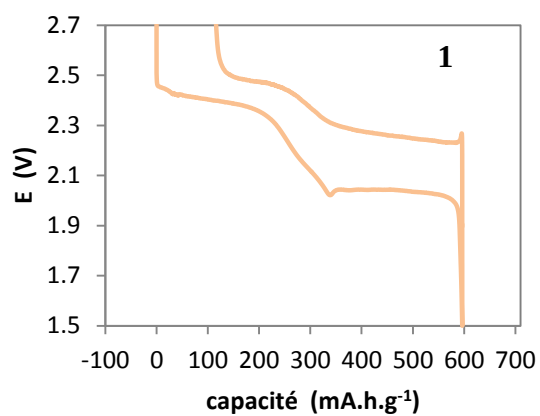
Cellule contenant une électrode négative protégée



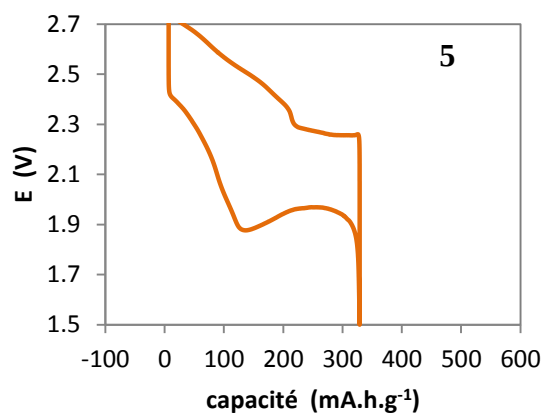
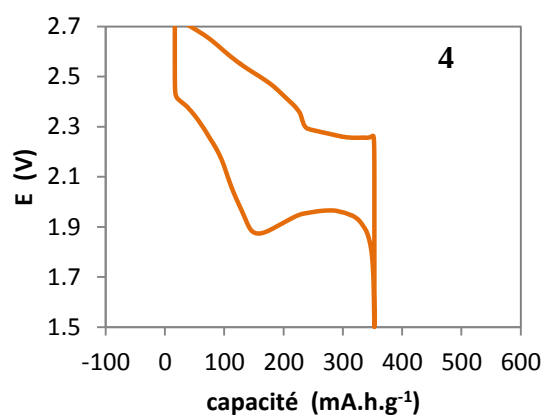
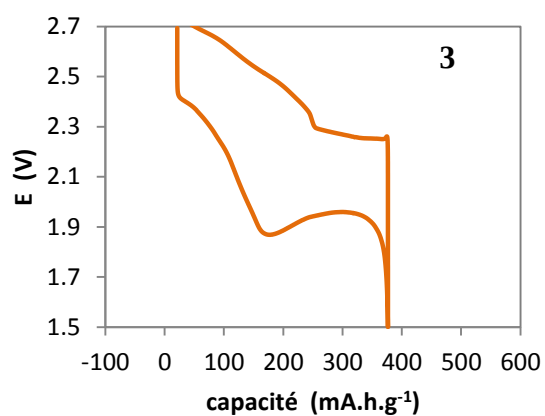
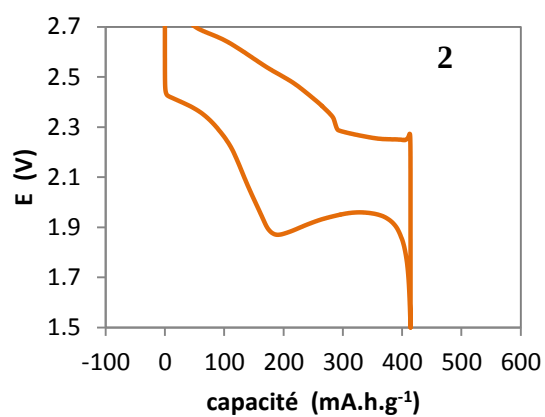
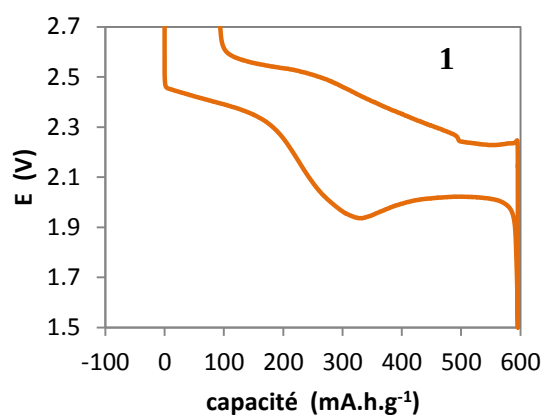
Cellule contenant une électrode positive protégée



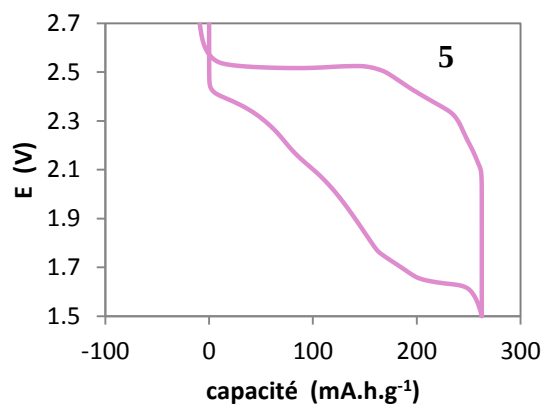
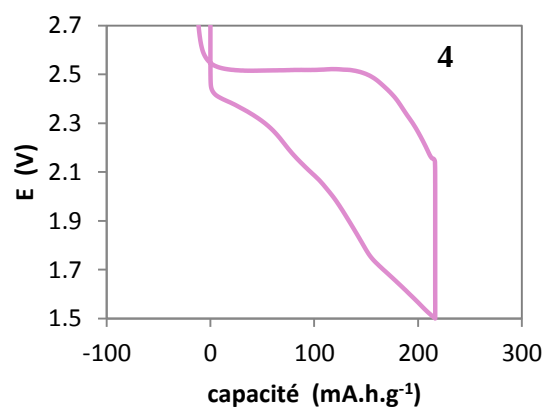
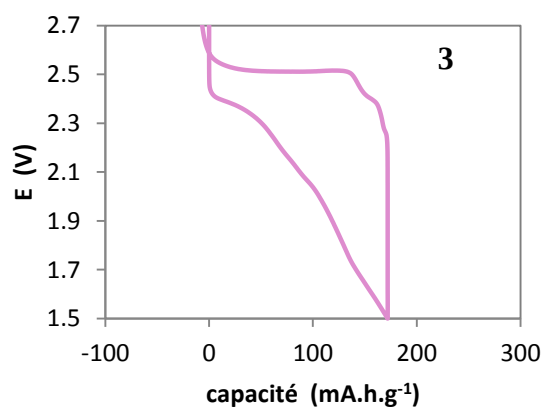
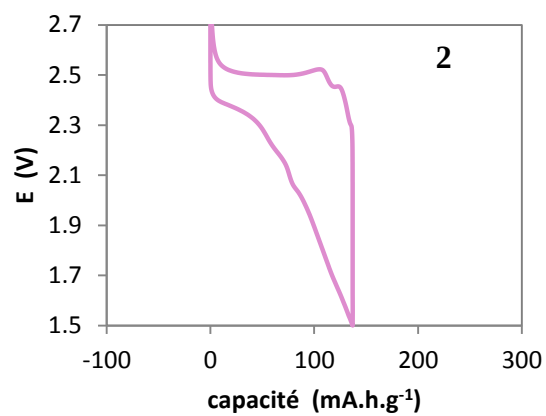
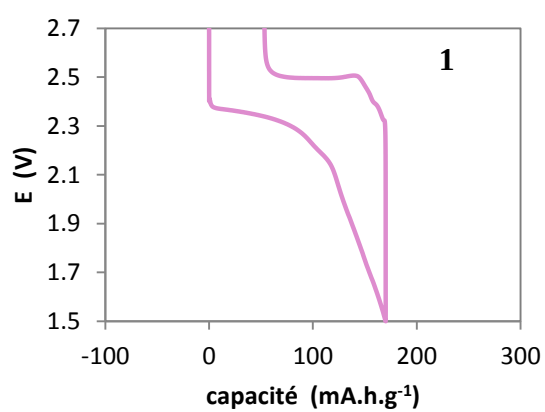
Cellule A contenant un séparateur commercial modifié



Cellule B contenant un séparateur commercial modifié



Cellule Cell_{mod-400}^{3,3} contenant un séparateur bicouche



- Résumé -

Les objectifs de ce travail de thèse étaient d'explorer de nouvelles voies pour l'amélioration des performances des accumulateurs Li/S, systèmes présentant de fortes densités d'énergie théorique dont les performances sont limitées par un mécanisme électrochimique incluant des intermédiaires solubles et réactifs. Ces intermédiaires induisent une faible efficacité coulombique et une perte importante de capacité au cours du cyclage. Plusieurs stratégies ont été mises en place pour créer une barrière de nature organique, au transport ou à la réactivité de ces polysulfures, tout en gardant une approche versatile et simple à mettre en œuvre. De bons résultats ont été obtenus en termes d'efficacité coulombique et de cyclabilité, notamment grâce à l'utilisation d'un matériau polymère capable d'interactions ioniques avec les intermédiaires soufrés. Le mécanisme de dépôt du lithium et de croissance dendritique a été également étudié, pour une compréhension plus complète du système.

- Abstract -

The objectives of this thesis work were to explore new strategies to improve the performance of Li / S accumulators, systems exhibit with high theoretical energy densities whose performance is limited by an electrochemical mechanism including soluble and reactive intermediates. These intermediates induce a low coulombic efficiency and a significant loss of capacity during cycling. Several strategies have been evaluated to create a barrier of organic nature, which mitigate the transport or the reactivity of these polysulfides. The solutions explored are versatile and simple to implement. Good results have been obtained in terms of coulombic efficiency and cyclability, in particular through the use of a polymeric material enables to form ionic interactions with the sulfur intermediates. The mechanism of lithium deposition and dendritic growth has also been studied, for a more complete understanding of the system.