



HAL
open science

Développement et compréhension des mécanismes électrochimiques des accumulateurs Lithium-ion/Soufre

Alice Robba

► **To cite this version:**

Alice Robba. Développement et compréhension des mécanismes électrochimiques des accumulateurs Lithium-ion/Soufre. Energie électrique. Université Grenoble Alpes, 2018. Français. NNT : 2018GREAI049 . tel-01897431

HAL Id: tel-01897431

<https://theses.hal.science/tel-01897431>

Submitted on 15 Nov 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 : **Matériaux, Mécanique, Génie Civil, Electrochimie**

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Alice ROBBA

Thèse dirigée par **Renaud BOUCHET**, Professeur, Grenoble INP,
et
codirigée par **Fannie ALLOIN**, Directeur de recherche, CNRS et
Céline BARCHASZ, Ingénieur-Chercheur, CEA-LITEN

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de
Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI)** et du
Laboratoire Matériaux (CEA-LITEN)
dans l'**École Doctorale I-MEP²**

Développement et Compréhension des Mécanismes électrochimiques des Accumulateurs Lithium- ion/Soufre

Thèse soutenue publiquement le **17 Juillet 2018**, devant le jury
composé de :

Monsieur Lorenzo STIEVANO

Professeur, ICGM • Montpellier, Président du jury

Madame Claire VILLEVIEILLE

Directeur de Recherche, Paul Scherrer Institut • Villigen, Rapporteur

Madame Claude GUERY

Professeur des Universités, LRCS • Amiens, Rapporteur

Monsieur Renaud BOUCHET

Professeur, LEPMI • Grenoble, Directeur de thèse

Madame Fannie ALLOIN

Directeur de Recherche, LEPMI • Grenoble, co-Directeur de thèse

Madame Céline BARCHASZ

Ingénieur-Chercheur, CEA-LITEN • Grenoble, Encadrant de thèse

Monsieur Sébastien Liatard

Ingénieur-Chercheur, OXIS Energy • Oxford, Invité



« Tout vient à point à qui sait attendre »

Rabelais, Pantagruel (Livre IV, chapitre 48).

Citation ô combien vraie au regard de cette thèse.

A mes parents.

Remerciements

Enfin (c'est peu dire) ! Le moment est arrivé où je pose la dernière pierre à l'édifice !

Alors même si la joie et la fierté de terminer ces travaux sont au rendez-vous, elles sont aussi teintées d'une pointe de nostalgie et d'angoisse d'oublier quelqu'un, lorsque je repense à toutes les personnes qui m'ont accompagnée durant ces années de thèse. Que la liste est longue ! Je pourrais facilement ajouter ici tout autant de pages que ma thèse en contient déjà, tant il est difficile pour moi d'exprimer toutes ma gratitude aux personnes qui ont contribué, chacune à leur manière, à ce que cela voit le jour ! Aux oubliés, ne m'en veuillez pas trop...

Je commencerai par remercier chacun des membres du jury qui ont accepté de lire et évaluer ces travaux : Claire Villevieille du PSI, Claude Guéry du LRCS, Lorenzo Stievano de l'ICGM et Sébastien Liatard d'OXIS Energy. Merci pour vos remarques constructives et la richesse de nos discussions à la soutenance.

J'ai eu la chance d'effectuer mes travaux en collaboration avec deux laboratoires situés à Grenoble : le Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) et le Laboratoire Matériaux (LM) au CEA-Liten et sous la direction de Renaud Bouchet et Fannie Alloin au LEPMI et Céline Barchasz au CEA-Liten. J'ai pu me rendre compte de ma chance, au fur et à mesure des années, d'avoir évolué dans ces deux laboratoires qui m'ont été complémentaires et qui ont « colorié » ma thèse de leurs compétences. Cela ne va pas sans mes encadrants qui ont su me faire confiance et m'inonder de leur immense savoir scientifique. Cette thèse est définitivement le reflet de chacun d'entre eux.

Merci à toi Renaud, pour tous tes conseils, parfois (toujours 😊) alambiqués mais diablement pertinents et brillants ! Tu as réussi à me faire confiance même dans les moments où je n'étais pas au LEPMI, je sais que tu aurais parfois voulu que je prenne un autre chemin mais j'espère que le résultat final te satisfait... Elles n'étaient pas belles ces données DRX mais elles ont fini par parler à force de creuser 😊. Merci donc de m'avoir fait profiter de toute ta culture de la chimie du solide (et même plus), et de m'avoir sortie, non sans mal pour nous deux, des chemins tout tracés, je peux te dire que j'ai scientifiquement grandi à tes côtés.

Merci aussi à toi Fannie pour ton écoute toujours attentive, je reste (et resterai) toujours impressionnée par la qualité de ton travail toujours rigoureux, juste, d'une précision

millimétrique et d'une science toujours fascinante ! Je me souviendrai de ta faculté à toujours apaiser les moments de tension, à trouver le mot ou l'expression exacts qui manquaient pour que la solution au problème devienne limpide. Merci de m'avoir accompagnée au bout de cette thèse et de m'avoir accordée autant de temps.

Merci enfin à Céline, mon encadrante au quotidien mais surtout mon exemple ! Je te dois tellement. J'ai du mal à savoir par où commencer pour t'exprimer toute ma gratitude tant je n'aurais pu rêver d'une meilleure « chef » ☺. Tu as été là dans tous les moments, du début à la fin et même plus encore, à m'aider, me supporter, m'écouter, me conseiller, me remonter le moral, me corriger, m'encourager, m'apaiser (et la tâche n'était pas simple !)...toujours avec un sourire, un calme, une patience et une gentillesse sans commune mesure. Tu m'as consacrée un temps que je n'ose mesurer. Ton savoir, la qualité de tout ton travail et ta personnalité ont été, et resteront, un exemple pour moi. MERCI !!!

A mes encadrants officiels s'ajoutent bien évidemment beaucoup d'encadrants « officieux », ceux qui sont toujours prêts à vous donner un coup de main (et c'est peu dire), au détour d'un couloir, dans la salle café ou aux pauses. « Côté » LEPMI, j'ai reçu une aide très précieuse, je pense bien évidemment à Jean-Claude et son énergie débordante, sa ténacité scientifique mais surtout ses brillants (et fumants ☺) conseils, à Didier, Laure, mais aussi Stéphane et Thierry du CMTC (désolée pour le soufre fondu dans le diffracto !), à Florian Molton du DCM et sans oublier toute l'équipe administrative, les deux Claire et Yasmine, qui ont réussi à gérer mes missions toujours plus compliquées les unes que les autres. Merci également à Erik Elkaïm du synchrotron SOLEIL, à Gavin Vaughan de l'ESRF et un grand merci à Matjaz Kavčič et son équipe de l'IJS sans qui le chapitre V n'existerait tout simplement pas.

Côté « CEA » tous mes remerciements vont vers Anass pour des manip XPS à l'odeur souffrée et ses conseils de chercheur avisé, Benoît (le nombre incalculable de bières que je te dois !), Lionel B. (maître des cellules *in-situ*), Jean-François (MagicPlot a sauvé ma thèse), Claude C. (prêtresse DRX à l'aide précieuse), Djamel (« Konnichiwa »), Vasily (champion LM de badminton), Rémi (aux méthodes peu conventionnelles mais tellement malines), Sylvie (toujours rassurante et de bon conseil), Daniel dit « Dan » mon premier (le meilleur !) co-bureau sans qui j'aurais été bien perdue en arrivant au C2, mais aussi les Carole, Greg, Laura, David, JB, Cédric, Éric, Jean-Fred, Thibaut, Agnès, les « Sébastien »...Merci à ceux aussi qui ont vu mes premiers pas au CEA, à l'époque du LRC où je n'étais qu'une bébé chercheuse, Dane (qui m'a initiée au monde des batteries, m'a donné envie de faire une thèse et fait découvrir

l'indispensable Mendeleïev), Jérémie (« Naaaaan j'déconne », merci pour la suite 😊), Benj', Sophie et Florence (qui m'ont tout appris des enductions), Nicolas, Elise, Gaëlle (mais je reviendrai à toi 😊) et bien sûr Marc (musicien hors pair « des batteries » mais plus au lithium, je garde en mémoire ces soirées autour d'une bière, à écouter de la musique, discuter concerts et parler de la vie 😊)... Enfin, je ne peux oublier Kim, notre Wonder assistante sans qui plus rien ne fonctionne et qui nous sort d'absolument n'importe quelle impasse (le labo a vécu une période sombre où tu n'étais pas là pendant plusieurs mois 😊).

Cela commence à faire une belle liste mais il reste les collègues thésards, stagiaires, étudiants ou compagnons de sorties... qui adoucissent le quotidien et la venue le matin au laboratoire. J'ai rencontré des personnes formidables dont je suis fière de pouvoir dire que beaucoup sont devenues des amis. Un immense merci à « l'équipe du 2^{ème} » pour m'avoir accueillie : Titi (pour tes conseils de docteur en tout genre et ton rire communicatif, le panda attend toujours la rançon !), Clément (« Stairway to Heaven »), Clem (d'une maturité scientifique impressionnante, merci pour toutes ces pauses resourçantes), Laz (polymériste fou, merci d'être là au quotidien à me supporter, me changer les idées autour d'un thé mais surtout d'une bière), Filou (compagnon indispensable de pauses café et sous-traitant officiel d'impédance), Toc (un puit sans fond de culture G, avec qui j'ai eu la chance de partager le bureau et d'avoir de riches échanges soufrés, mais pas que, merci pour ces moments précieux), Yaya, Minou, Julien. Merci aussi à « l'équipe du 3^{ème} » : Vingt Cent (master photo en chef !), Rémi, Tristan (rencontrés à la belle époque de Phelma), Matthieu, Fanny, Gwen, Clémence, Marion, Fabien, Guillaume, mais également mes amis d'école, de thèse, de cœur et bien plus encore : Raph et Céline (ma Céline qui me soutient et m'apporte tant dans chaque moment de ma vie, je mesure la chance de t'avoir à mes côtés). Deux labos de thèse obligent, deux équipes. Merci, « côté » CEA, à Ogi (Ô vénéré « Schleum des Villes »), pour ta bonne humeur au quotidien et tes histoires/vidéos toujours délirantes, merci à Juju (compère de Phelma), Guillaume GLe, qui m'a beaucoup soutenue (et supportée) durant cette thèse, à Guigui (maître incontesté des barbecues au Saint-Eynard) et Gaëlle (ma plus grande confidente du CEA, nos longues discussions au détour du couloir ont été d'un grand réconfort), Quentin (la GeuBa se porte bien !), Claire (Grisounet), Camille (la générosité incarnée), Philip (talentueux bluesman), Pierre-Etienne (pour les conseils scientifiques et de m'avoir suivie dans des concerts loufoques), Annaïg (binôme de concerts aussi), Carolina, Dadou, Benji, Xavier, Vincent, Thomas, Raphafou, Mathieu, Lucie, Virginie,

Natacha, Lauréline (qui a accepté, sans savoir les coups de jus qui l'attendaient, de partager les longues nuits au synchrotron SOLEIL, un grand merci !)...

Même si la vie sociale se confond parfois avec la vie du labo, il ne faut pas oublier le côté plus personnel, et les personnes qui nous font sortir du cadre de la thèse (et c'est important !). Je pense à mes amis de prépa, toute la team de Jondi city : Manon, Audrey, Lolo, Sandy, Diane, Vinc', Marc, Ugo, Lothi...d'un soutien vital, même à distance. A mes amis d'Avallon mais surtout à ma tendre Agathe, à jamais dans mon cœur, qui m'accompagne depuis maintenant plus de 25 ans. Je pense aussi à tous les « faisans » : Laz, Filou, Toc, Clem (déjà cités), Gaff', Marion, Pauline, Agathe, Kiki, Geo, Philippe, Manon...qui embellissent les jeudis soir et la vie à Grenoble ou encore à Boubou et Pioupiou pour tous ces moments inoubliables (soirées GoT, sushis, musique...) mais aussi Megg, Alizée, Mimi, Victor.

Mille mercis également à ma famille d'être toujours soudée et pleine d'inspiration : ma mamie partie pendant ces années de thèse, tati Vivine, Caco, Jojo, Denzou, ma petite grande sœur Claire, minha avó querida, mes oncles et tantes, Marie-Noëlle. Enfin, je ne serai pas là où je suis aujourd'hui sans les parents en or que j'ai la chance d'avoir. Alors pour leur amour inconditionnel, leur patience, leur soutien sans faille, leur présence dans tous les moments de ma vie, je leurs dédis ce travail. Tout cela est le fruit de leur éducation, de leurs encouragements et de leur fierté, sans quoi rien n'aurait de sens.

Pour finir, j'ai une pensée toute particulière pour mon Patrice. Tu m'as soutenue mais surtout supportée en pleine bataille de la rédaction et tu es resté quand même. Alors merci d'avoir été mon homme au foyer pendant ces moments, de m'avoir encouragée à chaque minute, de continuer à le faire, de m'apporter autant au quotidien et d'être là à mes côtés, tout simplement...

J'espère avoir été à la hauteur de chacun d'entre vous (et même des oubliés) !

Du fond du cœur, merci.

Table des Matières

Remerciements.....	8
Introduction Générale.....	18
CHAPITRE I : Etude bibliographique	24
I.1. Introduction aux accumulateurs Li-ion.....	25
I.2. La technologie Lithium/Soufre (Li/S).....	27
I.2.1. Principes de fonctionnement et mécanisme mis en jeu dans les batteries Li/S ...	28
I.2.2. Principales limitations de la technologie Lithium/Soufre.....	32
I.2.2.1. L'électrolyte.....	32
I.2.2.2. L'électrode positive	33
I.2.2.3. L'électrode négative.....	34
I.2.3. Stratégies d'amélioration de la technologie Li/S.....	35
I.2.3.1. L'électrolyte.....	35
I.2.3.2. L'électrode positive	36
I.2.3.3. L'électrode négative.....	38
I.2.3.4. Systèmes Li-ion/soufre.....	39
I.3. Le sulfure de lithium, Li₂S, comme matériau actif d'électrode positive pour batteries Li-ion/Soufre	41
I.3.1. Propriétés physico-chimiques et cristallographiques du Li ₂ S.....	41
I.3.2. Problématique de la 1 ^{ère} charge d'électrodes positives à base de Li ₂ S.....	42
I.3.3. Stratégies envisagées pour optimiser l'utilisation de Li ₂ S en tant que matériau actif.....	47
I.3.3.1. Elaboration de matériaux nanométriques.....	47
I.3.3.2. Influence du liant polymère et des additifs d'électrolyte	50
I.4. Techniques de caractérisations avancées pour l'étude du système Li₂S/Li	50

I.5. Résumé et positionnement du travail doctoral..... 54

CHAPITRE II : Elaboration de nanoparticules de sulfure de lithium, Li_2S 64

II.1. Motivation du travail 65

II.2. Partie expérimentale – Caractérisations morphologiques et physico-chimiques de matériaux sensibles à l’air 65

II.3. Li_2S commercial de référence 68

II.4. Procédé d’élaboration de Li_2S par dissolution dans l’éthanol.. 74

II.4.1. Description du protocole 74

II.4.2. L’éthanol comme solvant de Li_2S 75

II.4.3. Caractérisations de Li_2S « dissolution » 79

II.4.3.1. Caractérisations morphologiques 79

II.4.3.2. Influence de la température d’évaporation du solvant 83

II.5. Procédé d’élaboration de Li_2S par réduction du soufre 87

II.5.1. Description du protocole 87

II.5.2. Caractérisations de Li_2S « réduction » 88

II.6. Caractérisations des matériaux par XPS..... 93

II.7. Stabilité des matériaux Li_2S en salle anhydre 98

II.8. Conclusions100

CHAPITRE III : Caractérisations Electrochimiques des Matériaux 103

III.1. Motivation du travail104

III.2. Partie Expérimentale.....104

III.2.1. Préparation des électrodes à base de Li_2S	104
III.2.1.1. Electrodes positives à base de Li_2S sur collecteur en feutre de carbone	104
III.2.1.2. Electrodes positives à base de Li_2S sans liant polymère.....	107
III.2.2. Caractérisations Electrochimiques	108
III.2.2.1. Assemblage des cellules	108
III.2.2.2. Conditions des tests électrochimiques.....	109
III.3. Influence du polymère liant sur la formulation des électrodes à base de Li_2S.....	110
III.3.1. Défis du passage à l'échelle nanométrique	110
III.3.1.1. Mise en évidence des phénomènes.....	110
III.3.1.2. Dégradation du polyfluorure de vinylidène (PVdF) en présence de Li_2S	112
III.3.1.3. Réactivité du Li_2S avec le solvant NMP – Etude par spectroscopie UV-vis et Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	114
III.3.1.4. Réactivité du PVdF avec Li_2S – Etude par Spectroscopie Infrarouge (FTIR) et Spectrométrie Photoélectronique X (XPS).....	119
III.3.2. Formulation alternative des électrodes à base de Li_2S	125
III.4. Evaluation des performances électrochimiques.....	127
III.4.1. Influence du type de matériau Li_2S : commercial, « réduction » et « dissolution »	127
III.4.2. Influence du liant polymère	130
III.4.2.1. Evaluation des performances électrochimiques des électrodes avec liants PVdF, PEO et PVP	130
III.4.2.2. Influence de la nature du liant sur le profil en potentiel de la 1 ^{ère} charge du Li_2S	134
III.4.2.3. Electrodes sans liant polymère	136
III.4.3. Preuve de concept de cellules Li-ion/soufre.....	137
III.4.3.1. Etude des matériaux d'électrode négative	137
III.4.3.2. Cellules complètes Li-ion/soufre.....	140
III.5. Conclusions	142

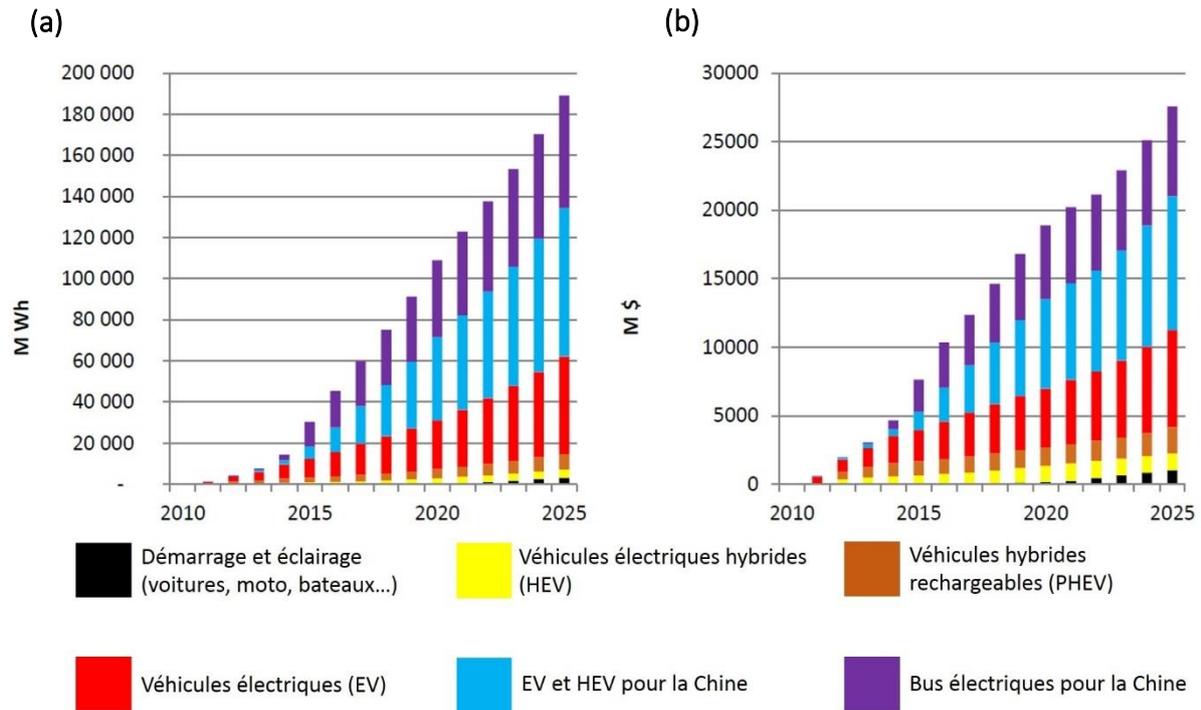
CHAPITRE IV : Compréhension des mécanismes – Etude par Diffraction des Rayons X (DRX) <i>operando</i>	146
IV.1. Motivation du travail	147
IV.2. Partie expérimentale	147
IV.2.1. Caractéristiques de la ligne synchrotron et descriptif de l'expérience	147
IV.2.2. Design de la cellule <i>operando</i>	150
IV.2.3. Méthodologie employée pour le traitement des données DRX	153
IV.3. Etude du matériau Li₂S micrométrique	156
IV.3.1. Analyse qualitative : caractérisations DRX et électrochimiques	156
IV.3.2. Analyse quantitative : disparition du Li ₂ S vs apparition du soufre	159
IV.3.2.1. Particularité de l'oxydation du Li ₂ S en 1 ^{ère} charge	159
IV.3.2.2. Oxydation du Li ₂ S et formation du soufre au cours de la 1 ^{ère} charge	161
IV.3.2.3. Evaluation de la largeur à mi-hauteur	163
IV.3.3. Cinétique de disparition du Li ₂ S et d'apparition du soufre	164
IV.3.3.1. Compléments des données par DRX <i>ex-situ</i> et méthodologie	164
IV.3.3.2. Résultats du Li ₂ S micrométrique	167
IV.4. Etude du matériau Li₂S nanométrique	169
IV.4.1. Analyse qualitative des caractérisations DRX et électrochimiques	169
IV.4.2. Analyse quantitative : disparition du Li ₂ S vs apparition du soufre	172
IV.4.2.1. Oxydation du Li ₂ S au cours de la 1 ^{ère} charge	172
IV.4.2.2. Evaluation de la largeur à mi-hauteur	178
IV.4.2.3. Formation du β-S ₈ au cours de la 1 ^{ère} charge	179
IV.4.3. Etude du comportement en charge du Li ₂ S « dissolution »	183
IV.4.4. Conclusions partielles	188
IV.4.5. Coexistence des phases solides : analyse par GEIS <i>operando</i>	189
IV.5. Conclusions	193

CHAPITRE V : Caractérisation par Diffusion Inélastique Résonante des rayons X (RIXS) et Spectroscopie UV-visible <i>operando</i>	196
V.1. Justification de la démarche	197
V.2. Description de la technique	198
V.3. Description de l'expérience	204
V.3.1. Caractéristiques de la ligne	204
V.3.2. Détails expérimentaux de l'étude des standards	205
V.3.3. Description de l'expérience <i>operando</i>	206
V.4. Etude des matériaux de référence	207
V.4.1. Mesure des autres composés sulfurés de référence : Electrolyte, S ₈ , Li ₂ S micrométrique et nanométrique.....	207
V.4.2. Etude des standards polysulfures (Li ₂ S _x).....	209
V.5. Analyse par RIXS <i>operando</i> d'électrodes à base de Li₂S micrométrique et nanométrique	216
V.5.1. Analyse par RIXS <i>operando</i> de l'électrode de Li ₂ S nanométrique.....	216
V.5.2. Analyse par RIXS <i>operando</i> de l'électrode de Li ₂ S micrométrique.....	219
V.6. Complément à la détection des polysulfures par Spectroscopie UV-visible <i>operando</i>	224
V.6.1. Description de l'expérience	224
V.6.2. Analyse par UV-visible <i>operando</i> d'électrodes à base de Li ₂ S micrométrique et nanométrique	225
V.7. Conclusions	229
 Conclusion Générale et Perspectives	 233
Annexes	242

Introduction Générale

A l'heure où la transition énergétique est au cœur des débats politiques internationaux, la problématique du stockage de l'énergie devient un enjeu économique et stratégique majeur, notamment pour l'Europe. Motivés par la réduction de la consommation des énergies fossiles, des émissions de gaz à effet de serre ainsi que par la protection de l'environnement, les pouvoirs politiques européens tentent aujourd'hui de se positionner comme acteurs majeurs du développement d'énergies renouvelables, comme l'éolien ou le photovoltaïque, mais également de l'électrification des véhicules. Or, les énergies renouvelables étant intermittentes, et les véhicules électriques demandant d'embarquer une grande quantité d'énergie à bord afin de pouvoir assurer une autonomie suffisante, leur généralisation et leur implantation à grande échelle passent inévitablement par le développement de systèmes de stockage de l'énergie performants. Aujourd'hui, le système le plus efficace pour le déploiement des véhicules électriques est sans doute celui des accumulateurs lithium-ion. Déjà à la base du succès de l'électronique moderne, le développement de ces accumulateurs promet le meilleur compromis en termes de coûts et de densités d'énergie massiques et volumiques.

De nombreux pays européens, en particulier depuis le scandale du *dieseltgate*¹, ont ainsi annoncé leur souhait de s'affranchir des énergies fossiles dans les transports à l'horizon 2025 et 2040¹. L'industrie automobile est *de facto* de plus en plus concernée et motivée pour développer des gammes de véhicules hybrides voire tout électriques. Ainsi, si les grands constructeurs automobiles s'en tiennent à leurs prévisions, la demande de production de cellules lithium-ion devrait exploser dans les années à venir (Figure I (a)). Cela passera par la construction de plus de 40 *gigafactories* comparables à celles que Tesla et Panasonic sont actuellement en train de développer au Nevada¹. Parallèlement à l'augmentation des investissements pour les batteries lithium-ion et leur développement à grande échelle (Figure I (b)), leur coût au kWh devrait drastiquement chuter et permettre la production de packs entre US\$100/kWh et US\$200/kWh d'ici à 2020 (contre US\$2000/kWh en 1991)^{2,3}.



L'opportunité économique à saisir pour les industries et les institutions politiques est colossale (création d'emplois, marché gigantesque à conquérir, retombées médiatiques...), surtout pour l'Europe qui a émis le souhait de concurrencer, ou tout de moins de s'affranchir de la domination de l'Asie dans la fabrication des batteries lithium-ion¹. En 2016, 88 % de la production mondiale de batteries lithium-ion était en effet concentrée dans trois pays asiatiques : le Japon, la Corée du Sud et la Chine¹. L'avance de l'Asie est telle, que l'Europe va devoir rivaliser d'innovation pour parvenir à se différencier, en termes de chimie, de format de cellule mais également en termes de procédés de fabrication et d'intégration des cellules². Le déploiement à grande échelle des batteries devrait entraîner une baisse considérable de leur prix, l'Europe devra donc miser sur d'autres critères que celui de la réduction du coût des batteries pour se distinguer de la suprématie asiatique. Aussi, pour devenir compétitif, « l'Alliance Européenne » des batteries rassemblant à la fois industriels et universitaires, devra mettre l'accent sur la durabilité, la sécurité mais surtout l'augmentation des performances en recherchant de nouvelles chimies et en développant de nouveaux matériaux².

C'est dans ce contexte énergétique européen et mondial en pleine mutation que s'inscrivent ces travaux de thèse. En effet, le choix de l'étude de la technologie lithium/soufre (Li/S) s'inscrit

dans la recherche de nouvelles chimies de matériaux pour batteries. Si une des forces de cette technologie est de proposer l'utilisation d'un matériau actif, le soufre, très abondant, peu coûteux et non toxique, son principal atout réside dans sa haute capacité spécifique et la promesse de doubler voire tripler, à moindre coût (inférieur à 100 US\$/kWh), les performances des batteries lithium-ion actuelles en termes de densités d'énergie massique. L'intérêt de la communauté scientifique pour cette technologie ne cesse de croître comme en témoigne l'explosion du nombre de publications sur le thème des batteries lithium/soufre de ces dix dernières années (Figure II).

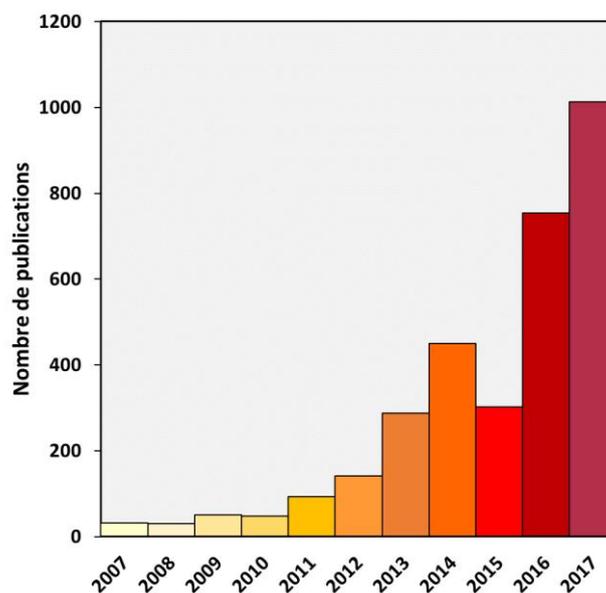


Figure II. Evolution du nombre de publications depuis les dix dernières années sur le thème « Batteries Lithium/Soufre ». Résultats obtenus à partir de Scopus.com.

Cependant, le développement du système Li/S a été ralenti par de nombreuses limitations, notamment due à l'utilisation de lithium métal en tant que matériau d'électrode négative. Celui-ci entraîne des problèmes de sécurité (formation de dendrites) et une mauvaise cyclabilité des accumulateurs (formation d'une couche de passivation)⁵.

Ces travaux de thèse ont ainsi pour principal objectif d'étudier et de développer le sulfure de lithium (Li_2S) en tant que matériau actif d'électrode positive. Ce dernier permet d'exploiter les avantages de la technologie lithium/soufre tout en offrant la possibilité de remplacer le lithium métal de l'électrode négative par un matériau plus sûr comme le silicium ou un carbone dur⁶. La source de lithium est alors contenue dans le matériau actif d'électrode positive et le lithium

n'est plus présent que sous sa forme ionique dans le système d'où son appellation de système *Li-ion/soufre*.

Ce manuscrit est composé de cinq chapitres dans lesquels les résultats du développement et de la compréhension des mécanismes électrochimiques du système Li-ion/soufre sont détaillés. Le **chapitre 1** présente l'état de l'art de la technologie ainsi que des mécanismes de fonctionnement connus. La préparation et les caractérisations physicochimiques et morphologiques de matériaux Li₂S sont présentés au **chapitre 2**, où deux procédés d'élaboration de matériaux Li₂S nanométriques sont mis en avant, en comparaison de l'utilisation d'un matériau Li₂S micrométrique disponible commercialement.

L'évaluation des performances électrochimiques des matériaux caractérisés au chapitre 2 est ensuite présentée au **chapitre 3**. Ce troisième chapitre détaille ainsi la fabrication des électrodes à base de Li₂S nanométrique et montre en particulier sa réactivité vis-à-vis de nombreux solvants organiques et du liant polymère usuel des batteries lithium-ion, le Polyfluorure de vinylidène (PVdF).

Les deux derniers chapitres sont dédiés à la compréhension plus fine des mécanismes électrochimiques mis en jeu au cours de la première charge du Li₂S, au moyen de techniques de caractérisations *operando*. Aussi, le **chapitre 4** présente l'étude du mécanisme de 1^{ère} charge par Diffraction des Rayons X *operando* sur les matériaux d'électrodes exposés aux chapitres 2 et 3 (Li₂S commercial et deux Li₂S nanométriques).

Une partie des réactions électrochimiques de charge/décharge des systèmes Li/S et Li-ion/soufre se déroulant en solution, en complément à l'étude du chapitre 4 par Diffusion Inélastique Résonante des Rayons X (RIXS) et Spectroscopie UV-visible *operando*, est présenté au **chapitre 5**, étude qui a été réalisée sur les mêmes types de cellules à base de Li₂S.

Enfin, un résumé des principales conclusions ainsi que des perspectives à ces travaux de thèse viennent clôturer ce manuscrit. Par ailleurs, les formules chimiques de tous les composés cités au cours de ce manuscrit sont rappelées en Annexe n°1.

Références bibliographiques

1. Mathieu, C. The EU Battery Alliance: Can Europe Avoid Technological Dependence?, *Edito Energie, Ifri* (2018).
2. Steen, M., Lebedeva, N., Di Persio, F. & Boon-Brett, L. EU Competitiveness in Advanced Li-ion Batteries for E-Mobility and Stationary Storage Applications – Opportunities and Actions. *EUR 28837 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg* (2017).
3. Hocking, M., Kan, J., Young, P., Terry, C. & Begleiter, D. F.I.T.T for Investors - Welcome to the Lithium-ion Age. *Deutsche Bank Markets Research* (2016).
4. Pillot, C. The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2016-2025. in *Advanced Automotive Battery Conference* (2017).
5. Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J. & Tarascon, J.-M. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nat. Mater.* **11**, 19–29 (2012).
6. Lee, S.-K., Lee, Y. J. & Sun, Y.-K. Nanostructured lithium sulfide materials for lithium-sulfur batteries. *J. Power Sources* **323**, 174–188 (2016).

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I.1. Introduction aux accumulateurs Li-ion

Technologie incontournable des applications électroniques nomades, la technologie lithium-ion (Li-ion) s'est développée de manière considérable ces dernières années. La demande de plus en plus forte pour des systèmes électroniques portatifs (PC, tablettes, smartphones...), mais également pour des véhicules électriques (EV) à forte autonomie, pousse l'industrie des batteries à développer des technologies combinant densité d'énergie et durée de vie élevées, puissance et faible coût.

Parmi la diversité des systèmes de stockage électrochimique présents sur le marché, la technologie Li-ion se distingue par sa forte densité d'énergie (Figure I-1), sa puissance spécifique élevée ainsi que sa bonne cyclabilité. Elle représente ainsi un candidat sérieux sur le marché des batteries pour véhicules électriques.

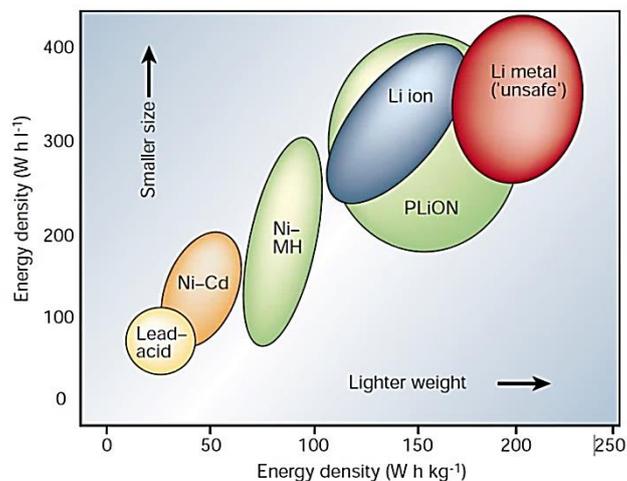


Figure I-1. Comparaison des différentes technologies de batteries en termes de densité d'énergie volumique et massique¹.

Une cellule Li-ion est classiquement composée de deux électrodes, une positive et une négative, séparées électriquement par un électrolyte conducteur ionique. Commercialisée par Sony en 1991, le principe de la cellule repose sur l'échange réversible d'ions Li^+ entre les deux électrodes, le sens de circulation s'inversant suivant que l'accumulateur est en charge ou en décharge (d'où un mode de fonctionnement illustré par le terme « rocking-chair »).

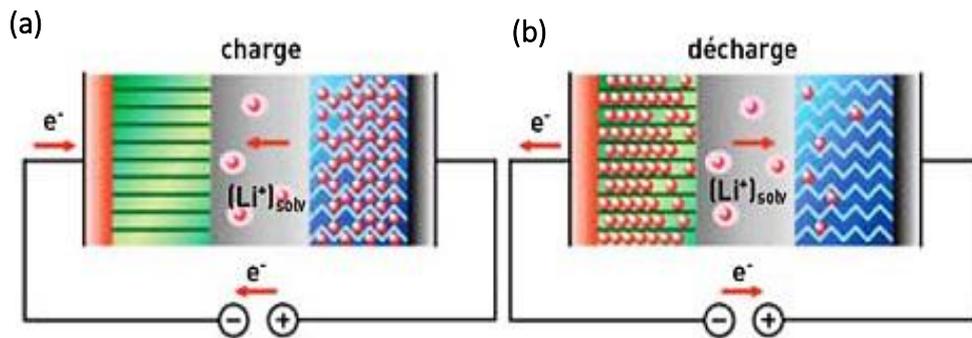


Figure I-2. Principe de fonctionnement d'une batterie lithium-ion en charge (a) et en décharge (b) avec échange réversible d'ions lithium.

Comme présenté en Figure I-2, en charge, les ions lithium se désinsèrent de la structure cristalline du matériau de l'électrode positive pour se déplacer *via* l'électrolyte jusqu'à l'électrode négative où ils se réinsèrent. Le phénomène inverse se produit en décharge. Les réactions électrochimiques induisent le passage d'électrons dans le circuit extérieur et donc la production d'un courant électrique. Un séparateur poreux imbibé d'électrolyte complète la cellule et assure le transport des ions Li^+ ainsi qu'une barrière physique entre les deux électrodes. Les matériaux permettant l'insertion et la désinsertion réversibles du lithium les plus couramment utilisés à l'heure actuelle sont les oxydes métalliques de transition pour l'électrode positive ($LiCoO_2$, $LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O_2$, $LiFePO_4$ ou encore $LiMn_2O_4$) et le graphite pour l'électrode négative.

L'évolution des composants électroniques est allée de pair avec l'évolution des systèmes de stockage électrochimique, mais le développement des véhicules électriques nécessite des batteries toujours plus performantes. Les technologies lithium-ion actuellement au point ont atteint leurs limites et ne permettent pas de fournir une autonomie suffisante permettant de concurrencer le moteur thermique, le tout à un prix abordable et en toute sécurité^{2,3} (Figure I-3).

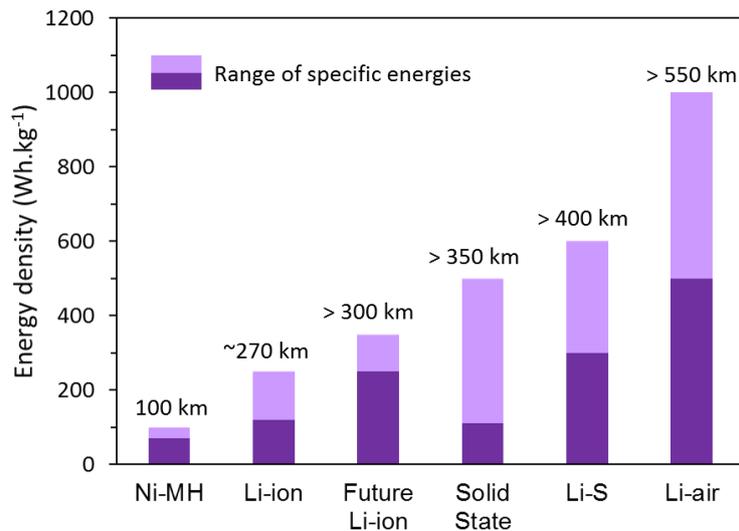


Figure I-3. Comparaison de l'autonomie d'un véhicule électrique en fonction de la chimie du système de stockage utilisé, d'après^{4,5}.

Deux technologies de batteries impliquant de nouvelles chimies à base de lithium se distinguent comme de possibles candidats pour remplacer les batteries Li-ion conventionnelles : les batteries lithium/air (Li-O₂) et les batteries lithium/soufre (Li/S)^{4,5}. La technologie Li/S, beaucoup plus avancée en termes de développement que le système Li-O₂, attire de plus en plus l'attention de nombreuses équipes de recherche, start-ups et industries (OXIS Energy, NOHMs, Sion Power, BASF, Samsung ou encore Bosch détiennent de nombreux brevets dans le domaine). Elle fait, cependant, encore face à de nombreuses limitations notamment en termes de cyclabilité. Le paragraphe suivant présente de manière générale la technologie lithium/soufre ainsi que ses principales limitations et les solutions proposées dans la littérature pour y remédier.

I.2. La technologie Lithium/Soufre (Li/S)

C'est en 1962 qu'Herbert et Ulam discutent pour la première fois du soufre en tant que matériau d'électrode positive pour batteries au lithium⁶. Récemment, cette technologie connaît un regain d'intérêt de la part de la communauté scientifique avec plus de 1000 publications sur ce thème en 2017 (*c.f* Figure II en introduction) en raison notamment du besoin croissant pour l'électrification des véhicules⁷.

L'avantage des batteries lithium/soufre provient des nombreuses caractéristiques intéressantes du soufre élémentaire comme matériau actif, et en particulier de sa très forte capacité spécifique de stockage et densité d'énergie massique théoriques : 1672 mAh.g^{-1} et jusqu'à 2600 Wh.kg^{-1} en densité d'énergie⁸. A ces performances largement supérieures à celles des systèmes lithium-ion « classiques », s'ajoute le fait que le soufre est un élément abondant à la surface de la terre, non toxique et très peu cher, ce qui irait dans le sens de la diminution des coûts des systèmes de stockage électrochimique⁸.

En pratique, la densité d'énergie massique attendue se situe entre 400 et 600 Wh.kg^{-1} (Figure I-4) ce qui remplit malgré tout le cahier des charges des véhicules électriques pour une autonomie d'environ 500 km^3 .

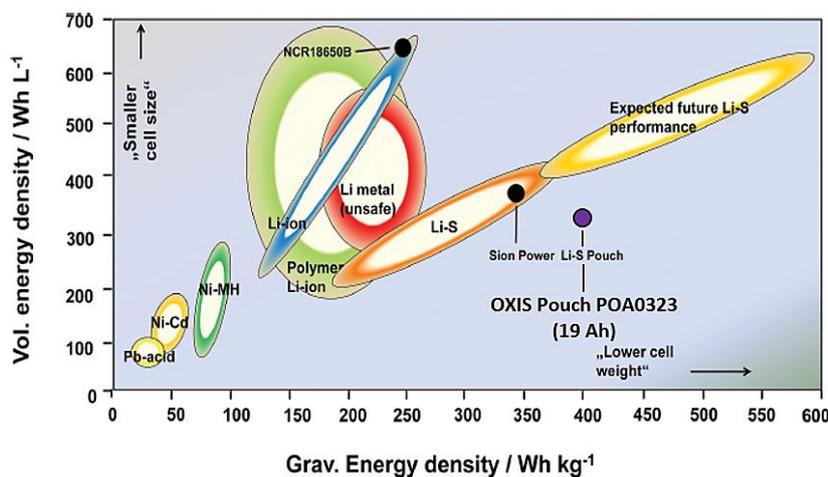


Figure I-4. Comparaison des différentes technologies de systèmes de stockage électrochimique en termes de densités d'énergie volumétrique et gravimétrique – Positionnement de trois cellules commerciales : la batterie Li-ion NCR18650B, une cellule Li/S commercialisée par Sion Power et la cellule POA0323 commercialisée par OXIS Energy⁹.

Cependant, la technologie Li/S souffre encore de nombreuses limitations et de nombreux challenges restent à relever avant sa commercialisation. Dans le chapitre suivant, la technologie et son principe de fonctionnement complexe sont présentés.

I.2.1. Principes de fonctionnement et mécanisme mis en jeu dans les batteries Li/S

De la même manière que les batteries Li-ion présentées précédemment, un accumulateur Li/S est composé de trois compartiments : une électrode positive et une électrode négative séparées par un électrolyte. A l'électrode positive, la matière active est généralement constituée de soufre élémentaire S_8 , enrobée de noir de carbone permettant à l'électrode d'avoir de bonnes propriétés électriques, le tout maintenu mécaniquement par un liant polymère, le plus souvent du polyfluorure de vinylidène (PVdF) qui permet d'apporter à l'électrodes de bonnes propriétés mécaniques (souplesse, adhésion au collecteur de courant). L'électrode négative est quant à elle généralement constituée de lithium métallique. Envisagé depuis les années 70 en tant que matériau actif d'électrode négative du fait de sa très forte capacité théorique (3860 mAh/g), son bas potentiel (-3,04 V vs ESH) et sa faible densité ($0,534 \text{ g/cm}^3$)¹⁰, le lithium métal est perçu comme le *Saint Graal* des matériaux pour électrode négative et continue de faire l'objet de nombreux travaux de recherche¹⁰⁻¹⁶. Enfin, les deux électrodes sont isolées physiquement par un (ou des) séparateur(s) poreux imprégné(s) d'électrolyte généralement organique et le plus souvent à base de solvants de type éthers⁹.

Une cellule Li/S classique est illustrée en Figure I-5.

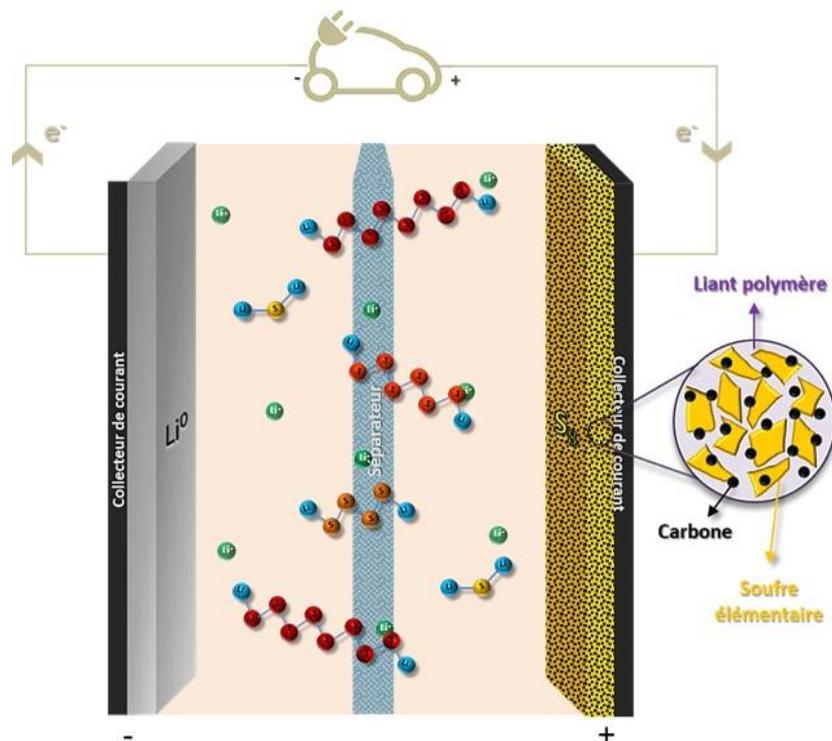
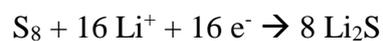


Figure I-5. Schéma d'un accumulateur Li/S.

Le soufre élémentaire S_8 est un solide moléculaire jaune non métallique, composé d'un cycle de 8 atomes de soufre. Il possède plus de 30 formes allotropiques mais la plus stable à température ambiante est la forme alpha-soufre (α - S_8), de masse molaire $32,066 \text{ g.mol}^{-1}$ et de densité $2,07 \text{ g.cm}^{-3}$, qui cristallise dans une maille orthorhombique. De nombreuses équipes rapportent également la formation de la forme allotropique bêta monoclinique, notamment en fin de charge d'une cellule Li/S¹⁸⁻²¹ (Voir Annexe n°1 pour les formules chimiques et mailles cristallines). Cette forme du soufre d'ordinaire observée au-delà de $95,5^\circ\text{C}$ ^{22,23} ou lors du refroidissement de soufre alpha fondu²⁴ a également été utilisée en tant que matériau actif initial par imprégnation de nanotubes de carbone et confinement dans la nanoporosité²⁵.

En ce qui concerne le principe de fonctionnement des batteries Li/S, il repose sur la réaction du soufre élémentaire avec le lithium pour former le sulfure de lithium, Li_2S , selon la réaction globale suivante :



L'échange de 16 électrons par molécule de S_8 confère à la technologie Li/S sa haute capacité de $1672 \text{ mAh.g}_{\text{soufre}}^{-1}$, pour une tension moyenne de 2,1 V (Figure I-6). Le mécanisme de décharge/charge des batteries Li/S est complexe, puisqu'il ne repose pas sur une « simple » insertion/désinsertion d'ions Li^+ au sein des électrodes.

La source de lithium étant initialement contenue dans l'électrode négative (Li^0), la batterie est assemblée à l'état chargé et le processus électrochimique débute par une décharge : le soufre se réduit à l'électrode positive avec l'ouverture du cycle S_8 pour former des polysulfures de lithium Li_2S_x ($2 \leq x \leq 8$), solubles dans l'électrolyte, tandis que le lithium métallique s'oxyde à l'électrode négative pour former des ions Li^+ . Au niveau du profil de décharge, trois zones distinctes sont visibles (Figure I-6)^{20,21,26-34} :

- **Zone I** : premier pseudo-plateau à environ 2,4 V vs Li^+/Li durant lequel la réduction du soufre S_8 en polysulfures solubles dits à « chaînes longues » (Li_2S_x avec $6 < x < 8$) a lieu.
- **Zone II** : zone de potentiel intermédiaire qui traduit généralement la formation de polysulfures à chaînes moyennes : Li_2S_4 .
- **Zone III** : second pseudo-plateau à environ 2,1 V vs Li^+/Li qui traduit la réduction des polysulfures à chaînes moyennes en polysulfures à chaînes courtes (Li_2S_x , $1 \leq x \leq 4$)

avec formation de Li_2S qui précipite à l'électrode positive, et ce dès le début du second plateau¹⁸.

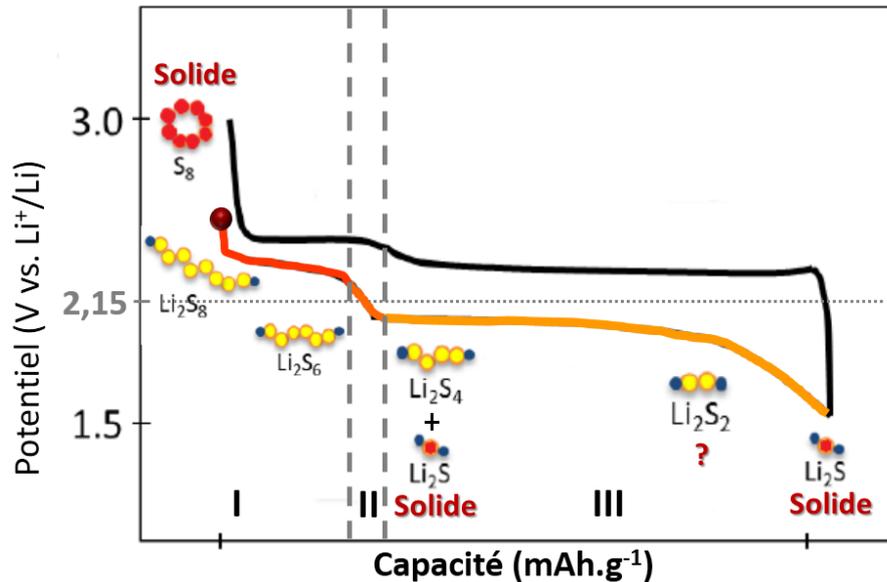


Figure I-6. Courbe de décharge classique d'une cellule Li/S faisant apparaître trois zones distinctes ainsi que les espèces formées lors de la décharge.

Comme cela est montré en Figure I-6, la particularité et la complexité du mécanisme de charge/décharge de l'accumulateur Li/S réside en l'existence de différentes espèces intermédiaires, les polysulfures de lithium, produites durant le cyclage qui sont solubles dans l'électrolyte. La solubilité, la mobilité et la réactivité des polysulfures sont fortement corrélées à leur longueur de chaîne soufrée³⁵⁻³⁷. Ainsi plus la chaîne soufrée des polysulfures est longue et plus ils sont solubles dans l'électrolyte, en particulier le produit de fin de décharge (Li_2S , chaîne la plus courte) est insoluble dans l'électrolyte. L'électrode positive d'une batterie Li/S subit ainsi de profonds changements morphologiques au cours du cyclage puisque les espèces soufrées passent successivement de l'état solide (S_8) à l'état soluble (Li_2S_x , $2 < x \leq 8$) puis de nouveau solide (Li_2S), tandis que de nombreux équilibres de dismutation/antidismutations peuvent avoir lieu³⁸.

I.2.2. Principales limitations de la technologie Lithium/Soufre

Chaque compartiment de la batterie apportant son lot de difficultés, il convient de distinguer les limitations de la technologie Li/S apportées par l'électrolyte, l'électrode positive et l'électrode négative.

I.2.2.1. L'électrolyte

La solubilisation des polysulfures de lithium dans l'électrolyte est nécessaire mais contraignante à la fois puisqu'elle entraîne une perte irréversible et rapide de la capacité, une faible efficacité coulombique³⁹⁻⁴³ et une autodécharge importante^{10,44-47}.

Les **polysulfures solubles** dans l'électrolyte entraînent également une augmentation de sa viscosité⁴⁴, donc une diminution de conductivité ionique et une augmentation de la résistance interne de la cellule.

Aussi, ces polysulfures dissous peuvent migrer dans l'électrolyte et corroder l'électrode de lithium métal^{45,46}. Selon Aurbach *et al.*, cette corrosion induit la faible tenue en cyclage de ces accumulateurs¹².

Une dernière conséquence de la solubilité des polysulfures est la mise en place d'un **phénomène dit de « navette rédox »** au cours de la recharge, décrit pour la première fois en 2004 par Mikhaylik *et al.*⁴⁶ et dont le schéma de principe est illustré en Figure I-7. Au niveau de l'électrode positive en charge, les polysulfures à chaînes courtes s'oxydent pour donner des polysulfures aux chaînes de plus en plus longues. La concentration en polysulfures ayant des chaînes longues augmente à l'interface électrode positive/électrolyte et engendre un gradient de concentration favorisant la diffusion de ces polysulfures vers l'électrode négative de lithium métal. Les polysulfures se réduisent alors au niveau de l'électrode négative, pour former des polysulfures ayant des chaînes plus courtes qui diffusent de nouveau vers l'électrode positive, du fait du gradient de concentration, où ils sont ré-oxydés, et ainsi de suite.

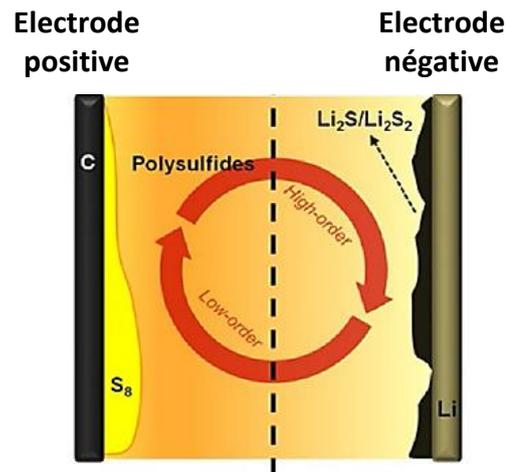


Figure I-7. Schéma illustrant la navette rédox mise en place au sein d'une batterie Li/S au cours de la charge¹¹.

L'impact de cette navette rédox dépend de plusieurs facteurs qui fixent la mobilité des ions dans l'électrolyte tels que la viscosité de l'électrolyte, le régime de cyclage ou encore la température de cyclage. Le potentiel de la cellule est alors fixé par ce mécanisme navette à environ 2,45 V vs. Li⁺/Li. Ce phénomène est problématique puisqu'il dégrade l'efficacité coulombique du système. En particulier, si la mobilité des espèces est favorisée (température élevée, viscosité de l'électrolyte faible, faible régime de cyclage...), la navette peut entraîner une charge quasi-infinie. Un dépôt de Li₂S sur l'électrode négative peut aussi résulter de ce mécanisme navette entraînant une diminution de la capacité et de la durée de vie de la batterie^{43,47}.

I.2.2.2. L'électrode positive

Le soufre élémentaire présente une **très faible conductivité électronique** ($\sigma = 5.10^{-30} \text{ S.cm}^{-1}$), tandis qu'il est également mauvais conducteur ionique⁴⁸. Le soufre est également **soluble** dans la plupart des solvants organiques utilisés pour les électrolytes (glymes)⁴⁹ ce qui conduit à une autodécharge du système non négligeable s'il est stocké à l'état chargé^{11,50,51}.

Les différents états (soluble/solide) de la matière active soufrée entraînent de profonds **changements morphologiques** de l'électrode positive (Figure I-8). En cours de cyclage, certaines zones de l'électrode peuvent se déconnecter du collecteur conduisant à une perte de surface active et une moins bonne percolation électronique. Ces changements de morphologie sont responsables d'une perte de capacité importante dès le premier cycle⁵².

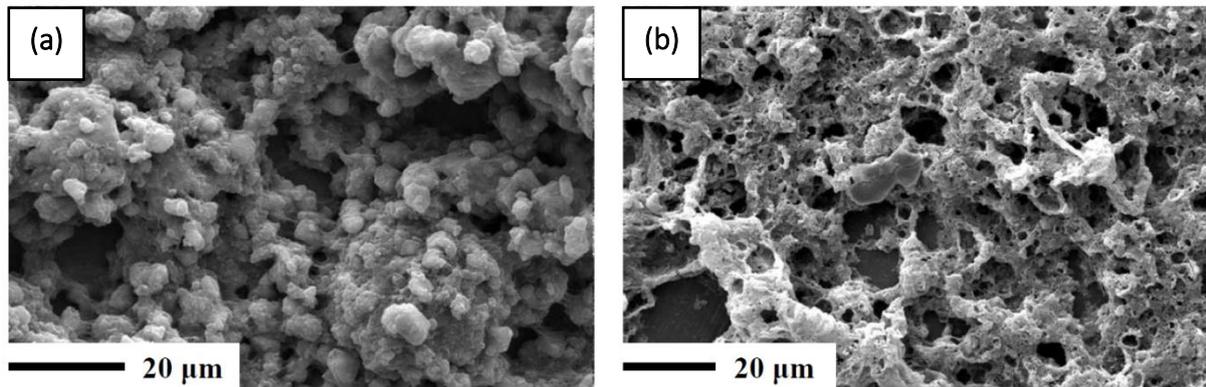


Figure I-8. Images MEB d'une électrode positive de soufre avant cyclage (a) et après cyclage (b)⁵².

En raison de la différence de densités entre les composés de début (α -S₈, 2,07 g.cm⁻³) et de fin de décharge (Li₂S, 1,66 g.cm⁻³), l'électrode positive est également soumise à une **expansion volumique** de près de 80 % en décharge, ce qui peut provoquer la pulvérisation partielle ou totale de sa structure^{48,53,54}.

Enfin, une dernière limitation provient de la nature isolante du composé de fin de décharge Li₂S⁵⁵ qui se dépose à la surface de l'électrode positive^{56,57}. Etant isolant électronique, il vient progressivement boucher la porosité de l'électrode, passiver la surface active, augmenter la résistance interne de la cellule et bloquer les réactions électrochimiques, entraînant la fin prématurée de la décharge et une perte de matière active^{42,43,58,59}. La capacité récupérée en décharge est donc plus faible qu'attendue et peut également chuter à cause de l'accumulation irréversible de Li₂S sur l'électrode positive au fil des cycles.

I.2.2.3. L'électrode négative

L'utilisation du lithium métal en tant que matériau d'électrode négative est limitée par **sa forte réactivité à l'air, à l'eau et à divers produits organiques**. En contact avec ces différents éléments, la surface du lithium se passive. En particulier, en contact avec un électrolyte organique, une couche de passivation appelée « Solid Electrolyte Interphase » (SEI, pour « Interphase Solide-Electrolyte » en français) se forme à l'interface entre le lithium métal et l'électrolyte⁶⁰. Cette couche chimiquement stable, formée de produits de dégradation des solvants d'électrolyte, du sel de lithium utilisé ou encore des impuretés en présence, est

conductrice ionique, mais isolante électronique. La SEI inhibe la réactivité entre le lithium métal et l'électrolyte mais conduit à une augmentation, plus ou moins importante, selon sa nature et son épaisseur, de la résistance interne de la cellule ou encore à une surconsommation de lithium (formation d'une mousse de lithium^{15,21}). La **durée de vie** de la batterie en est fortement impactée si sa croissance n'est pas maîtrisée⁶¹.

Enfin au cours de la charge, la **formation de dendrites** de lithium conduit à l'apparition de court-circuits internes, si celles-ci viennent à transpercer le séparateur^{62,63}. En effet, le lithium métal ne se dépose pas uniformément à la surface de l'électrode mais sous forme d'électrodépôts hétérogènes appelées dendrites⁶². Cependant, d'après certains auteurs⁶⁴, il est à noter que les polysulfures des batteries Li/S ont la particularité de réagir avec le lithium, et donc avec les dendrites, limitant ainsi leur formation. Toutefois, les fortes densités de courant liées à l'utilisation de soufre favorisent la croissance des dendrites et en font un des verrous majeurs de la technologie Li/S.

Le paragraphe suivant résume les principales avancées et stratégies d'amélioration du système proposées dans la littérature.

I.2.3. Stratégies d'amélioration de la technologie Li/S

I.2.3.1. L'électrolyte

Le choix de la nature de l'électrolyte est crucial pour la technologie Li/S puisqu'une partie du mécanisme se déroule à l'état soluble. La solubilisation de la matière active est donc indispensable au fonctionnement du système^{65,66}. Il s'avère cependant que ces polysulfures de lithium sont très réactifs, en particulier de par la présence de radicaux de type $S_3^{\cdot-}$ ⁶⁷⁻⁷⁰. De ce fait, l'utilisation des carbonates (éthylène carbonate, propylène carbonate, diméthyle carbonate...), solvants classiques des électrolytes de batteries Li-ion⁷¹, n'est pas possible^{56,72}. De plus, la réactivité des polysulfures vis-à-vis du lithium métal impacte fortement les performances de ces systèmes⁷³. De nombreuses études *operando* démontrent l'influence non négligeable du/des solvant(s) d'électrolyte sur le comportement des polysulfures et donc sur le mécanisme de fonctionnement^{30,74,75}.

Ainsi, le choix s'est tourné vers des électrolytes à base de solvants de type éther dont les propriétés (nombre donneur, constante diélectrique, viscosité) favorisent la dissociation, la solvation et la mobilité des polysulfures tout en permettant une passivation du lithium métal. La majeure partie des compositions d'électrolyte retenues consiste en un mélange de plusieurs solvants, les plus classiques restant le mélange équivolumique de 1,3 dioxolane (DOL ou DIOX) et du tétraéthylène glycol diméthyle éther (TEGDME)^{29,57} ou de 1,3 dioxolane et diméthoxyéthane (DME)^{70,76-79}. De manière générale, la famille des solvants de type éther a beaucoup été étudiée comme base des électrolytes pour systèmes Li/S, autres que les solvants susmentionnés, citons par exemple le polyéthylène glycol diméthyle éther (PEGDME) ou le diéthylène glycol diméthyle éther (DEGDME)^{56,69,80}. D'autres solvants comme le sulfolane^{81,82}, le tétrahydrofurane (THF)^{78,83,84}, ou la diméthyleformamide (DMF)^{70,78,85} ont été envisagés avec des succès cependant modérés. D'autres solutions ont également été proposées, principalement afin de contrôler la diffusion des polysulfures dans la cellule, comme les électrolytes polymères⁸⁶, les liquides ioniques⁸⁷, les électrolytes solides de type Li₂S-P₂S₅^{88,89} ou encore les électrolytes liquides concentrés en sel de lithium^{16,90}.

Côté sels de lithium, le sel le plus couramment utilisé reste le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI) en raison de sa bonne conductivité ionique, sa stabilité chimique et thermique et sa tenue en potentiel sur la gamme utilisée (1,5 – 3,6 V vs Li⁺/Li) permettant de prévenir la corrosion du collecteur aluminium^{56,80}. Plus ponctuellement, quelques études rapportent l'utilisation de perchlorate de lithium, LiClO₄^{30,91}, ou de trifluorométhyle-4,5-dicyanoimidazole de lithium (LiTDI)⁹².

Enfin, de nombreux additifs d'électrolyte ont été envisagés, citons le pentasulfure de diphosphore (P₂S₅) sensé ralentir la précipitation de Li₂S en fin de décharge et donc prévenir la passivation de l'électrode positive^{93,94}, l'iodure de lithium (LiI) qui permettrait quant à lui d'activer Li₂S⁹⁵, ou encore le désormais très utilisé nitrate de lithium (LiNO₃), utilisé abondamment pour stabiliser la surface du lithium métal et empêcher la navette rédox^{57,96,97}.

1.2.3.2. L'électrode positive

La majeure partie du travail concernant les batteries Li/S concernent le développement de l'électrode positive afin de contrôler la diffusion des polysulfures, pallier la faible conduction électronique du soufre et du Li₂S ou encore limiter l'autodécharge. Aussi, de très nombreux

articles décrivent le confinement de la matière active dans des structures poreuses carbonées comme étant la solution la plus prometteuse pour remédier simultanément à la mauvaise conduction électronique et à la diffusion des polysulfures en solution⁹⁹⁻¹⁰⁴. Plus marginalement, quelques équipes envisagent l'étude de l'influence du liant polymère ou encore celle du collecteur de courant¹⁰³⁻¹⁰⁵.

Les premiers composites carbone/soufre ont été proposés en 2003 par Wang *et al.*¹⁰⁶ avec une structure microporeuse, suivis par l'équipe de Nazar en 2009 avec le CMK-3, carbone mésoporeux imprégné de soufre¹⁰⁰. Cette stratégie a l'avantage d'utiliser une structure carbonée simple, et continue ainsi d'être largement étudiée. Elle permet de fournir une percolation électronique optimisée avec un contact intime entre le carbone et la matière active soufrée, tout en jouant sur les propriétés d'adsorption des polysulfures par le carbone pour limiter leur diffusion dans l'électrolyte. De nombreux carbones poreux et hiérarchiquement ordonnés (HOPC) ont été envisagés, comme les carbones microporeux (taille de pores < 2 nm¹⁰⁷⁻¹⁰⁹), mésoporeux (2 < taille de pores < 50 nm), les plus utilisés^{85,100,110-114}, ou une combinaison de deux voire trois ou quatre tailles de pores afin de tirer l'avantage de chacune (confinement de la matière active, barrière aux polysulfures, percolation électronique et ionique, capacité...) ¹¹⁵⁻¹¹⁷. D'autres structures, plus complexes, ont également été envisagées, comme des structures creuses à base de nanotubes de carbone (CNT)^{111,118-120}, de nanofils de carbone^{48,121,122}, de nanosphères¹²³, de nanotubes dans des nanosphères de carbone¹¹¹ ou encore de structure en jaune d'œufs (*yolk-shell* en anglais) permettant d'accommoder l'expansion volumique en décharge tout en conservant une bonne réversibilité, et ce même à haut régime de cyclage^{53,124}. Cependant, même si ces structures bénéficient des propriétés d'adsorption des polysulfures par le carbone avec une augmentation significative de la surface développée, leur complexité toujours plus grande démontre qu'il paraît peu envisageable de les développer à grande échelle pour une éventuelle industrialisation.

L'utilisation de graphène s'est également largement répandue du fait de sa forte adsorption des polysulfures^{48,110,123,125-128}. Bien que le graphène soit très coûteux, l'ingéniosité des chercheurs ne semble avoir aucune limite puisque des structures 3D, de plus en plus complexes et peu réalistes industriellement parlant, sont imaginées : nid de fourmis¹²⁹, nanocages, nanocubes ou éponge de carbone¹³⁰⁻¹³³, carbone aux mésopores cylindriques et gyroïdaux¹³⁴ ou bien mousses de sphères creuses dans des sphères creuses¹³⁵.

Mis à part le carbone, d'autres matériaux présentant de meilleures propriétés d'adsorption des polysulfures ont été envisagés comme structures hôtes du soufre, matériaux ayant fait l'objet d'une étude par Cuisinier *et al.*⁵⁰ : citons par exemple les réseaux métallo-organiques (MOF)¹³⁶ ou encore le TiO₂^{129,130}. D'autres stratégies consistent en l'incorporation d'additifs dans l'électrode positive comme le SiO₂²⁰ ou les bleus de Prusse¹⁴⁰ ; ou le dopage de carbones poreux (CNT, graphène...) ¹⁴¹⁻¹⁴³.

Plus en marge, la nature du liant polymère a été une des pistes d'amélioration de l'électrode positive. Lacey *et al.*¹⁴⁴ montre par exemple l'effet de rétention des polysulfures du polyvinylpyrrolidone (PVP) en mélange avec le poly(oxyde d'éthylène) (PEO), grâce aux interactions des groupements de surface N - C = O de la PVP avec les polysulfures.

Un autre paramètre clé lié à l'élaboration de l'électrode positive consiste en l'utilisation de collecteur de courant carboné. Ces derniers promettent une amélioration des performances grâce à une structure 3D, offrant à la fois une surface développée plus grande qu'un feuillard d'aluminium (électrodépôt de Li₂S en fin de décharge plus important, réseau percolant amélioré) mais également un réservoir d'électrolyte plus grand et donc une grande surface de contact électrolyte/matière active ; citons par exemple les feutres de fibres de carbone non tissées (NwC pour « Non Woven Carbon »)¹⁰⁵, les tapis de nanotubes de carbone non alignés¹¹⁸ ou alignés¹⁴⁵ ou encore les carbones possédant un réseau 3D de pores^{115,117}.

1.2.3.3. L'électrode négative

Comme discuté au paragraphe 1.2.2.3, le principal obstacle relatif à l'électrode négative est l'utilisation de lithium métallique engendrant des problèmes de sécurité dus à la formation de dendrites en cyclage mais également des problèmes de cyclabilité dus à sa réaction avec les polysulfures et à la formation de mousse de lithium en charge²¹.

De nombreux travaux de recherche se penchent sur le ralentissement voire la suppression des phénomènes de germination et croissance des dendrites de lithium en proposant par exemple l'utilisation d'électrolytes polymères^{146,147}, d'électrolytes solides^{88,89}, d'électrolytes de type « solvant-in-salts »¹³ ou encore des dépôts inorganiques sur la surface du lithium comme des demi nanosphères creuses de carbone reliées entre elles⁶¹. Une des solutions les plus employées est l'ajout dans l'électrolyte de LiNO₃, notamment pour protéger le lithium en formant une SEI

peu résistive et stable, et ainsi empêcher la navette rédox^{11,96,97}. Quelques équipes utilisent des membranes insérées au niveau du séparateur limitant la diffusion des polysulfures, , comme une membrane tricouche graphène/polypropylène/ Al_2O_3 ¹⁴⁸ ou un film de nanotubes de polypyrrole¹⁴⁹. Récemment, Chen *et al.*¹⁰ ont démontré l'efficacité d'une couche de protection de polymère hybride (organique/inorganique) d'alkoxyde d'aluminium (alucone).

Toutes ces solutions ont cependant des résultats mitigés notamment du fait des changements volumiques de l'électrode de lithium en cyclage²¹. Au prix d'une capacité plus faible, une solution alternative consiste à supprimer l'utilisation de lithium métal en ajoutant la source de lithium par d'autres moyens comme : la préolithiation *in-situ* d'une électrode négative de graphite ou silicium¹⁵⁰⁻¹⁵² ou l'utilisation d'une électrode positive déjà lithiée grâce à l'emploi du sulfure de lithium, Li_2S .

I.2.3.4. Systèmes Li-ion/soufre

L'homologue lithié du soufre, Li_2S , permet de s'affranchir de l'utilisation de lithium métal à l'électrode négative en le remplaçant par des matériaux plus sûrs comme l'étain (Sn)⁸⁶, le silicium (Si)^{153,154} ou des carbones durs (HC)¹⁵⁵. Le lithium n'étant alors présent dans la batterie que sous sa forme cationique Li^+ , ce type de système est appelé batterie Li-ion/Soufre.

En 2010, Yang *et al.* sont dans les premiers à envisager un système complet Li_2S /Silicium de densité d'énergie massique allant jusqu'à 1550 Wh/kg en théorie (en se basant sur les matériaux actifs d'électrodes). En comparaison, cette densité d'énergie théorique est quatre fois plus élevée que celle d'une cellule à base des matériaux d'électrodes LiCoO_2 et graphite (~410 Wh/kg). L'électrode positive est un composite de Li_2S nanométrique@carbone mésoporeux de type CMK-3, de Super P[®] et de liant polymère PVdF en proportion 80/10/10 %m, l'électrode négative est constituée de nanofils de silicium, dans un électrolyte 1M (1 mol.L^{-1}) en LiTFSI dans un mélange équivolumique de DOL/DME (Figure I-9). Les performances électrochimiques sont très intéressantes avec une capacité d'environ 300 mAh/ $\text{g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ après 10 cycles à C/3.

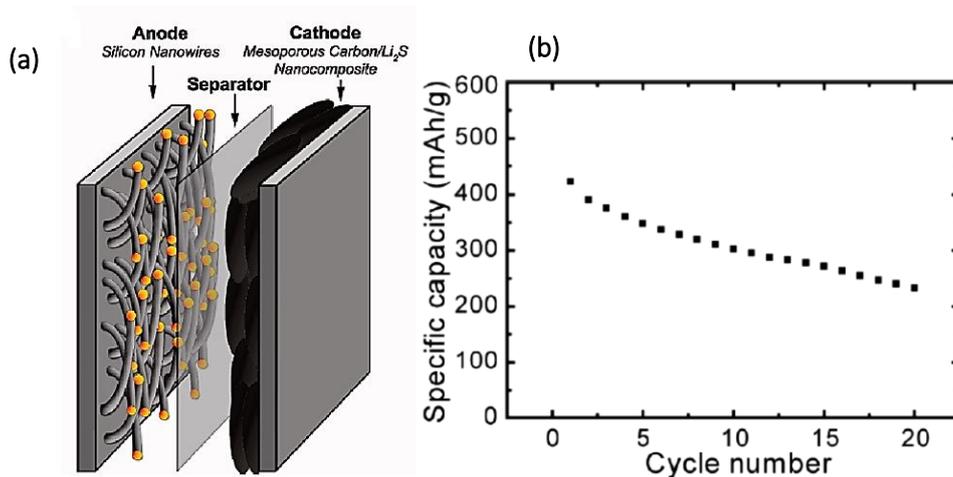


Figure I-9. Schéma du système $\text{Li}_2\text{S}/\text{Silicium}$ proposé par Yang *et al.* en 2010¹⁵⁴ (a) et évolution de la capacité en cyclage à C/3 (b).

En comparaison du nombre de publications concernant le système Lithium métal/Soufre, le système Li-ion/Soufre est beaucoup moins étudié. Rapportons cependant les travaux de Hassoun *et al.*¹⁵⁶ en 2011 sur un système Sn-Carbone/ Li_2S avec un électrolyte polymère à base de PEO permettant de fournir jusqu'à 400 mAh/g $_{\text{Li}_2\text{S}}$ après 80 cycles à C/5 puis en 2012 par la même équipe un système Si/S avec une électrode négative de silicium pré lithiée *ex-situ* délivrant environ 600 mAh/g $_s$ après 100 cycles à 1 A.g $^{-1}$ ¹⁵³. La même année, en 2012, Elazari *et al.* rapportent,¹⁵⁷ de manière similaire, la conception d'une cellule Si/S avec un silicium amorphe pré lithié et délivrant jusqu'à 380 mAh/g $_s$ après 60 cycles. La pré lithiation connaît un bon succès puisque Hagen *et al.*¹⁵⁸ rapportent quant à eux, en 2014, l'utilisation d'une électrode négative en silicium pré lithiée face à une électrode de soufre avec une capacité stable de 300 mAh/g $_s$ pendant 50 cycles. Plus récemment, le groupe de Ozkan *et al.*¹⁵¹ utilisent un montage permettant de lithier le soufre *in-situ*, *i.e.* sans nécessité de démonter la cellule après la lithiation (incorporation d'une pastille de lithium métal sur l'électrode négative en silicium permettant de lithier le soufre en première charge). Face à une électrode de soufre, ils rapportent une très bonne densité d'énergie de 350 Wh/kg après 250 cycles à C/10 (calcul basé sur la masse totale des électrodes).

L'utilisation et l'étude du Li_2S en tant que matériau d'électrode positive reste malgré tout assez marginale bien qu'intéressante et ouverte à de nombreuses innovations. C'est pourquoi, l'étude de ce matériau représente le sujet principal des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit et une présentation plus détaillée en est donnée dans les paragraphes suivants.

I.3. Le sulfure de lithium, Li_2S , comme matériau actif d'électrode positive pour batteries Li-ion/Soufre

I.3.1. Propriétés physico-chimiques et cristallographiques du Li_2S

Le sulfure de lithium est un composé alcalin de couleur blanche qui cristallise dans une maille cubique face centrée de type antifluorite (anti- CaF_2) (Figure I-10) et de groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ^{159,160}. Le Li_2S est un matériau transparent du fait de sa large bande interdite¹⁶⁰. Sa température de décomposition élevée (938 °C) en fait un matériau de choix dans des domaines divers et variés comme les batteries tout solide, les piles à combustible ou encore les détecteurs de gaz tout solides^{160,161}. Aussi, une des propriétés intéressantes de Li_2S est due à une transition de phase vers 577 °C qui le transforme en matériau à conduction superionique^{162,163}. D'ailleurs, à température ambiante, Li_2S est assez mauvais conducteur ionique, $\sigma = 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$ ¹⁶⁴.

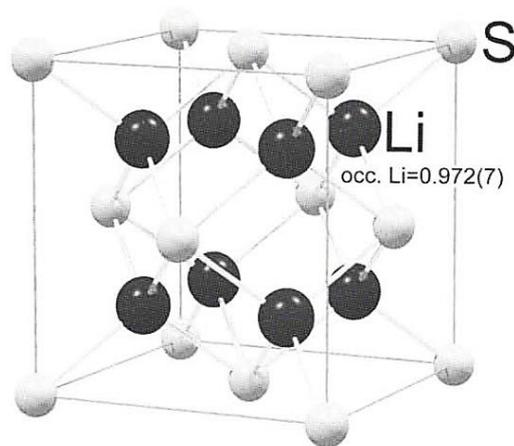


Figure I-10. Structure cristallographique de la maille cubique de Li_2S ¹⁵⁹.

De masse molaire plus grande que le soufre, la capacité théorique du matériau Li_2S est de 1166 mAh/g_{Li₂S}, surpassant de plusieurs fois celle délivrée par les matériaux de transition utilisés classiquement dans les batteries Li-ion¹⁶⁵. Non seulement Li_2S permet de s'affranchir des problèmes liés à l'utilisation de lithium métal (dendrites, réactivité vis-à-vis des polysulfures),

mais la cellule est également assemblée à l'état déchargé contrairement aux batteries à base de soufre élémentaire, supprimant de ce fait le problème d'autodécharge et de sécurité lors de la fabrication⁵⁵. En dehors de la 1^{ère} charge, le mécanisme de fonctionnement de la batterie à base de Li_2S reste similaire à celui d'une batterie Li/S ^{166,167}.

Du fait de sa large bande interdite, la conductivité électronique du Li_2S est très faible ($\sigma = 10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$)¹⁶⁸ et Yang *et al.* estiment sa résistance électronique à $10^{14} \Omega.\text{cm}$ ¹⁶⁹ rendant le matériau difficile à activer notamment en 1^{ère} charge^{166,170,171}. Cela implique la nécessité d'utiliser une quantité non négligeable d'additif carboné (souvent supérieure à 20 %) et de le mélanger intimement avec le Li_2S pour obtenir un réseau percolant électronique suffisamment performant. Le Li_2S est également très peu soluble dans la majeure partie des solvants organiques. A cela s'ajoute sa forte réactivité avec l'humidité de l'air¹⁷², entraînant la formation de LiOH et du gaz toxique H_2S ^{167,173} à l'odeur caractéristique « d'œufs pourris »¹⁷⁴. Cette réactivité avec l'air contraint l'utilisation de Li_2S sous atmosphère contrôlée (boîte à gants). Malgré ces inconvénients, il suscite de plus en plus d'intérêt et la littérature offre de nombreux exemples d'utilisation de Li_2S à l'électrode positive ainsi que de stratégies d'amélioration pour contrer les limitations du matériau.

I.3.2. Problématique de la 1^{ère} charge d'électrodes positives à base de Li_2S

Une électrode positive classique de batterie Li-ion/Soufre est composée de Li_2S comme matériau actif, de noir de carbone et d'un liant polymère. Le grammage des électrodes est assez variable entre les différentes études. Lorsqu'il est précisé, des valeurs comprises entre 0,5 et 4 $\text{mg}_{\text{Li}_2\text{S}}.\text{cm}^{-2}$ sont relevées¹⁷⁵. Comme cela a déjà été mentionné précédemment, le mécanisme de première charge du Li_2S est particulier, et est illustré en Figure I-11 (a) où le profil électrochimique « attendu », *i.e.* basé sur le profil obtenu en charge du système Li/S_8 , est comparé à celui obtenu expérimentalement pour une électrode formulée à base de Li_2S et cyclée face au lithium métal. Le profil « attendu » montre un premier pseudo-plateau à environ ~2,3 V vs Li^+/Li correspondant à l'oxydation du Li_2S en polysulfures à chaînes courtes et l'oxydation de ces polysulfures à chaînes courtes en chaînes longues, suivi d'un deuxième pseudo-plateau à ~2,45 V vs Li^+/Li attribué à la formation de soufre S_8 ¹⁷⁶. Le profil obtenu expérimentalement,

lors de la première charge d'une électrode réalisée à partir de Li_2S commercial, est clairement différent puisqu'une polarisation beaucoup plus importante ($E > 3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) notamment au tout début de la charge est visible.

La Figure I-11 (b) montre l'absence de reproductibilité entre les profils de charge, y compris pour une même électrode cyclée dans des conditions équivalentes. Dans tous les cas, un pic de polarisation est observé au début de la 1^{ère} charge, le potentiel évolue ensuite différemment d'un test à l'autre, parfois caractérisé par un plateau à 2,5 V vs Li^+/Li , une forte polarisation tout au long de la charge ($E > 3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$), ou encore par un comportement intermédiaire. Ce phénomène déjà observé par Waluś *et al.*¹⁶⁷ n'impacte visiblement pas les performances puisque la capacité récupérée en 1^{ère} charge reste sensiblement la même (Figure I-11 (b)). Waluś *et al.*¹⁶⁷ ont également montré que la capacité de 1^{ère} décharge est proportionnelle à la capacité de 1^{ère} charge : la quantité de coulombs associée à la 1^{ère} charge est donc utile. En revanche, un tel mécanisme d'activation en 1^{ère} charge soulève les questions de l'utilisation totale de Li_2S , de la compréhension des mécanismes en jeu ou encore de la dégradation possible de l'électrolyte à des potentiels si élevés comme le suggèrent Aurbach *et al.*¹⁷⁷. En effet, la polarisation importante implique de fixer une borne de tension élevée ($\geq 3,6 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$), souvent à la limite de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte¹⁷⁷.

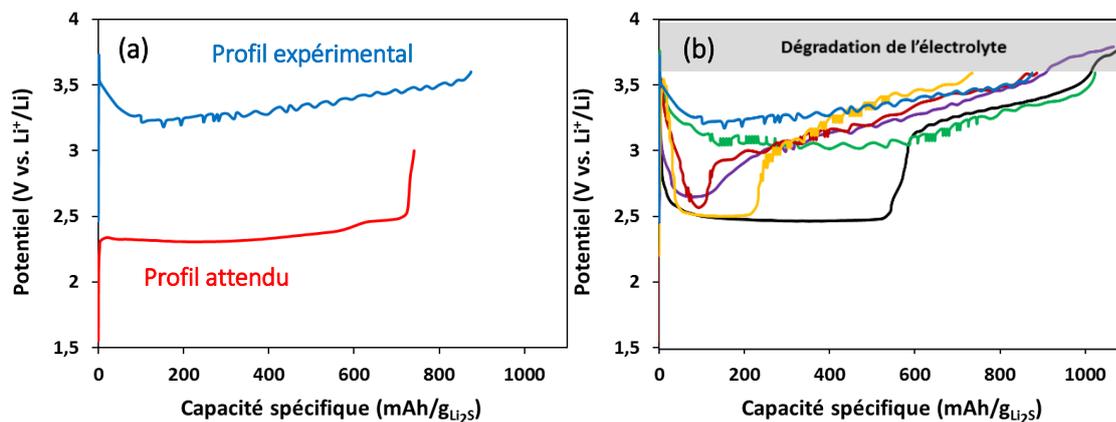


Figure I-11. Comparaison du profil électrochimique attendu en 1^{ère} charge (en rouge) avec le profil électrochimique expérimental (en bleu) d'une électrode à base de Li_2S cyclée face au Li^0 à C/20 (a). Exemples de différents profils de premières charges d'électrodes $\text{Li}_2\text{S}/\text{Super C65@PVdF} = 70/20/10 \text{ \%m}$ cyclées face au Li^0 à C/20, avec la fenêtre de dégradation de l'électrolyte (b). Le grammage des électrodes varie entre 1,55 et 2,32 $\text{mg}_{\text{Li}_2\text{S}}.\text{cm}^{-2}$.

Cette polarisation de début de charge a été de nombreuses fois observées dans la littérature, et cela peu importe le type de montage réalisé, de liant polymère utilisé et la nature de l'additif carboné^{95,154,167,177,178}. Yang *et al.*¹⁶⁶ ont été les premiers à décrire ce phénomène et à proposer un mécanisme pour l'activation de Li_2S en 1^{ère} charge. Ils attribuent l'origine de la barrière d'activation de début de charge à la cinétique très lente du transfert de charge, du fait des très faibles conduction électronique et ionique du matériau, entraînant une oxydation difficile du Li_2S en polysulfures (étape (1) sur la Figure I-12). Le transfert de charge lent favoriserait le passage par une phase pauvre en lithium de type solution solide Li_{2-x}S sous la forme d'une coquille autour de la particule de Li_2S (étape (2)). Une fois la barrière d'activation franchie, la concentration en polysulfures autour de la particule est suffisante pour améliorer la cinétique globale du transfert de charge à l'interface Li_2S /polysulfures, le potentiel redescend à une valeur proche de la valeur thermodynamique (étape (3)). Enfin, à la fin de la charge, selon Yang *et al.*, le soufre n'est pas détecté par DRX *operando*, seuls les polysulfures sont présents, le transfert de charge s'opère donc en voie liquide et est donc rapide (étape (4)).

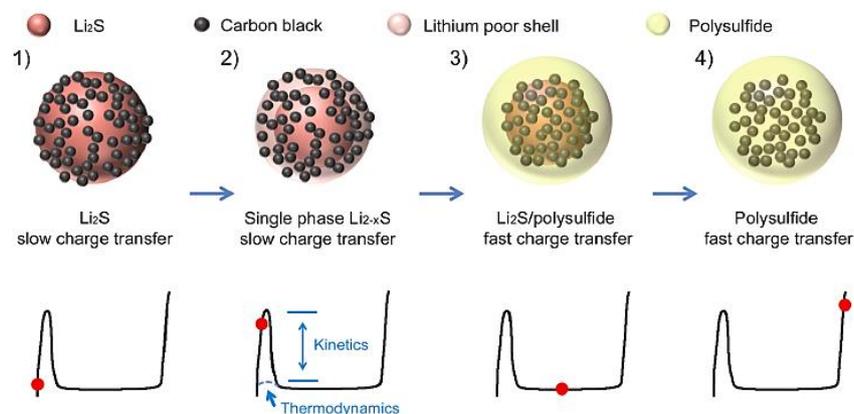


Figure I-12. Mécanisme d'activation du Li_2S au cours de la 1^{ère} charge proposé par Yang *et al.*¹⁶⁶.

Les mesures GITT (Galvanostatique Intermittent Titration Technique) réalisées par Walus *et al.*¹⁶⁷ rapportées en Figure I-13, ont permis de suivre la polarisation de l'électrode de Li_2S (différence entre le potentiel sous courant et le potentiel à l'équilibre à $I = 0$) au cours du 1^{er} cycle et de la 2nde charge. Ces résultats semblent montrer que l'électrode est très polarisée au cours de la 1^{ère} charge, en particulier la barrière d'activation due à l'oxydation difficile de Li_2S est clairement visible (étape 1). Lors de la 1^{ère} charge, le potentiel d'équilibre est à $\sim 2,4 - 2,5$ V vs Li^+/Li), ce qui correspond, selon Walus *et al.*, à un processus électrochimique faisant

intervenir les polysulfures à chaînes longues alors que lors de la seconde charge, le potentiel est plus bas, à $\sim 2,1 - 2,3$ V vs Li^+/Li , très proche de celui obtenu sous courant et cohérent avec celui observé classiquement pour une cellule Li/S.

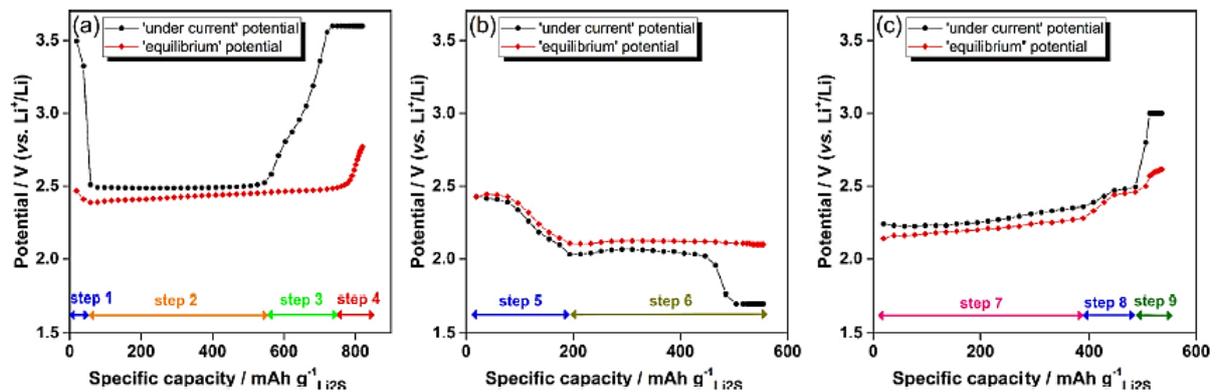


Figure I-13. Résultats GITT (Galvanostatique Intermittent Titration Technique) d'une cellule $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$ obtenus au cours de la 1^{ère} charge (a), la 1^{ère} décharge (b) et la 2^{ème} charge (c). Le régime de cyclage est fixé à $C/20$ avec un courant appliqué pendant 20 min puis un temps de relaxation de 30 min avant la mesure du potentiel en circuit ouvert (OCV)¹⁶⁷.

Deux processus impliquant Li_2S et les polysulfures à chaînes longues sont en compétition au cours des étapes de 1 à 3 de la première charge : l'oxydation de Li_2S est thermodynamiquement favorable par rapport à l'oxydation des Li_2S_n ($4 \leq n \leq 8$), mais le transfert de charge associé à l'oxydation de Li_2S est beaucoup plus lent que celui associé à l'oxydation des Li_2S_n . Cela donne lieu, selon Walus *et al.*^{167,179}, à un mécanisme de 1^{ère} charge complexe en quatre étapes (Figure I-14) :

- 1) Barrière d'activation en potentiel : activation de Li_2S et formation de polysulfures à chaînes longues et moyennes (Li_2S_6 , Li_2S_4 , $\text{S}_3^{\cdot-}$).
- 2) Potentiel stabilisé à une faible valeur d'environ 2,5 V vs Li^+/Li : Compétition entre l'oxydation des polysulfures précédemment formés en polysulfures à chaînes longues (Li_2S_8) et l'oxydation de Li_2S en Li_2S_4 .
- 3) Augmentation progressive du potentiel : oxydation des polysulfures précédemment formés en polysulfures à chaînes longues (Li_2S_8) + oxydation de Li_2S qui limite la réaction globale.
- 4) Formation du $\beta\text{-S}_8$ en fin de charge.

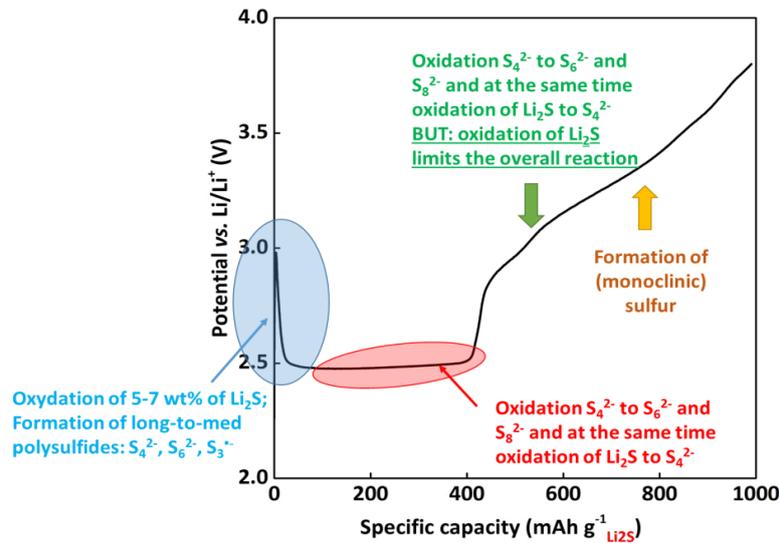


Figure I-14. Résumé schématique du mécanisme d’activation de Li_2S au cours de la 1^{ère} charge proposé par Waluś *et al.* d’après les résultats en GITT et par caractérisation *ex-situ* et *operando* d’une cellule $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$ ¹⁷⁹.

Comme cela a déjà été évoqué, cette oxydation difficile de Li_2S est intimement corrélée à sa faible conductivité électronique ainsi qu’à sa faible solubilité. Elle est également probablement due au fait que la poudre de Li_2S commercial, généralement utilisée telle quelle, présente des particules micrométriques (taille moyenne entre 10 et 20 μm ¹⁶⁷) ce qui ne favorise pas le transport de charge. Les différences observées entre les profils de la 1^{ère} charge et de la 2^{ème} charge, alors que le matériau Li_2S est formé à l’échelle nanométrique par réduction électrochimique du soufre en fin de 1^{ère} décharge¹⁷⁶, semblent donc liées à la taille des particules de Li_2S . C’est pourquoi un des principaux objectifs de ces travaux de thèse a consisté en l’étude de l’effet de cette taille des particules sur le mécanisme de première charge d’une électrode à base de Li_2S .

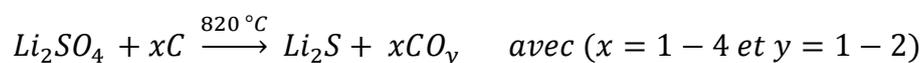
I.3.3. Stratégies envisagées pour optimiser l'utilisation de Li₂S en tant que matériau actif

I.3.3.1. Elaboration de matériaux nanométriques

Comme mentionné précédemment, la taille des particules de Li₂S semble jouer un rôle important sur son activation en première charge et donc sur les performances de la batterie. Aussi, une taille micrométrique des particules favorise une forte polarisation de l'électrode, des stratégies d'élaboration d'un matériau Li₂S avec des tailles de particules nanométriques ont donc été étudiées dans la littérature¹⁷¹.

Plusieurs procédés, plus ou moins simples à mettre en œuvre, sont décrits dans la littérature. La **réduction de composés soufrés** a été l'une des premières méthodes proposées notamment par Gladysz *et al.* en 1978¹⁸⁰ qui utilisent le triéthyleborohydrure de lithium (**LiEt₃BH**) en solution dans le tétrahydrofurane (THF) pour réduire spontanément le soufre. Cette technique a ensuite été utilisée plusieurs fois pour élaborer des structures cœur-coquille (Li₂S@carbone)¹⁸¹ et nanosphères de Li₂S avec une coquille carbone piégées entre des feuilles de graphène^{168,182} ou d'oxydes de graphène¹⁸³. Les performances des matériaux élaborés selon cette voie de synthèse (face à une électrode de Li⁰) sont, pour le meilleur des cas, de 750 mAh/g_{Li₂S} après 100 cycles à C/2 pour un grammage compris entre 1,1 et 1,3 mg_{Li₂S}.cm⁻²¹⁸².

En 2015, Kohl *et al.*¹⁸⁴ proposent la **réduction du sulfate de lithium, Li₂SO₄, par le carbone en voie carbothermale** à 820°C selon :



Cette méthode est intéressante puisqu'elle permet de contrôler précisément la taille des particules de Li₂S en jouant sur la durée de broyage du précurseur Li₂SO₄ mais également d'obtenir des composites Li₂S/carbone à partir d'une dispersion des précurseurs dans une solution de polymère (par ex. PVP). Des exemples de composites obtenus par cette technique sont présentés en Figure I-15. Des grammages d'électrode en Li₂S intéressants, pouvant aller jusqu'à 9 mg_{Li₂S}.cm⁻²¹⁸⁵, sont annoncés avec des composites où le contact intime entre le

carbone et le Li_2S offre la possibilité de récupérer jusqu'à $570 \text{ mAh/g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ après 50 cycles à C/5 pour un grammage d'électrode à $3 \text{ mg}_{\text{Li}_2\text{S}}.\text{cm}^{-2}$ ¹⁷⁵.

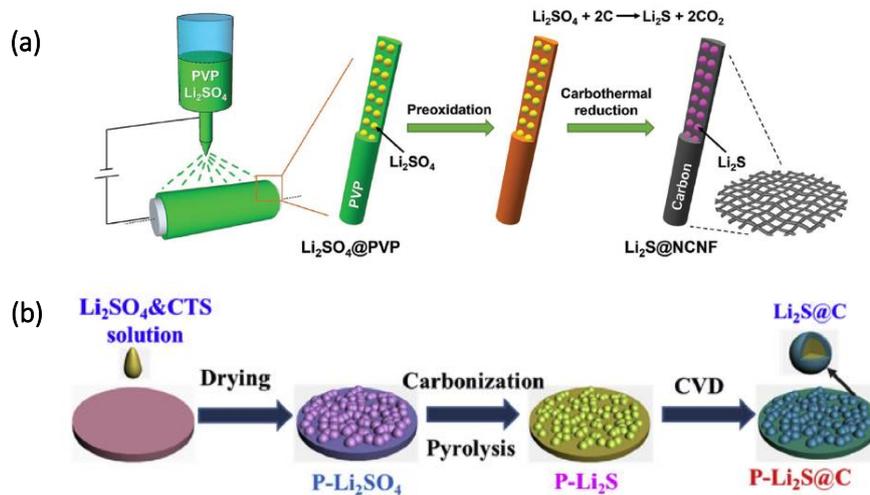


Figure I-15. Schéma de la synthèse de l'électrode autosupportée à base de nanofils de carbone enrobant Li_2S (a)¹⁸⁵ et de la matrice de carbone enrobant des structures cœur-coquille de Li_2S @carbone (b)¹⁷⁵.

Une des méthodes les plus simples proposée dans la littérature consiste à dissoudre une poudre de Li_2S micrométrique dans l'éthanol (EtOH), pour la faire ensuite reprécipiter par évaporation du solvant. Wu *et al.*^{186,187} ont en effet montré dans leurs travaux la bonne solubilité de Li_2S dans l'éthanol sans que ce solvant ne réagisse *a priori* avec Li_2S (pour former le gaz toxique H_2S entre autres). La grande solubilité de Li_2S dans l'éthanol a permis de synthétiser très simplement une poudre de Li_2S nanostructurée^{186,187}, des nanocomposites à base de Li_2S et de carbone par précipitation sélective dans une matrice de polyvinylpyrrolidone (PVP)^{188,189} (Figure I-16 (d)), de graphène¹⁸⁷ (Figure I-16 (a)), d'oxydes de graphène réduits (rGO)¹⁹⁰, ou encore de nanotubes de carbone¹⁸⁶ (Figure I-16 (c)). Plus récemment, l'élaboration de structures 3D plus complexes à base de Li_2S incorporé dans des aérogels de rGO en solution dans l'éthanol a également été reportée^{191,192} (Figure I-16 (b)). Enfin, Wu *et al.* proposent l'ajout de TiO_2 dans une solution de Li_2S dans l'éthanol permettant la formation d'une coquille de LiTiO_2 en surface du Li_2S après évaporation du solvant, sensé prévenir la diffusion des polysulfures¹⁹³. Cette technique d'élaboration par dissolution dans l'éthanol s'avère ainsi très prometteuse puisqu'elle permet d'obtenir relativement facilement des particules de Li_2S nanométriques, tout en ouvrant la voie à l'élaboration assez simple d'électrodes positives composites et nanostructurées à haute

densité d'énergie favorisant la percolation électronique (du fait de la présence de carbone). Des grammages intéressants en Li_2S allant jusqu'à $3,5 \text{ mg}_{\text{Li}_2\text{S}}.\text{cm}^{-2}$ sont reportés avec des capacités récupérées en décharge d'environ $400\text{-}450 \text{ mAh/g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ en moyenne après plus de 100 cycles à $C/10$ ^{190,192}.

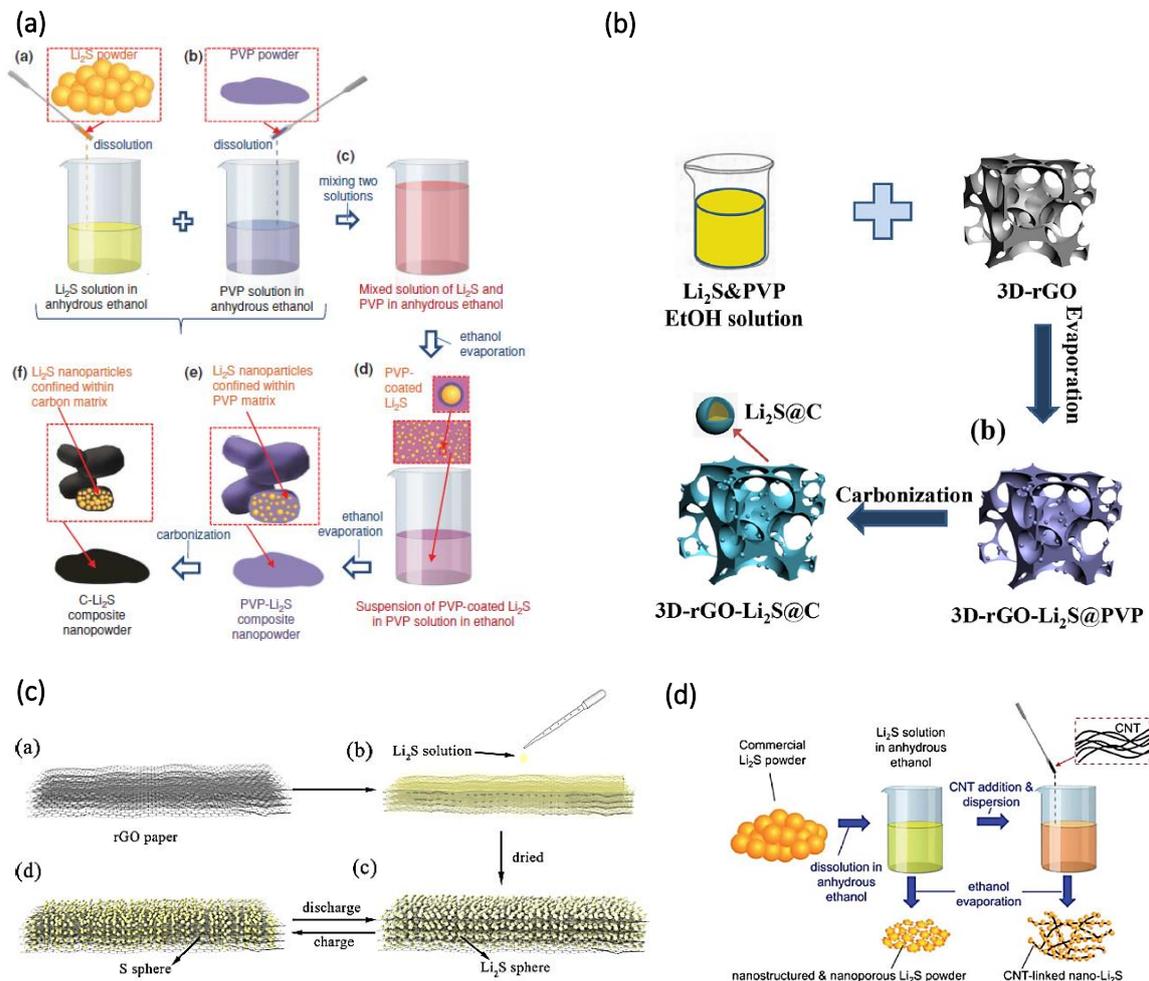


Figure I-16. Illustrations des différents composés pouvant être obtenus à partir de la dissolution de Li_2S dans l'éthanol : Li_2S nanométrique dans une matrice carbonée **(a)**¹⁸⁸, dans une structure d'oxyde de graphène 3D **(b)**¹⁹², entre des feuilles de graphène **(c)**¹⁹⁰ et imprégné dans des CNT **(d)**¹⁸⁶.

De manière plus marginale, l'électrodépôt de Li_2S *in situ* par réduction d'un catholyte a également été envisagée¹⁷². Ce type de technique *in situ* est néanmoins difficile à mettre en œuvre à grande échelle puisque cela nécessite de démonter la batterie après formation du Li_2S pour l'intégrer face à une électrode négative non lithiée. Meng *et al.*¹⁹⁴ utilisent la technique de dépôt par couche atomique (ALD, Atomic Layer Deposition) qui permet d'obtenir des couches atomiques de Li_2S sur un substrat d' Al_2O_3 via une exposition alternée de *tert*-butoxide

de lithium $\text{LiOC}(\text{CH}_3)_3$ et de sulfure d'hydrogène (H_2S) entre 150°C et 300°C . Ce procédé est cependant assez long et lourd à mettre en œuvre pour obtenir des quantités de Li_2S satisfaisantes (alternance de gaz dans l'atmosphère, haute température, élimination du substrat...).

Ces différentes techniques d'élaboration ont donné lieu à des matériaux Li_2S permettant de réduire la polarisation des électrodes ainsi que la barrière d'activation en première charge.

1.3.3.2. Influence du liant polymère et des additifs d'électrolyte

Additifs d'électrolyte :

L'ajout d'iodure de lithium (LiI) dans l'électrolyte a déjà été mentionné précédemment comme favorisant la solubilisation de Li_2S et donc son activation⁹⁵. L'utilisation de **médiateurs redox** dans l'électrolyte est une autre solution proposée pour oxyder Li_2S avant de se régénérer par réduction sur l'électrode négative¹⁷⁷. Cette solution s'avère cependant avoir un succès limité en début de charge, puisqu'une barrière en potentiel est toujours observée. Une autre stratégie consiste en l'addition dans l'électrolyte de **polysulfures de lithium**. Selon Belharouak *et al.*¹⁹⁵, la polarisation initiale est supprimée par la coexistence d'espèces oxydées (polysulfures) avec l'espèce réduite (Li_2S), mais aucune explication n'est donnée quant à cet effet de synergie.

Influence du liant polymère :

Quelques études rapportent la forte interaction entre le Li_2S et le polyvinylpyrrolidone (PVP) qui améliorerait la capacité récupérée en décharge^{138,196,197}. Cependant, aucun détail supplémentaire n'est donné quant au mécanisme exact d'interaction.

I.4. Techniques de caractérisations avancées pour l'étude du système $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$

Comme pour la technologie Li/S classique, le mécanisme de fonctionnement des électrodes à base de Li_2S est encore mal compris alors que sa compréhension est cruciale pour espérer optimiser le matériau et le système en vue d'une éventuelle commercialisation. Comme cela a été de nombreuses fois évoqué dans ce chapitre, les équilibres mis en jeu au cours du

fonctionnement d'une batterie Li/S sont extrêmement complexes du fait de la solubilisation/précipitation de la matière active dans l'électrolyte, mais également du fait de la coexistence quasi permanente de toutes les espèces électroactives induisant de nombreuses réactions possibles et spontanées (lorsqu'aucun courant ne circule) entre les différentes espèces présentes. De ce fait, il est extrêmement difficile, voire impossible, de caractériser le système et d'analyser les espèces présentes de manière *ex-situ* car les compositions auront été modifiées entre l'ouverture de la cellule et son analyse. Aussi, l'emploi de techniques en mode *operando* permettant d'observer le système en cours de cyclage s'avère indispensable. Le mécanisme de fonctionnement des batteries Li/S a aussi été intensément étudié par de nombreuses techniques *operando* : UV-visible^{74,75,78}, Diffraction des Rayons X (DRX)^{18,20,85,173,176}, Spectroscopie d'absorption X (XAS)^{26,28,30,92,198}, Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) couplée à la Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance (HPLC)⁶⁹, tomographie X^{21,199} ou encore Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)²⁷.

Toutes ces études se concentrent majoritairement sur le mécanisme de décharge des cellules Li/S, beaucoup moins d'études s'intéressent à la charge ou encore aux électrodes à base de Li₂S. Waluś *et al.*¹⁶⁷ ont fait partie des premières équipes à réaliser une étude par DRX *operando* sur la charge d'une cellule Li₂S/Li. Ils ont ainsi montré que le Li₂S ne disparaît pas totalement en fin de charge et que le soufre apparaît relativement tôt au cours de la charge ce qui supposerait une coexistence des deux espèces durant toute la 1^{ère} charge. Grâce au développement d'une cellule *in-situ* optimisée (Figure I-17), Gorlin *et al.*⁹¹ ont été capables d'identifier les espèces présentes dans l'électrode positive et dans le séparateur d'une cellule Li₂S/Li par XAS *operando*.

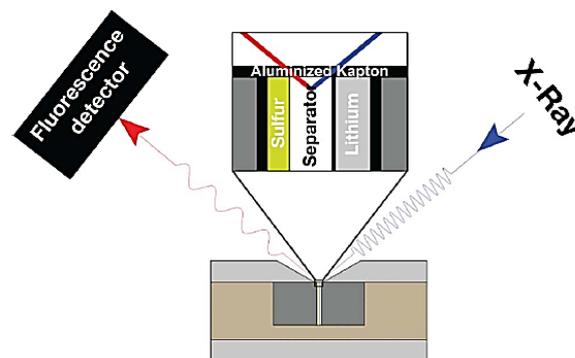


Figure I-17. Schéma de la cellule *in-situ* élaborée par Gorlin *et al.* pour leurs études au synchrotron^{30,91}.

Ils sont ainsi les premiers à rapporter l'absence de polysulfures dissous dans un électrolyte (DOL/DME 1/1 en volume) en concentration significative au cours de la 1^{ère} charge du Li₂S. La spectroscopie d'Absorption X et en particulier la Spectroscopie de structure près du front d'Absorption des Rayons X (XANES) permet de suivre à la fois les espèces cristallisées et amorphes (ce qui n'est pas le cas de la DRX) en donnant une signature (pré-pic avant le front d'absorption) très caractéristique des polysulfures et dont l'intensité dépend de la longueur de chaîne soufrée. Malheureusement, il s'avère que la Spectroscopie XAS classique n'est pas assez résolue spatialement et spectralement (domaines des rayons X tendres : 2000 eV – 8000 eV) pour permettre la distinction des polysulfures en fonction de leur longueur de chaîne, d'où l'absence d'une approche plus quantitative. Afin de tenter de remédier à cette mauvaise résolution spectrale, Kavčič *et al.*²⁰⁰ ont mis au point un détecteur permettant de fixer l'énergie incidente à l'énergie maximale d'absorption d'une espèce donnée, d'enregistrer l'onde émise notamment par les polysulfures de lithium, et donc d'augmenter nettement la résolution des spectres afin d'envisager des études quantitatives. Ces aspects techniques seront discutés plus en détail au chapitre V de ce manuscrit. Grâce à ce détecteur en spectroscopie d'absorption couplée à une analyse par UV-visible *operando*, Vizintin *et al.*²⁰¹ ont montré l'apparition du soufre dès le début de la 1^{ère} charge d'une électrode de Li₂S (Figure I-18 (a)). Alors que l'évolution des espèces au cours du cyclage (1^{ère} décharge et 2^{ème} cycle) est similaire à ce qui avait déjà été observé pour les batteries Li/S^{28,92}, le soufre et le Li₂S coexistent tout au long de la 1^{ère} charge, d'ailleurs très polarisée, ce qui leur permet de proposer une conversion directe solide/solide comme schématisée en Figure I-18 (b).

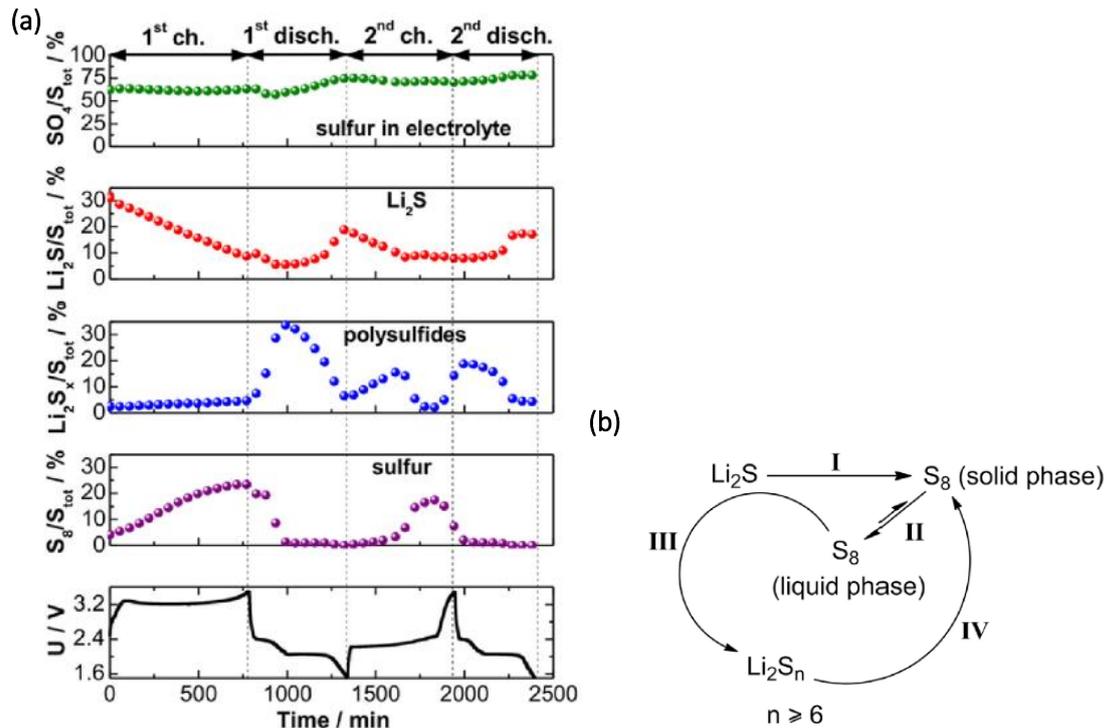


Figure I-18. Quantités relatives de quatre composés soufrés obtenues à partir des données XANES enregistrées en mode *operando* (a). Mécanisme proposé pour la conversion de Li₂S en S₈ au cours de la 1^{ère} charge à C/20 d'une cellule Li₂S/Li (b). D'après les travaux de Vizintin *et al.*²⁰¹.

Cependant, ces études mécanistiques reportées sur le matériau Li₂S ne mettent pas en parallèle l'effet de la taille des particules du matériau Li₂S sur le mécanisme de fonctionnement des cellules. Or il a été vu que cette taille influence sensiblement l'allure des courbes de potentiel. Zhang *et al.*²⁰² sont les premiers à rapporter l'étude du mécanisme de charge de nanosphères de Li₂S. Comme Vizintin *et al.*, ils n'observent pas de polysulfures au cours de la première charge et affirment la conversion solide → solide de Li₂S en S₈ responsable de la forte barrière d'activation en début de charge. Selon eux, les différences de formation des espèces et de potentiel entre la 1^{ère} charge et les suivantes, s'expliquent par la présence de polysulfures dissous résiduels dans l'électrolyte après le 1^{er} cycle ce qui faciliterait le transfert de charge à l'électrode pour les cycles suivants et donc aiderait à l'activation de Li₂S (Figure I-19). Cependant, encore une fois, le lien entre la taille des particules, le profil de potentiel et la formation/disparition des espèces n'est pas explicité.

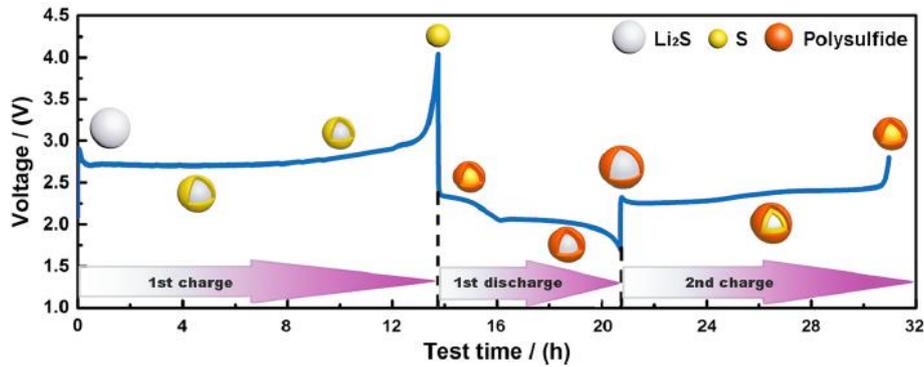


Figure I-19. Mécanisme proposé pour le 1^{er} cycle ainsi que la 2nde charge à C/20 d'une cellule Li₂S nanométrique/Li. D'après les travaux de Zhang *et al.*²⁰²

I.5. Résumé et positionnement du travail doctoral

L'étude du matériau Li₂S et du système Li-ion/Soufre est l'objectif principal de ces travaux de thèse. Bien que bien moins étudié que le système Li/S, le système Li-ion/Soufre reste un candidat sérieux pour s'affranchir de l'utilisation problématique de lithium métallique à l'électrode négative. Une des principales observations de la littérature est l'influence de la taille des particules de Li₂S sur le mécanisme de première charge. En effet, il a été plus ou moins démontré que lorsque la taille des particules de Li₂S est micrométrique, l'électrode subit une forte barrière d'activation en début de charge. L'élaboration de composés à base de Li₂S nanométrique présente l'avantage de réduire à la fois la polarisation de l'électrode en première charge, mais également d'obtenir dans la majeure partie des cas un composite de carbone@Li₂S dont le contact intime favorise la mise en place d'un réseau percolant électronique performant. Citons par exemple l'élaboration de nanoparticules de Li₂S par voie carbothermale, par dissolution dans l'éthanol ou encore par réduction du soufre *via* LiEt₃BH. Dans chacun des cas, les matériaux obtenus ont conduit à une réduction notable de la polarisation de l'électrode en 1^{ère} charge. Cependant le lien exact entre mécanisme, apparition/disparition des espèces sulfurées et taille des particules n'a pas été clairement établi.

Quelques études *operando* ont été réalisées sur des cellules Li₂S/Li avec pour résultat principal l'absence de polysulfures dissous dans l'électrolyte en 1^{ère} charge et donc la possible conversion directe solide → solide de Li₂S en S₈.

Aussi, ces travaux de thèse ont pour objectif principal, l'étude du composé Li_2S comme matériau actif d'électrode et en particulier l'influence de la taille des particules sur le mécanisme de charge. Pour cela, deux études *operando* réalisées au synchrotron seront présentées afin de tenter de mettre en lumière le lien précis entre l'allure du potentiel de la 1^{ère} charge, la présence (ou non) des différentes espèces sulfurées et la taille des particules du matériau Li_2S (chapitres 4 et 5). Dans un premier temps, la synthèse et les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques de ces matériaux seront décrites dans les chapitres 2 et 3.

Références bibliographiques

1. Tarascon, J. M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414**, 359–367 (2001).
2. Van Noorden, R. The rechargeable revolution: A better battery. *Nature* **507**, 26–28 (2014).
3. Manthiram, A., Fu, Y. & Su, Y.-S. Challenges and Prospects of Lithium - Sulfur Batteries. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1125–1134 (2013).
4. Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J. & Tarascon, J.-M. Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage. *Nat. Mater.* **11**, 19–29 (2012).
5. Aurbach, D., McCloskey, B. D., Nazar, L. F. & Bruce, P. G. Advances in understanding mechanisms underpinning lithium-air batteries. *Nat. Energy* **1**, 1–11 (2016).
6. D., H. & J., U. Electric dry cells and storage batteries - US Patent 3043896. (1962).
7. Yoo, H. D., Markevich, E., Salitra, G., Sharon, D. & Aurbach, D. On the challenge of developing advanced technologies for electrochemical energy storage and conversion. *Mater. Today* **17**, 110–121 (2014).
8. Manthiram, A., Chung, S.-H. & Zu, C. Lithium-Sulfur Batteries: Progress and Prospects. *Adv. Mater.* **27**, 1980–2006 (2015).
9. Hagen, M. *et al.* Lithium-Sulfur Cells: The Gap between the State-of-the-Art and the Requirements for High Energy Battery Cells. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1–11 (2015).
10. Chen, L. *et al.* Directly Formed Alucone on Lithium Metal for High Performance Li Batteries and Li-S Batteries with High Sulfur Mass-loading. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 7043–7051 (2018).
11. Xu, W.-T. *et al.* Towards Stable Lithium-Sulfur Batteries with a Low Self-Discharge Rate: Ion Diffusion Modulation and Anode Protection. *ChemSusChem* **8**, 2892–2901 (2015).
12. Aurbach, D., Zinigrad, E., Teller, H. & Dan, P. Factors Which Limit the Cycle Life of Rechargeable Lithium (Metal) Batteries. **147**, 1274–1279 (2000).
13. Suo, L., Hu, Y.-S., Li, H., Armand, M. & Chen, L. A new class of Solvent-in-Salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nat. Commun.* **4**, 1–9 (2013).
14. Li, Q., Zhu, S. & Lu, Y. 3D Porous Cu Current Collector/Li-Metal Composite Anode for Stable Lithium-Metal Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **27**, 1–8 (2017).
15. Zheng, D., Yang, X.-Q. & Qu, D. Reaction between Lithium Anode and Polysulfide Ions in a Lithium-Sulfur Battery. *ChemSusChem* **1**, 1–4 (2016).
16. Cao, R. *et al.* Effect of the Anion Activity on the Stability of Li Metal Anodes in Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Funct. Mater.* **26**, 3059–3066 (2016).
17. Scheers, J., Fantini, S. & Johansson, P. A review of electrolytes for lithium-sulphur batteries. *J. Power Sources* **255**, 204–218 (2014).
18. Waluś, S. *et al.* New insight into the working mechanism of lithium-sulfur batteries: in situ and operando X-ray diffraction characterization. *Chem. Commun. (Camb)*. **49**, 7899–7901 (2013).
19. Villevieille, C. & Novák, P. A metastable β -sulfur phase stabilized at room temperature during cycling of high efficiency carbon fibre-sulfur composites for Li-S batteries. *J. Mater. Chem. A* **1**, 13089–13092 (2013).
20. Conder, J. *et al.* Direct observation of lithium polysulfides in lithium-sulfur batteries using operando X-ray diffraction. *Nat. Energy* **2**, 1–8 (2017).
21. Tonin, G. *et al.* Multiscale characterization of a lithium/sulfur battery by coupling operando X-ray tomography and spatially-resolved diffraction. *Sci. Rep.* **7**, 1–8 (2017).
22. Sands, D. E. The Crystal Structure of Monoclinic (β) Sulfur. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1395–1396 (1965).
23. Pastorino, C. & Gamba, Z. Toward an anisotropic atom-atom model for the crystalline phases of the molecular S₈ compound. *J. Chem. Phys.* **115**, 9421–9426 (2001).
24. Pastorino, C. & Gamba, Z. Test of a simple and flexible molecule model for α -, β -, and γ -S[₈] crystals. *J. Chem. Phys.* **112**, 282–286 (2000).
25. Moon, S. *et al.* Encapsulated monoclinic sulfur for stable cycling of Li-S rechargeable batteries. *Adv. Mater.* **25**, 6547–6553 (2013).
26. Freiberg, A. T. S. *et al.* Insights into the Interconnection of the Electrodes and Electrolyte Species in Lithium-Sulfur Batteries Obtained Using Spatially Resolved Operando X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Fluorescence Mapping. *J. Phys. Chem. C* **122**, 5303–5316 (2018).
27. Xiao, J. *et al.* Following the Transient Reactions in Lithium-Sulfur Batteries Using an In Situ Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Technique. *Nano Lett.* **15**, 3309–3316 (2015).

28. Cuisinier, M. *et al.* Sulfur Speciation in Li-S Batteries Determined by Operando X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3227–3232 (2013).
29. Wu, H.-L., A.Huff, L. & Gewirth, A. A. In-situ Raman Spectroscopy of Sulfur Speciation in Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 1709–1719 (2015).
30. Gorlin, Y. *et al.* Operando Characterization of Intermediates Produced in a Lithium-Sulfur Battery. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A1146–A1155 (2015).
31. Ye, Y. *et al.* X-ray Absorption Spectroscopy Characterization of a Li/S Cell. *Nanomaterials* **6**, 1–10 (2016).
32. Zheng, D. *et al.* Investigation of Li-S Battery Mechanism by Real-Time Monitoring the Changes of Sulfur and Polysulfide Species during the Discharge and Charge. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 4326–4332 (2017).
33. Marceau, H. *et al.* In operando scanning electron microscopy and ultraviolet-visible spectroscopy studies of lithium/sulfur cells using all solid-state polymer electrolyte. *J. Power Sources* **319**, 247–254 (2016).
34. Lang, S.-Y. *et al.* Insight into the Interfacial Process and Mechanism in Lithium-Sulfur Batteries: An In Situ AFM Study. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 15835–15839 (2016).
35. Badoz-Lambling, J., Bonnatere, R., Cauquis, G., Delamar, M. & Demange, G. La reduction du soufre en milieu organique. *Electrochim. Acta* **21**, 119–131 (1976).
36. Li, Y., Zhan, H., Liu, S., Huang, K. & Zhou, Y. Electrochemical properties of the soluble reduction products in rechargeable Li/S battery. *J. Power Sources* **195**, 2945–2949 (2010).
37. Boros, E. *et al.* On the dissolution of non-metallic solid elements (sulfur, selenium, tellurium and phosphorus) in ionic liquids. *Chem. Commun. (Camb)*. **46**, 716–718 (2010).
38. Zhang, S., Ueno, K., Dokko, K. & Watanabe, M. Recent Advances in Electrolytes for Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1–28 (2015).
39. Yan, J., Liu, X. & Li, B. Capacity Fade Analysis of Sulfur Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Sci.* **3**, 1–10 (2016).
40. Risse, S., Angioletti-Uberti, S., Dzubiella, J. & Ballauff, M. Capacity fading in lithium/sulfur batteries: A linear four-state model. *J. Power Sources* **267**, 648–654 (2014).
41. Risse, S. *et al.* Correlation of capacity fading processes and electrochemical impedance spectra in lithium/sulfur cells. *J. Power Sources* **323**, 107–114 (2016).
42. Noh, H., Song, J., Park, J.-K. & Kim, H.-T. A new insight on capacity fading of lithium-sulfur batteries: The effect of Li₂S phase structure. *J. Power Sources* **293**, 329–335 (2015).
43. Demir-Cakan, R. Targeting the role of lithium sulphide formation for the rapid capacity fading in lithium-sulphur batteries. *J. Power Sources* **282**, 437–443 (2015).
44. Rauh, R. D. *et al.* A Lithium / Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **126**, 523–527 (1979).
45. Busche, M. R. *et al.* Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates. *J. Power Sources* **259**, 289–299 (2014).
46. Mikhaylik, Y. V & Akridge, J. R. Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System. *J. Electrochem. Soc.* **151**, 1969–1976 (2004).
47. Liu, Z., Bertolini, S., Balbuena, P. B. & Mukherjee, P. P. Li₂S Film Formation on Lithium Anode Surface of Li-S batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 4700–4708 (2016).
48. Yang, Z.-Z. *et al.* Assembling sulfur spheres on carbon fiber with graphene coated hybrid bulk electrodes for lithium sulfur batteries. *RSC Adv.* **4**, 50964–50968 (2014).
49. Sciamanna, S. F. & Lynn, S. Sulfur solubility in pure and mixed organic solvents. 485–491 (1988).
50. Hart, C. J. *et al.* Rational design of sulphur host materials for Li-S batteries: correlating lithium polysulphide adsorptivity and self-discharge capacity loss. *Chem. Commun.* **51**, 2308–2311 (2015).
51. Huang, J.-Q. *et al.* Permselective Graphene Oxide Membrane for Highly Stable and Anti-Self-Discharge Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano* **9**, 3002–3011 (2015).
52. Barchasz, C., Leprêtre, J.-C., Alloin, F. & Patoux, S. New insights into the limiting parameters of the Li/S rechargeable cell. *J. Power Sources* **199**, 322–330 (2012).
53. Seh, Z. W. *et al.* Sulphur-TiO₂ yolk-shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium-sulphur batteries. *Nat. Commun.* **4**, (2013).
54. Feng, Z. *et al.* Unravelling the role of Li₂S₂ in lithium-sulfur batteries: A first principles study of its energetic and electronic properties. *J. Power Sources* **272**, 518–521 (2014).
55. Kolosnitsyn, V. S. & Karaseva, E. V. Lithium-Sulfur Batteries: Problems and Solutions. *Russ. J. Electrochem.* **44**, 506–509 (2008).

56. Barchasz, C., Leprêtre, J.-C., Patoux, S. & Alloin, F. Electrochemical properties of ether-based electrolytes for lithium/sulfur rechargeable batteries. *Electrochim. Acta* **89**, 737–743 (2013).
57. Barchasz, C., Lepretre, J.-C., Patoux, S. & Alloin, F. Revisiting TEGDME/DIOX Binary Electrolytes for Lithium/Sulfur Batteries: Importance of Solvation Ability and Additives. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A430–A436 (2013).
58. Barchasz, C. *et al.* Novel positive electrode architecture for rechargeable lithium/sulfur batteries. *J. Power Sources* **211**, 19–26 (2012).
59. Kolosnitsyn, V. S., Kuzmina, E. V. & Karaseva, E. V. On the reasons for low sulphur utilization in the lithium–sulphur batteries. *J. Power Sources* **274**, 203–210 (2015).
60. Bouchet, R. Batteries: a stable lithium metal interface. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 1–2 (2014).
61. Zheng, G. *et al.* Interconnected hollow carbon nanospheres for stable lithium metal anodes. *Nat. Nanotechnol.* **9**, 618–623 (2014).
62. Aurbach, D. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid State Ionics* **148**, 405–416 (2002).
63. Li, Z., Huang, J., Yann Liaw, B., Metzler, V. & Zhang, J. A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries. *J. Power Sources* **254**, 168–182 (2014).
64. Aurbach, D. *et al.* On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A694–A702 (2009).
65. Hagen, M., Fanz, P. & Tübke, J. Cell energy density and electrolyte/sulfur ratio in Li–S cells. *J. Power Sources* **264**, 30–34 (2014).
66. Brückner, J. *et al.* Lithium–sulfur batteries: Influence of C-rate, amount of electrolyte and sulfur loading on cycle performance. *J. Power Sources* **268**, 82–87 (2014).
67. Wang, Q. *et al.* Direct Observation of Sulfur Radicals as Reaction Media in Lithium Sulfur Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A474–A478 (2015).
68. Pascal, T. A., Pemmaraju, C. D. & Prendergast, D. X-ray spectroscopy as a probe for lithium polysulfide radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 7743–7753 (2015).
69. Barchasz, C. *et al.* Lithium/Sulfur Cell Discharge Mechanism: An Original Approach for Intermediate Species Identification. *Anal. Chem.* **84**, 3973–3980 (2012).
70. Wujcik, K. H. *et al.* Characterization of Polysulfide Radicals Present in an Ether-Based Electrolyte of a Lithium-Sulfur Battery during Initial Discharge Using in Situ X-Ray Absorption Spectroscopy Experiments and First-Principles Calculations. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1–10 (2015).
71. Robert, J., Alzieu, J. & France, I. É. De. Accumulateurs au lithium. *Tech. l'ingénieur* **33**, 1–10 (2014).
72. Gao, J., Lowe, M. A., Kiya, Y. & Abru, D. Effects of Liquid Electrolytes on the Charge À Discharge Performance of Rechargeable Lithium / Sulfur Batteries : Electrochemical and in-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies. *J. Phys. Chem. C* **115**, 25132–25137 (2011).
73. Yan, C. *et al.* Lithium metal protection through in-situ formed solid electrolyte interphase in lithium-sulfur batteries: The role of polysulfides on lithium anode. *J. Power Sources* **327**, 212–220 (2016).
74. Patel, M. U. M. *et al.* Li-S battery analyzed by UV/Vis in operando mode. *ChemSusChem* **6**, 1177–1181 (2013).
75. Patel, M. U. M. & Dominko, R. Application of in operando UV/Vis spectroscopy in lithium-sulfur batteries. *ChemSusChem* **7**, 2167–2175 (2014).
76. Nandasiri, M. I. *et al.* In Situ Chemical Imaging of Solid-Electrolyte Interphase Layer Evolution in Li-S Batteries. *Chem. Mater.* **29**, 4728–4737 (2017).
77. Li, H. *et al.* Three-Dimensionally Hierarchical Graphene Based Aerogel Encapsulated Sulfur as Cathode for Lithium/Sulfur Batteries. *Nanomaterials* **8**, 1–12 (2018).
78. Zou, Q. & Lu, Y.-C. Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV–vis Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1518–1525 (2016).
79. Ma, L. *et al.* Tethered Molecular Sorbents: Enabling Metal-Sulfur Battery Cathodes. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–9 (2014).
80. Barghamadi, M. *et al.* Lithium–sulfur batteries—the solution is in the electrolyte, but is the electrolyte a solution? *Energy Environ. Sci.* **7**, 3902–3920 (2014).
81. Kavčič, M. *et al.* Operando Resonant Inelastic X-ray Scattering: An Appropriate Tool to Characterize Sulfur in Li–S Batteries. *J. Phys. Chem. C* **120**, 24568–24576 (2016).
82. Fu, Y., Zu, C. & Manthiram, A. In situ-formed Li₂S in lithiated graphite electrodes for lithium-sulfur batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 18044–18047 (2013).

83. Jozwiuk, A., Sommer, H., Janek, J. & Brezesinski, T. Fair performance comparison of different carbon blacks in lithium–sulfur batteries with practical mass loadings – Simple design competes with complex cathode architecture. *J. Power Sources* **296**, 454–461 (2015).
84. Wu, H. L., Huff, L. A. & Gewirth, A. A. In situ raman spectroscopy of sulfur speciation in lithium-sulfur batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 1709–1719 (2015).
85. Lowe, M. a., Gao, J. & Abruña, H. D. Mechanistic insights into operational lithium–sulfur batteries by in situ X-ray diffraction and absorption spectroscopy. *RSC Adv.* **4**, 18347–18353 (2014).
86. Hassoun, J. & Scrosati, B. A high-performance polymer tin sulfur lithium ion battery. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49**, 2371–2374 (2010).
87. Kim, G. T. *et al.* Use of natural binders and ionic liquid electrolytes for greener and safer lithium-ion batteries. *J. Power Sources* **196**, 2187–2194 (2011).
88. Hayashi, A., Ohtomo, T., Mizuno, F., Tadanaga, K. & Tatsumisago, M. All-solid-state Li/S batteries with highly conductive glass-ceramic electrolytes. *Electrochem. commun.* **5**, 701–705 (2003).
89. Nagao, M., Hayashi, A. & Tatsumisago, M. Sulfur-carbon composite electrode for all-solid-state Li/S battery with Li 2S-P 2S 5 solid electrolyte. *Electrochim. Acta* **56**, 6055–6059 (2011).
90. Ma, Q. *et al.* Improved cycling stability of lithium metal anode with novel concentrated electrolytes based on lithium (fluorosulfonyl)(trifluoromethanesulfonyl)imide. *ChemElectroChem* **3**, 531–536 (2016).
91. Gorlin, Y. *et al.* Understanding the Charging Mechanism of Lithium-Sulfur Batteries Using Spatially Resolved Operando X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A930–A939 (2016).
92. Dominko, R. *et al.* Analytical Detection of Polysulfides in the Presence of Adsorption Additives by Operando X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **119**, 19001–19010 (2015).
93. Lin, Z., Liu, Z., Fu, W., Dudney, N. J. & Liang, C. Phosphorous pentasulfide as a novel additive for high-performance lithium-sulfur batteries. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 1064–1069 (2013).
94. Zu, C., Klein, M. & Manthiram, A. Activated Li 2 S as a High-Performance Cathode for Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 3986–3991 (2014).
95. Wu, F. *et al.* Lithium iodide as a promising electrolyte additive for lithium-sulfur batteries: mechanisms of performance enhancement. *Adv. Mater.* **27**, 101–108 (2015).
96. Rosenman, A. *et al.* The Effect of Interactions and Reduction Products of LiNO₃, the Anti-Shuttle Agent, in Li-S Battery Systems. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A470–A473 (2015).
97. Zhang, S. S. Role of LiNO₃ in rechargeable lithium/sulfur battery. *Electrochim. Acta* **70**, 344–348 (2012).
98. Evers, S. & Nazar, L. F. New approaches for high energy density lithium-sulfur battery cathodes. *Acc. Chem. Res.* **46**, 1135–1143 (2013).
99. Chen, R., Zhao, T. & Wu, F. From a historic review to horizons beyond: lithium–sulphur batteries run on the wheels. *Chem. Commun.* **51**, 18–33 (2015).
100. Ji, X., Lee, K. T. & Nazar, L. F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat. Mater.* **8**, 500–506 (2009).
101. Bucur, C. B. *et al.* Ultrathin tunable ion conducting nanomembranes for encapsulation of sulfur cathodes. *Energy Environ. Sci.* **6**, 3286–3290 (2013).
102. Seh, Z. W., Sun, Y., Zhang, Q. & Cui, Y. Designing high-energy lithium–sulfur batteries. *Chem. Soc. Rev.* **45**, 5605–5634 (2016).
103. Song, M.-K., Zhang, Y. & Cairns, E. J. Effects of cell construction parameters on the performance of lithium/sulfur cells. *AIChE J.* **61**, 2749–2756 (2015).
104. Waluś, S., Robba, A., Bouchet, R., Barchasz, C. & Alloin, F. Influence of the binder and preparation process on the positive electrode electrochemical response and Li/S system performances. *Electrochim. Acta* **210**, 492–501 (2016).
105. Waluś, S. *et al.* Investigation of non-woven carbon paper as a current collector for sulfur positive electrode—Understanding of the mechanism and potential applications for Li/S batteries. *Electrochim. Acta* **211**, 697–703 (2016).
106. Wang, J. *et al.* Polymer lithium cells with sulfur composites as cathode materials. *Electrochim. Acta* **48**, 1861–1867 (2003).
107. Zhang, B., Qin, X., Li, G. R. & Gao, X. P. Enhancement of long stability of sulfur cathode by encapsulating sulfur into micropores of carbon spheres. *Energy Environ. Sci.* **3**, 1531–1537 (2010).
108. Chen, R. *et al.* Graphene-wrapped sulfur/metal organic framework-derived microporous carbon composite for lithium sulfur batteries. *APL Mater.* **2**, 1–7 (2014).

109. Li, Z. *et al.* Insight into the electrode mechanism in lithium-sulfur batteries with ordered microporous carbon confined sulfur as the cathode. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–8 (2014).
110. Kim, K. H. *et al.* Sulfur infiltrated mesoporous graphene–silica composite as a polysulfide retaining cathode material for lithium–sulfur batteries. *Carbon N. Y.* **69**, 543–551 (2014).
111. Xu, T. *et al.* Mesoporous carbon-carbon nanotube-sulfur composite microspheres for high-areal-capacity lithium-sulfur battery cathodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 11355–11362 (2013).
112. Zheng, S. *et al.* In Situ Sulfur Reduction and Intercalation of Graphite Oxides for Li-S Battery Cathodes. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–9 (2014).
113. Li, Z. *et al.* A Highly Ordered Meso @ Microporous Carbon-Supported Sulfur@smaller Sulfur Core-Shell Structured Cathode for Li/S Batteries. *ACS Nano* **8**, 9295–9303 (2014).
114. Fang, R. *et al.* More Reliable Lithium-Sulfur Batteries: Status, Solutions and Prospects. *Adv. Mater.* **1606823**, 1–25 (2017).
115. He, G., Mandlmeier, B., Nazar, L. F. & Bein, T. Bimodal Mesoporous Carbon Nano fibers with High Porosity: Freestanding and Embedded in Membranes for Lithium – Sulfur Batteries. *Chem. Mater.* **26**, 3879–3886 (2014).
116. Ye, H., Yin, Y. X. & Guo, Y. G. Insight into the loading temperature of sulfur on sulfur/carbon cathode in lithium-sulfur batteries. *Electrochim. Acta* **185**, 62–68 (2015).
117. Wang, M. *et al.* Rational design of a nested pore structure sulfur host for fast Li/S batteries with a long cycle life. *J. Mater. Chem. A* **4**, 1653–1662 (2016).
118. Xi, K. *et al.* Soluble polysulphide sorption using carbon nanotube forest for Enhancing cycle performance in a lithium sulphur battery. *Nano Energy* **12**, 538–546 (2014).
119. Zhao, M.-Q. *et al.* Hierarchical Vine-Tree-Like Carbon Nanotube Architectures: In-Situ CVD Self-Assembly and Their Use as Robust Scaffolds for Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Mater.* **26**, 7051–7058 (2014).
120. Urita, K., Fujimori, T., Notohara, H. & Moriguchi, I. Direct Observation of Electrochemical Lithium–Sulfur Reaction inside Carbon Nanotubes. *ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 807–813 (2018).
121. Agubra, V. A., Zuniga, L., Flores, D., Villareal, J. & Alcoutlabi, M. Nanofibers as Advanced Materials for Li-ion , Li-O 2 and Li-S Batteries. *Electrochim. Acta* **192**, 529–550 (2016).
122. Fan, L. *et al.* Chloride-Reinforced Carbon Nanofiber Host as Effective Polysulfide Traps in Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Sci.* **3**, 1–8 (2016).
123. Liu, Y., Guo, J., Zhang, J., Su, Q. & Du, G. Graphene-wrapped sulfur nanospheres with ultra-high sulfur loading for high energy density lithium-sulfur batteries. *Appl. Surf. Sci.* **324**, 399–404 (2015).
124. Zhou, W., Yu, Y., Chen, H. & Disalvo, F. J. Yolk – Shell Structure of Polyaniline-Coated Sulfur for Lithium – Sulfur Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 16736–16743 (2013).
125. Wu, H. *et al.* Dual-Confined and Hierarchical-Porous Graphene/C/SiO₂Hollow Microspheres through Spray Drying Approach for Lithium-Sulfur Batteries. *Electrochim. Acta* **255**, 179–186 (2017).
126. Wu, H. *et al.* Electrostatic self-assembly of graphene oxide wrapped sulfur particles for lithium–sulfur batteries. *Mater. Res. Bull.* **64**, 12–16 (2015).
127. Li, B., Li, S., Liu, J., Wang, B. & Yang, S. Vertically Aligned Sulfur-Graphene Nanowalls on Substrates for Ultrafast Lithium-Sulfur Batteries. *Nano Lett.* **15**, 3073–3079 (2015).
128. Liu, M. *et al.* A highly conductive carbon–sulfur film with interconnected mesopores as an advanced cathode for lithium–sulfur batteries. *Chem. Commun.* **53**, 9097–9100 (2017).
129. Ai, G. *et al.* Biomimetic Ant-Nest Electrode Structures for High Sulfur Ratio Lithium–Sulfur Batteries. *Nano Lett.* **16**, 5365–5372 (2016).
130. Yu, H. *et al.* Three-dimensionally ordered, ultrathin graphitic-carbon frameworks with cage-like mesoporosity for highly stable Li-S batteries. *Nano Res.* **10**, 2495–2507 (2017).
131. Lyu, Z. *et al.* Hierarchical carbon nanocages confining high-loading sulfur for high-rate lithium-sulfur batteries. *Nano Energy* **12**, 657–665 (2015).
132. Chen, S. *et al.* Multi-chambered micro/mesoporous carbon nanocubes as new polysulfides reservoirs for lithium-sulfur batteries with long cycle life. *Nano Energy* **16**, 268–280 (2015).
133. Niu, J. *et al.* Scalable synthesis of a sulfur nanosponge cathode for a lithium–sulfur battery with improved cyclability. *J. Mater. Chem. A* **2**, 19788–19796 (2014).
134. Werner, J. G., Johnson, S. S., Vijay, V. & Wiesner, U. Carbon-sulfur composites from cylindrical and gyroidal mesoporous carbons

- with tunable properties in lithium-sulfur batteries. *Chem. Mater.* **27**, 3349–3357 (2015).
135. Zang, J. *et al.* Hollow-in-hollow carbon spheres with hollow foam-like cores for lithium–sulfur batteries. *Nano Res.* **8**, 2663–2675 (2015).
 136. Zheng, J. *et al.* Lewis acid-base interactions between polysulfides and metal organic framework in lithium sulfur batteries. *Nano Lett.* **14**, 2345–2352 (2014).
 137. Wei Seh, Z. *et al.* Sulphur–TiO₂ yolk–shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium–sulphur batteries. *Nat. Commun.* **4**, 1–6 (2013).
 138. Zhou, G., Zhao, Y., Zu, C. & Manthiram, A. Free-standing TiO₂ nanowire-embedded graphene Hybrid membrane for advanced li/dissolved polysulfide batteries. *Nano Energy* **12**, 240–249 (2014).
 139. Wang, H. *et al.* Multifunctional TiO₂ nanowires-modified nanoparticles bilayer film for 3D dye-sensitized solar cells. *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun.* **4**, 1166–1169 (2010).
 140. Peng, Y. *et al.* Prussian Blue: A Potential Material to Improve the Electrochemical Performance of Lithium–Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 4397–4403 (2017).
 141. Yang, J. *et al.* Novel nitrogen-doped hierarchically porous coraloid carbon materials as host matrixes for lithium–sulfur batteries. *Electrochim. Acta* **159**, 8–15 (2015).
 142. Li, Y. *et al.* Sulfur–nitrogen doped multi walled carbon nanotubes composite as a cathode material for lithium sulfur batteries. *Int. J. Hydrogen Energy* **39**, 16073–16080 (2014).
 143. Niu, S. *et al.* Sulfur confined in nitrogen-doped microporous carbon used in a carbonate-based electrolyte for long-life, safe lithium-sulfur batteries. *Carbon N. Y.* **109**, 1–6 (2016).
 144. Lacey, M. J., Jeschull, F., Edström, K. & Brandell, D. Functional, water-soluble binders for improved capacity and stability of lithium–sulphur batteries. *J. Power Sources* **264**, 8-14 (2014).
 145. Liatard, S. *et al.* Vertically-aligned carbon nanotubes on aluminum as a light-weight positive electrode for lithium-polysulfide batteries. *Chem. Commun.* **51**, 7749–7752 (2015).
 146. Teysot, A., Rosso, M., Bouchet, R. & Lascaud, S. Evolution of the electrode-electrolyte interface in a lithium-polymer battery. *Solid State Ionics* **177**, 141–143 (2006).
 147. Ma, X. H., Dong, Z. Q., Zhang, P. Y., Zhong, Q. F. & Xu, Z. L. Preparation and characterization of superhydrophilic PVDF electrospun nanofibrous membrane based on in situ free radical polymerization. *Mater. Lett.* **156**, 58–61 (2015).
 148. Song, R. *et al.* A trilayer separator with dual function for high performance lithium–sulfur batteries. *J. Power Sources* **301**, 179–186 (2016).
 149. Ma, G. *et al.* Enhanced performance of lithium sulfur battery with self-assembly polypyrrole nanotube film as the functional interlayer. *J. Power Sources* **273**, 511–516 (2015).
 150. Wu, Y., Yokoshima, T., Nara, H., Momma, T. & Osaka, T. A pre-lithiation method for sulfur cathode used for future lithium metal free full battery. *J. Power Sources* **342**, 537–545 (2017).
 151. Ye, R. *et al.* Advanced Sulfur-Silicon Full Cell Architecture for Lithium Ion Batteries. *Sci. Rep.* **7**, 1-8 (2017).
 152. Pu, X., Yang, G. & Yu, C. Safe and reliable operation of sulfur batteries with lithiated silicon. *Nano Energy* **9**, 318–324 (2014).
 153. Hassoun, J. *et al.* A contribution to the progress of high energy batteries: A metal-free, lithium-ion, silicon-sulfur battery. *J. Power Sources* **202**, 308–313 (2012).
 154. Yang, Y. *et al.* New nanostructured Li₂S/silicon rechargeable battery with high specific energy. *Nano Lett.* **10**, 1486–1491 (2010).
 155. Obrovac, M. N. & Dahn, J. R. Electrochemically Active Lithia/Metal and Lithium Sulfide/Metal Composites. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, A70–A73 (2002).
 156. Hassoun, J., Sun, Y.-K. & Scrosati, B. Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery. *J. Power Sources* **196**, 343–348 (2011).
 157. Elazari, R. *et al.* Rechargeable lithiated silicon-sulfur (SLS) battery prototypes. *Electrochem. commun.* **14**, 21–24 (2012).
 158. Hagen, M. *et al.* Studies on preventing Li dendrite formation in Li-S batteries by using pre-lithiated Si microwire anodes. *J. Power Sources* **248**, 1058–1066 (2014).
 159. Kubel, F., Bertheville, B. & Bill, H. Crystal structure of dilithiumsulfide, Li₂S. *Z. Krist. NCS* **214**, 302 (1999).
 160. Malozovsky, Y., Franklin, L., Ekuma, C. & Bagayoko, D. Ab initio prediction of electronic, transport and bulk properties of Li₂S. *Int. J. Mod. Phys. B* **29**, 1–13 (2015).
 161. Eithiraj, R. D., Jaiganesh, G., Kalpana, G. & Rajagopalan, M. First-principles study of electronic structure and ground-state properties of alkali-metal sulfides - Li₂S, Na₂S, K₂S and Rb₂S. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **244**, 1337–1346 (2007).

162. Bertheville, B., Bill, H. & Hagemann, H. Experimental Raman scattering investigation of phonon anharmonicity effects in Li₂S. *J. Phys. Condens. Matter* **10**, 2155–2169 (1998).
163. Tatsumisago, M. & Hayashi, A. Superionic glasses and glass-ceramics in the Li 2S-P 2S 5 system for all-solid-state lithium secondary batteries. *Solid State Ionics* **225**, 342–345 (2012).
164. Lin, Z. *et al.* High-performance lithium/sulfur cells with a bi-functionally immobilized sulfur cathode. *Nano Energy* **9**, 408–416 (2014).
165. Ellis, B. L., Lee, K. T. & Nazar, L. F. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries †. *Chem. Mater.* **22**, 691–714 (2010).
166. Yang, Y. *et al.* High-capacity micrometer-sized Li₂S particles as cathode materials for advanced rechargeable lithium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15387–15394 (2012).
167. Waluś, S. *et al.* Non-woven carbon paper as current collector for Li-ion/Li₂S system: Understanding of the first charge mechanism. *Electrochim. Acta* **180**, 178–186 (2015).
168. Zhang, K., Wang, L., Hu, Z., Cheng, F. & Chen, J. Ultrasmall Li₂S Nanoparticles Anchored in Graphene Nanosheets for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Sci. Rep.* **4**, 1-7 (2014).
169. Yang, Y., Zheng, G. & Cui, Y. Nanostructured sulfur cathodes. *Chem. Soc. Rev.* **42**, 3018–3032 (2013).
170. Kaiser, M. R., Liang, X., Liu, H.-K., Dou, S.-X. & Wang, J.-Z. A methodical approach for fabrication of binder-free Li₂S-C composite cathode with high loading of active material for Li-S battery. *Carbon N. Y.* **103**, 163–171 (2016).
171. Lee, S.-K., Lee, Y. J. & Sun, Y.-K. Nanostructured lithium sulfide materials for lithium-sulfur batteries. *J. Power Sources* **323**, 174–188 (2016).
172. Zheng, S. *et al.* In Situ Formed Lithium Sulfide/Microporous Carbon Cathodes for Lithium-ion Batteries. *ACS Nano* **7**, 10995–11003 (2013).
173. Cañas, N. A., Wolf, S., Wagner, N. & Friedrich, K. A. In-situ X-ray diffraction studies of lithium–sulfur batteries. *J. Power Sources* **226**, 313–319 (2013).
174. Jeong, S., Bresser, D., Buchholz, D., Winter, M. & Passerini, S. Carbon coated lithium sulfide particles for lithium battery cathodes. *J. Power Sources* **235**, 220–225 (2013).
175. Wang, D. H. *et al.* Conversion from Li₂SO₄ to Li₂S@C on carbon paper matrix : A novel integrated cathode for lithium-sulfur batteries. *J. Power Sources* **331**, 475–480 (2016).
176. Waluś, S. *et al.* Lithium/Sulfur Batteries Upon Cycling: Structural Modifications and Species Quantification by In Situ and Operando X-Ray Diffraction Spectroscopy. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1-5 (2015).
177. Meini, S., Elazari, R., Rosenman, A., Garsuch, A. & Aurbach, D. The Use of Redox Mediators for Enhancing Utilization of Li 2 S Cathodes for Advanced Li–S Battery Systems. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 915–918 (2014).
178. Fu, Y., Su, Y.-S. & Manthiram, A. Li₂S-Carbon Sandwiched Electrodes with Superior Performance for Lithium-Sulfur Batteries. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–5 (2014).
179. Walus, S. Accumulateur Lithium / Soufre : développement et compréhension des mécanismes électrochimiques. *Thèse, Université Grenoble Alpes* (2015).
180. Gladysz J.A, Wong, K. & Jick, S. Introduction of Sulphur into Organic Molecules via Lithium Triethylborohydride Reduction of S₈. *J.C.S Chem. Comm* **661**, 838–839 (1978).
181. Nan, C. *et al.* Durable carbon-coated Li₂(S) core-shell spheres for high performance lithium/sulfur cells. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 4659–63 (2014).
182. Sun, D., Hwa, Y., Shen, Y., Huang, Y. & Cairns, E. J. Li₂S nano spheres anchored to single-layered graphene as a high-performance cathode material for lithium/sulfur cells. *Nano Energy* **26**, 524–532 (2016).
183. Hwa, Y., Zhao, J. & Cairns, E. J. Lithium sulfide (Li₂S)/graphene oxide nanospheres with conformal carbon coating as a high-rate, long-life cathode for Li/S cells. *Nano Lett.* **15**, 3479–3486 (2015).
184. Kohl, M., Brückner, J., Bauer, I., Althues, H. & Kaskel, S. Synthesis of highly electrochemically active Li₂S nanoparticles for lithium–sulfur–batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 16307–16312 (2015).
185. Yu, M., Wang, Z., Wang, Y., Dong, Y. & Qiu, J. Freestanding Flexible Li₂S Paper Electrode with High Mass and Capacity Loading for High-Energy Li-S Batteries. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1–10 (2017).
186. Wu, F., Magasinski, A. & Yushin, G. Nanoporous Li₂S and MWCNT-linked Li₂S powder cathodes for lithium-sulfur and lithium-ion battery chemistries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 6064–6070 (2014).
187. Wu, F., Lee, J. T., Magasinski, A., Kim, H. & Yushin, G. Solution-Based Processing of Graphene-Li₂S Composite Cathodes for Lithium-Ion and Lithium-Sulfur Batteries. *Part. Part. Syst. Charact.* **31**, 639–644 (2014).

Chapitre I : Etude bibliographique

188. Wu, F. *et al.* Harnessing Steric Separation of Freshly Nucleated Li₂S Nanoparticles for Bottom-Up Assembly of High-Performance Cathodes for Lithium-Sulfur and Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–7 (2014).
189. Wu, F. *et al.* A Hierarchical Particle-Shell Architecture for Long-Term Cycle Stability of Li₂S Cathodes. *Adv. Mater.* **27**, n/a-n/a (2015).
190. Wang, C. *et al.* Slurryless Li₂S/Reduced Graphene Oxide Cathode Paper for High-Performance Lithium Sulfur Battery. *Nano Lett.* **15**, 1796–1802 (2015).
191. Zhou, G., Paek, E., Hwang, G. S. & Manthiram, A. High-Performance Lithium-Sulfur Batteries with a Self-Supported, 3D Li₂S-Doped Graphene Aerogel Cathodes. *Adv. Energy Mater.* **6**, 1–9 (2016).
192. Wang, D. H. *et al.* Li₂S@C composite incorporated into 3D reduced graphene oxide as a cathode material for lithium-sulfur batteries. *J. Power Sources* **313**, 233–239 (2016).
193. Wu, F. *et al.* Layered LiTiO₂ for the protection of Li₂S cathodes against dissolution: mechanisms of the remarkable performance boost. *Energy Environ. Sci.* **11**, 807–817 (2018).
194. Meng, X., Comstock, D. J., Fister, T. T. & Elam, J. W. Vapor-Phase Atomic-Controllable Growth of Amorphous Li₂S for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Nano* **8**, 10963–10972 (2014).
195. Xu, R. *et al.* Paving the Way for Using Li₂S Batteries. *ChemSusChem* **7**, 2457–2460 (2014).
196. Liu, J., Nara, H., Yokoshima, T., Momma, T. & Osaka, T. Li₂S cathode modified with polyvinylpyrrolidone and mechanical milling with carbon. *J. Power Sources* **273**, 1136–1141 (2015).
197. Chen, L., Liu, Y., Zhang, F., Liu, C. & Shaw, L. L. PVP-Assisted Synthesis of Uniform Carbon Coated Li₂S/CB for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 25748–25756 (2015).
198. Patel, M. U. M. *et al.* X-ray absorption near-edge structure and nuclear magnetic resonance study of the lithium-sulfur battery and its components. *Chemphyschem* **15**, 894–904 (2014).
199. Taiwo, O. O. *et al.* Investigating the evolving microstructure of lithium metal electrodes in 3D using X-ray computed tomography. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 22111–22120 (2017).
200. Kavčič, M. *et al.* Design and performance of a versatile curved-crystal spectrometer for high-resolution spectroscopy in the tender x-ray range. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 1–8 (2012).
201. Vizintin, A. *et al.* The mechanism of Li₂S activation in lithium-sulfur batteries: Can we avoid the polysulfide formation? *J. Power Sources* **344**, 208–217 (2017).
202. Zhang, L., Sun, D., Feng, J., Cairns, E. J. & Guo, J. Revealing the electrochemical charging mechanism of nanosized Li₂S by in situ and operando X-ray absorption spectroscopy. *Nano Lett.* **17**, 5084–5091 (2017).

**CHAPITRE II : Elaboration de
nanoparticules de sulfure de lithium,
Li₂S**

II.1. Motivation du travail

La forte polarisation de l'électrode, observée lors de la 1^{ère} charge témoigne de la difficulté d'activer le matériau Li₂S commercial, tandis que ce phénomène n'est pas observé lors des charges ultérieures. Comme discuté au chapitre I, cette barrière d'activation du Li₂S est, entre autre, attribuée à un processus d'oxydation de Li₂S en Li_{2-x}S difficile à l'état solide¹, le Li₂S étant un faible conducteur ionique et électronique. Elle est également probablement due au fait que la poudre de Li₂S commerciale présente une taille de particules microniques² (taille moyenne entre 10 et 20 μm), tandis que le Li₂S formé par réduction électrochimique du soufre précipite à l'échelle nanométrique en fin de décharge d'une cellule Li/S³. La taille des particules de Li₂S semble donc influencer le profil de potentiel et donc le mécanisme de première charge de Li₂S. C'est pourquoi, l'un des principaux objectifs de ces travaux de thèse consiste en l'étude de l'effet de la taille des particules de Li₂S sur le mécanisme de première charge d'une électrode à base de Li₂S. Et de ce fait, la première étape consiste à élaborer un matériau Li₂S nanométrique.

Plusieurs procédés, plus ou moins simples à mettre en œuvre, sont décrits dans la littérature (*cf.* chapitre I). Les deux procédés d'élaboration de Li₂S nanométrique qui ont été sélectionnés et étudiés au cours de ces travaux de thèse, en raison notamment de leur simplicité de mise en œuvre à notre échelle, sont : la dissolution de Li₂S dans l'éthanol et la réduction du soufre *via* LiEt₃BH. Ces procédés sont davantage décrits dans les paragraphes suivants ainsi que les caractérisations des matériaux obtenus en comparaison de la poudre de Li₂S commerciale.

II.2. Partie expérimentale – Caractérisations morphologiques et physico-chimiques de matériaux sensibles à l'air

La majeure partie des matériaux étudiés au cours de ces travaux sont des matériaux sensibles à l'air, leurs caractérisations physico-chimiques nécessitent donc de prendre des précautions particulières qui sont détaillées dans cette section.

L'utilisation d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon (dans le cas présent MBRAUN[®], taux d'O₂ et H₂O < 0,1 ppm) est indispensable pour la manipulation de Li₂S. Aussi les deux types de procédés d'élaboration des matériaux Li₂S présentés dans ce chapitre ont été réalisés sous gaz inerte d'argon. Tous les produits et le matériel sont séchés au préalable : 48h à 80°C en four BUCHI[®] pour les poudres, 48h en étuve à 55°C pour le matériel et, enfin, sur tamis moléculaire 3Å préalablement séché à 110°C pendant 48h pour les solvants.

Les caractérisations des différentes solutions et solvants par spectroscopie UV-visible présentées dans ce manuscrit ont été réalisées avec un spectromètre Shimadzu UV-2600 en mesure double faisceau (le solvant est mesuré en parallèle de la solution). Les cuves utilisées, sauf mention contraire, sont des cuves en quartz (Hellma Suprasil[®]) d'épaisseur 1 mm remplies en boîte à gants, fermées hermétiquement par un bouchon en téflon renforcé par du parafilm[®]. Les caractérisations par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance III HD et les tubes d'analyse ont été également remplis en boîte à gants puis étanchéifiés pour la mesure.

La morphologie des poudres et des électrodes à base de Li₂S a été observée au moyen d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB ; LEO 1530, Gemini). Afin de ne pas exposer à l'air les échantillons sensibles, une chambre de transfert spécialement adaptée au MEB a été utilisée et est présentée en Figure II-1. La métallisation sous atmosphère contrôlée de la surface des échantillons n'étant pas possible, la tension d'accélération des électrons du MEB a été abaissée de 5 kV à 3 kV afin de limiter les effets de charges du Li₂S isolant et obtenir des images exploitables. Par ailleurs, il convient de préciser ici que la majeure partie des matériaux observés au cours de ces travaux de thèse sont constitués d'agglomérats de particules plus ou moins gros. Il existe une confusion dans la littérature concernant l'emploi des termes *agrégats* et *agglomérats*⁴. Comme le conseillent Nichols *et al.*⁴, le terme *agglomérat* (particule secondaire) sera utilisé ici pour décrire un assemblage de particules primaires (les *crystallites*) faiblement liées entre elles au sein d'un solide poreux (poudre).

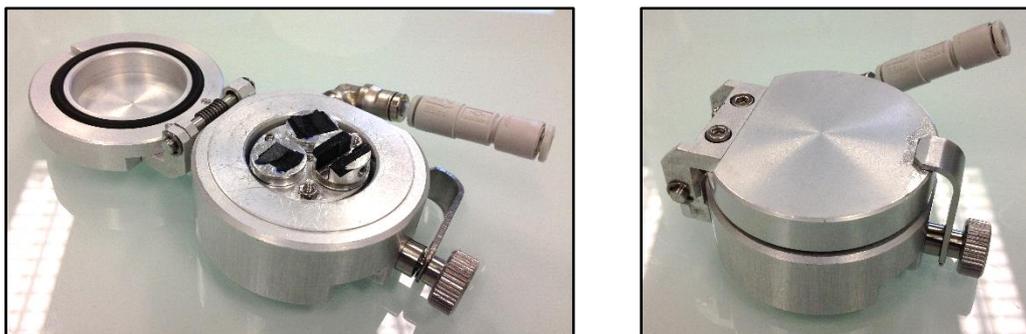


Figure II-1. Photographies de la chambre de transfert adaptée au MEB LEO 1530 Gemini, utilisée pour assurer le transport sous gaz inerte d'argon des échantillons à base de Li_2S .

Les caractérisations structurales ont été réalisées par Diffraction des Rayons X (DRX ; diffractomètre Bruker D8 Advance) en utilisant la raie $\text{K}_{\alpha 1}$ du cuivre comme source des rayons X ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Une nouvelle fois, des précautions particulières ont été prises pour assurer l'étanchéité à l'air des échantillons en les recouvrant d'un film Kapton® de $7 \mu\text{m}$ d'épaisseur. Une coupelle en quartz est utilisée pour analyser les poudres disponibles en quantité suffisante (Figure II-2 (a)). Pour les poudres en plus faibles quantités, ainsi que pour les électrodes, les échantillons sont placés sur des lamelles de verre (responsables d'une bosse amorphe observée aux bas angles sur les diffractogrammes, Figure II-2 (b) et (c)). Sauf mention contraire, tous les diffractogrammes RX ont été enregistrés par pas de 0.03° avec 1,1s par pas. Ces paramètres d'acquisition ont été choisis de manière à enregistrer un diffractogramme d'une heure maximum, durée qui a été mesurée préalablement comme correspondant à la durée maximale d'étanchéité à l'air du film Kapton®. Par ailleurs, les résultats de cette technique de préparation d'échantillon (avec le film Kapton®) ont été comparés à ceux obtenus par DRX en transmission où l'échantillon de poudre est préparé dans un capillaire en quartz scellé en boîte à gants.



Figure II-2. Photographies de la préparation des échantillons de poudres (a), (b) et d'électrodes (c) protégées par un film Kapton® et analysées par DRX.

Enfin, des mesures par spectrométrie photoélectronique X (XPS) ont été réalisées au moyen d'un spectromètre Versa Probe II. De la même façon que pour les caractérisations MEB, une chambre de transfert adaptée au spectromètre a été utilisée afin de maintenir les échantillons dans une atmosphère d'argon tout au long du transport entre la boîte à gants et le spectrophotomètre (Figure II-3 (a)). Les échantillons sont fixés sur la platine en boîte à gants au moyen d'un scotch double face en cuivre permettant l'évacuation des charges comme cela est présenté en Figure II-3 (b).

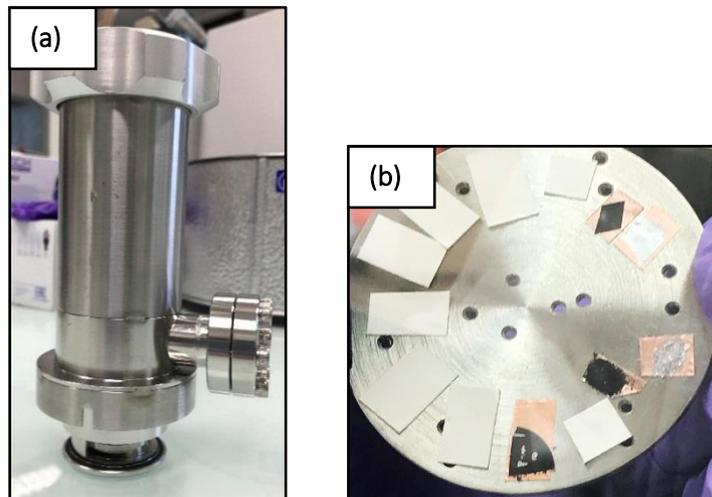


Figure II-3. Photographies de la chambre de transfert utilisée pour les mesures XPS (a), ainsi que de la platine porte-échantillon (b).

II.3. Li_2S commercial de référence

Le matériau Li_2S présente une structure cristallographique cubique de groupe d'espace $\text{Fm-}3\text{m}^5$. Le diffractogramme du Li_2S commercial (Alfa Aesar, 99,9 % metal basis, -200 mesh) est présenté sur la Figure II-4 où la phase cubique, identifiée selon la carte PDF n°00-026-1188 (indexée), présente les paramètres de maille $a = b = c = 5,71 \text{ \AA}$ et $\gamma = 90^\circ$. Elle est représentée par dix pics de Bragg sur la gamme d'angle 27° - 90° qui sont fins et intenses, et reflètent la haute cristallinité du Li_2S commercial. Aucune orientation préférentielle n'est observée dans ce matériau, les intensités relatives des pics sont conformes aux cartes JCPDS.

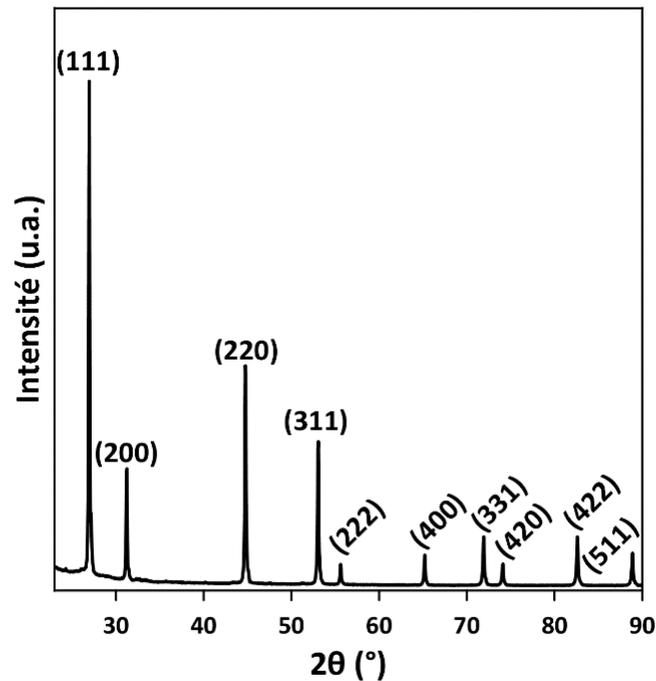


Figure II-4. Diffractogramme RX de la poudre de Li₂S commercial avec indexation (hkl) des pics de Bragg selon la carte PDF n°00-026-1188.

La taille des cristallites du Li₂S commercial est évaluée en première approximation après correction de la fonction instrumentale au moyen de la méthode de Scherrer dont le calcul s'effectue selon la formule suivante⁶ :

$$d = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta}$$

avec d la taille des cristallites (nm), 2θ l'angle du pic (rad), β la largeur à mi-hauteur (rad), λ la longueur d'onde du cuivre (0,156 nm) et k un facteur dépendant de la morphologie des particules ($0,89 \leq k \leq 1,39$ ⁶).

Afin de corriger la contribution instrumentale à la largeur des pics, un diffractogramme du LaB₆ est enregistré dans les mêmes conditions que le Li₂S. Le LaB₆ est utilisé pour sa haute cristallinité et pour sa taille de particules assez élevée pour considérer que l'élargissement des pics n'est dû qu'à la contribution de l'appareil. Les pics obtenus étant lorentziens, la fonction expérimentale est corrigée en faisant l'approximation de Cauchy⁶ :

$$\beta = \beta_{Li_2S} - \beta_{LaB_6}$$

Une taille moyenne de cristallites de **145 nm ± 5 nm** est calculée et confirmée sur plusieurs diffractogrammes. La morphologie des cristallites étant incertaine (voir caractérisations MEB), le facteur k l'est également, il est ici choisi égal à 1, ce qui correspond à un volume moyen de dimension apparente d , sans distinction particulière de morphologie^{6,7}. A ces valeurs de tailles de cristallites (supérieures à 100 nm), la méthode de Scherrer ne fournit qu'une approximation grossière de la taille des cristallites. Elle permet néanmoins de confirmer le caractère micrométrique du Li₂S commercial. Cependant, en diffraction des Rayons X, deux paramètres contribuent à l'élargissement des pics : la taille des cristallites et également la présence de microcontraintes internes dans le matériau. Les contributions de ces deux effets sur la largeur des pics (premier terme = taille des cristallites et deuxième terme = microcontraintes) peuvent être séparées par une approche Williamson-Hall exprimée selon :

$$\beta \cos \theta = \frac{\lambda}{d} + 4\varepsilon_s \sin \theta$$

Avec β , la largeur à mi-hauteur (rad), 2θ l'angle du pic (rad), λ la longueur d'onde du cuivre (0,156 nm) et ε_s les microcontraintes (%). La pente issue de la représentation de $\beta \cos \theta$ en fonction de $\sin \theta$ nous donne accès à la valeur des microcontraintes, et l'ordonnée à l'origine renseigne sur la taille des cristallites (Figure II-5).

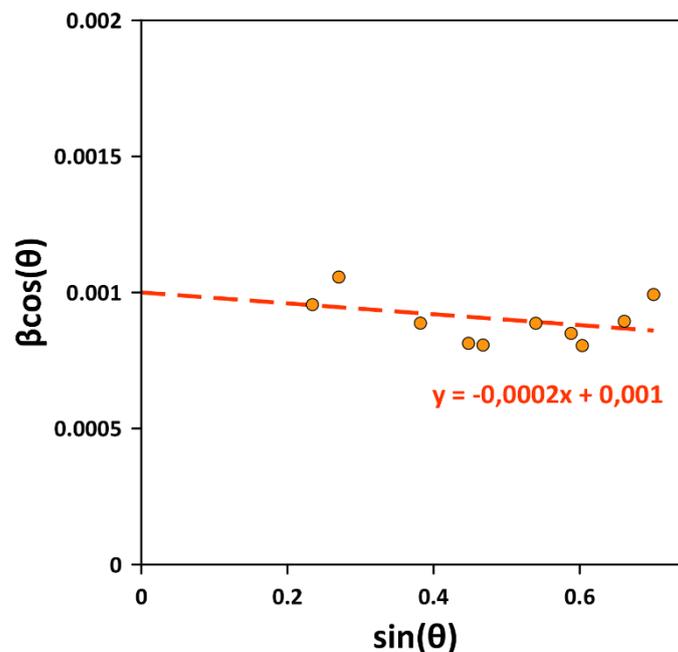


Figure II-5. Déconvolution de l'effet de taille des cristallites du Li₂S commercial de celui des microcontraintes sur la largeur des pics de diffraction par la méthode de Williamson-Hall⁶.

D'après la Figure II-5, les microcontraintes sont quasiment nulles au sein du matériau Li₂S commercial ($\varepsilon < 5.10^{-3} \%$) ce qui confirme un élargissement des pics purement dû à la taille des cristallites. Cette 2nde approche permet d'évaluer la taille des cristallites à **155 nm ± 5 nm**, ce qui est très proche de la valeur obtenue avec la méthode de Scherrer. Ces résultats confirment la grande dimension des cristallites de Li₂S commercial.

Le taux de cristallinité du matériau a été mesuré par une quantification de la phase amorphe. La méthode repose sur le mélange, de composition massique connue, d'une référence interne, ici du TiO₂ anatase, parfaitement cristallisé, avec de la poudre de Li₂S. Le mélange est analysé par DRX (Figure II-6) et l'aire des pics de chaque phase est mesurée. De manière à obtenir une moyenne de la proportion d'amorphe, la mesure est réalisée sur trois paquets de pics contenant un pic de chaque phase dont les positions angulaires sont proches ; à savoir les pics (111) du Li₂S et (101) du TiO₂, les pics (220) du Li₂S et (200) du TiO₂ et les pics (311) du Li₂S et (211) du TiO₂, comme cela est illustré en Figure II-6. Après normalisation des intensités par rapport à celle du pic (111) du Li₂S, le rapport des aires des pics des deux phases (TiO₂ et Li₂S) est calculé ce qui permet d'évaluer la fraction massique de Li₂S cristallisé selon :

$$\omega_{Li_2S \text{ cristallisé}} = \omega_{TiO_2} * \frac{A_{Li_2S}^{\ddagger}}{A_{TiO_2}} * \frac{k_{Li_2S}}{k_{TiO_2}}$$

$$\ddagger \frac{A_{Li_2S(111)}}{A_{TiO_2(101)}}, \frac{A_{Li_2S(220)}}{A_{TiO_2(200)}} \text{ ou } \frac{A_{Li_2S(311)}}{A_{TiO_2(211)}}$$

avec ω_i la fraction massique de chaque phase introduite dans le mélange (en %), A_i l'aire du pic de la phase i (en unité arbitraire) et k_i les coefficients d'absorption massique à la longueur d'onde $K_{\alpha 1}$ du cuivre. Ces coefficients d'absorption massiques sont calculés à partir des coefficients d'absorption tabulés des différents éléments, pondérés par leur fraction massique⁸. Les valeurs suivantes sont obtenues :

$$k_{Li_2S} = 65 \text{ cm}^2 \cdot g^{-1} \text{ et } k_{TiO_2} = 124 \text{ cm}^2 \cdot g^{-1}$$

La fraction massique d'amorphe est ensuite extraite selon :

$$\omega_{Li_2S \text{ amorphe}} = \omega_{Li_2S \text{ dans mélange}} - \omega_{Li_2S \text{ cristallisé}}$$

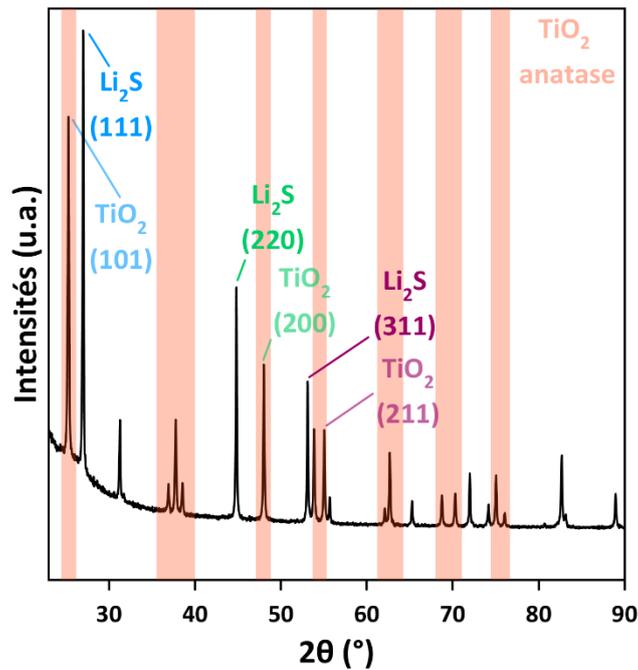


Figure II-6. Diffractogramme RX du mélange Li_2S commercial/ TiO_2 anatase 50/50 %m. Les pics de chaque phase, utilisés pour la quantification de la phase amorphe dans Li_2S , sont indiqués sur la figure. Chaque couleur identifie un paquet de deux pics de chacune des phases pour lequel le calcul de phase amorphe a été réalisé.

La moyenne du taux de phase amorphe dans le Li_2S commercial est ainsi évaluée à **18 % ± 10 %**. Il peut être étonnant de trouver une telle part de phase amorphe dans le matériau commercial mais la méthode de quantification du taux de cristallinité n'est pas idéale notamment à cause de la préparation des échantillons qui empêche de faire des acquisitions longues et donc d'avoir un meilleur rapport signal/bruit. De même un affinement de Rietveld aurait pu confirmer cette valeur mais du fait de la forte réactivité de Li_2S à l'humidité de l'air et de la technique de préparation des échantillons non idéale détaillée précédemment, il est impossible d'acquérir un diffractogramme pendant suffisamment de temps pour obtenir un rapport signal/bruit satisfaisant permettant l'application de la méthode de Rietveld. La méthode employée ici permet cependant de fournir une bonne approximation et de comparer les matériaux entre eux.

Après les analyses structurales, une mesure BET par adsorption de N_2 , a permis d'évaluer la surface spécifique de ce matériau à **~2,0 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$** . En prenant l'hypothèse de particules isotropes (sphériques ou cubiques), cette valeur de surface spécifique BET peut s'écrire :

$$S_{BET} = \frac{6}{\rho * d_{BET}}$$

Avec ρ , la densité du Li₂S égale à 1,66 g.cm⁻³ et d_{BET} , la dimension caractéristique de la particule (le diamètre dans le cas d'une particule sphérique et l'arrête dans le cas d'une particule cubique). La dimension caractéristique des particules constituant le Li₂S commercial est évaluée à **~0,9 μ m**.

Sur les images MEB de la Figure II-7 qui montrent la morphologie de cette poudre commerciale, de nombreux petits objets de l'ordre du micron sont visibles (~2 μ m), et cela malgré la présence d'agglomérats de plusieurs dizaines de micromètres. Le caractère isolant du Li₂S rendant l'acquisition d'images MEB à fort grossissement difficile, il a été compliqué d'estimer de manière exacte la taille des particules primaires en microscopie. Elle semble néanmoins être de l'ordre de quelques micromètres (entre 1 et 10 μ m) ce qui s'avère cohérent avec la mesure BET de la surface spécifique. La dispersion de la taille des particules secondaires apparaît quant à elle très hétérogène (plus de 30 μ m en moyenne voire davantage) et celles-ci forment de nombreux agglomérats. Cette dispersion en taille n'a malheureusement pas pu être évaluée précisément par granulométrie laser à cause de la réactivité de Li₂S avec l'air et l'éthanol présents lors de la mesure.

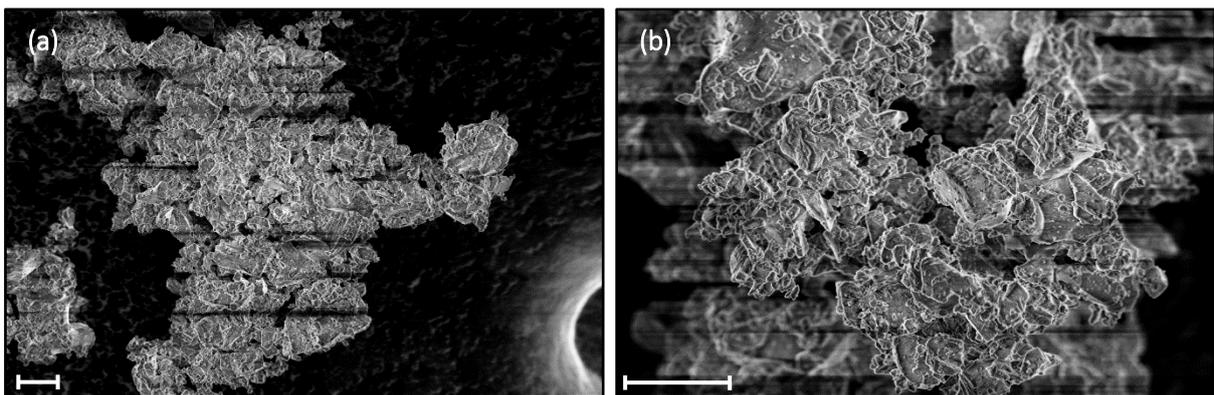


Figure II-7. Images MEB x2500 (a) et x6400 (b) du matériau Li₂S commercial (Alfa Aesar, 99,9 % metal basis, -200 mesh). La barre d'échelle correspond à 10 μ m.

Pour conclure sur ce matériau de référence Li₂S commercial, ses principales caractéristiques morphologiques sont résumées dans le Tableau II-1.

Tableau II-1. Résumé des principales caractéristiques morphologiques du matériau Li₂S commercial.

d_{MEB}* (μm)	d_{Scherrer} (nm)	ε_s (%)	d_{w-H} (nm)	Phase amorphe (%)	S_{BET} (m².g⁻¹)	d_{BET} (nm)
> 30 μm	145 ± 5	~ 0	155 ± 5	18 ± 10	2,0	900

*agglomérats

Dans toute la suite de ces travaux de thèse et en référence à la grande dimension des cristallites, le Li₂S commercial de référence sera nommé **Li₂S micrométrique (ou Li₂S micrométrique commercial)** en opposition aux deux autres matériaux Li₂S élaborés au laboratoire selon les procédés décrits ci-après, et dont les principales caractéristiques sont présentées dans les paragraphes suivants.

II.4. Procédé d'élaboration de Li₂S par dissolution dans l'éthanol

II.4.1. Description du protocole

Le sulfure de lithium est un matériau commercialisé par de nombreux fournisseurs de produits chimiques (Alfa Aesar, Sigma Aldrich, Albemarle...). Cependant, il n'est pas possible de trouver du Li₂S nanométrique sur le marché. Il a donc fallu mettre au point un procédé d'élaboration de Li₂S à l'échelle nanométrique que l'on nommera par la suite **Li₂S nanométrique** par opposition au Li₂S commercial **micrométrique**. Comme discuté au chapitre bibliographie, un des procédés les plus simples et faciles à mettre en œuvre pour obtenir une poudre nanométrique en laboratoire est de passer par la solubilisation/reprécipitation dans l'éthanol du Li₂S.

Cette voie de synthèse est entièrement réalisée en boîte à gants sous atmosphère contrôlée et consiste à dissoudre la poudre de Li₂S commercial (Alfa Aesar, 99,9 % metal basis, -200 mesh powder) dans de l'éthanol anhydre (Sigma Aldrich) séché sur tamis moléculaire 3 Å. L'étude de la limite de solubilité de Li₂S dans l'éthanol, présentée ci-après au paragraphe II.4.2., a montré que Li₂S était soluble au moins jusqu'à 1,5 mol.L⁻¹. Une concentration moyenne de 0,7 mol.L⁻¹ a alors été choisie pour la solution mère. Après plusieurs heures d'agitation, la solution,

de couleur jaune, de Li_2S dans l'éthanol, est centrifugée à $14,5 \cdot 10^3$ Rotations Par Minutes (RPM) pendant 10 à 20 minutes afin d'éliminer les impuretés présentes en suspension. Le surnageant est récupéré puis stocké en boîte à gants. Une poudre de Li_2S blanche/ivoire pulvérulente est ensuite récupérée après évaporation sous agitation du solvant. L'influence de la température d'évaporation sur la morphologie de la poudre sera discutée au cours de ce chapitre. La poudre obtenue *via* ce procédé sera appelée par la suite **Li_2S « dissolution »** en rappel de son protocole d'élaboration schématisé en Figure II-8.

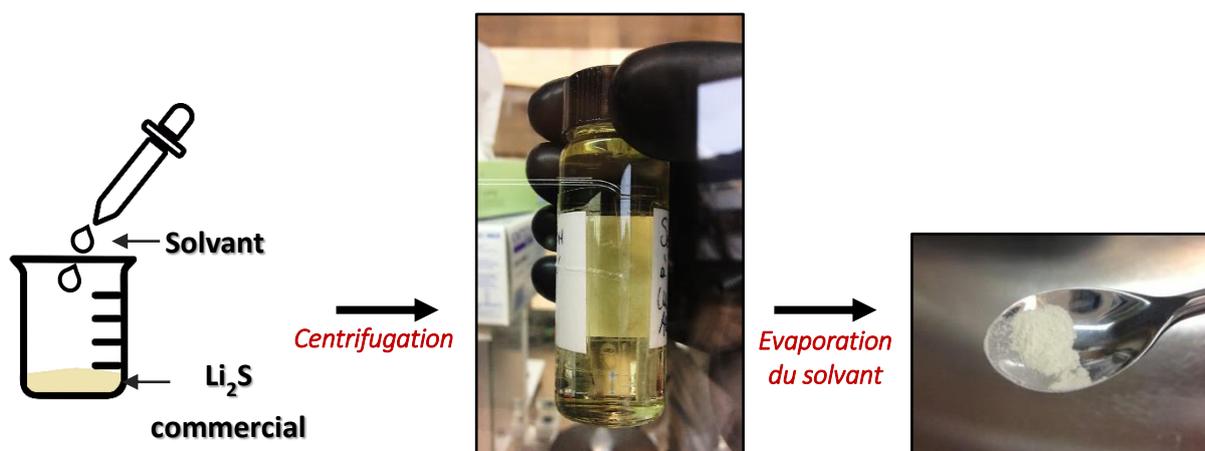


Figure II-8. Résumé du procédé d'élaboration de la poudre de Li_2S « dissolution ».

II.4.2. L'éthanol comme solvant de Li_2S

La première démarche a été de vérifier la stabilité de Li_2S dans l'éthanol en réalisant un dosage au sel de plomb (Figure II-9 (a)). Sans séchage de l'éthanol, la décoloration prononcée du sel de plomb (de blanc à marron) prouve qu'un dégagement de H_2S a lieu et donc que la réaction de dégradation de Li_2S : $\text{Li}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{LiOH} + \text{H}_2\text{S}$, se produit (Figure II-9 (b)). Cette réaction est due à la forte teneur en eau de l'éthanol évaluée par une mesure Karl Fisher à 150 ppm (anhydrous, Sigma Aldrich, 99%). Un séchage sur tamis moléculaire 3 Å a permis d'abaisser cette teneur en eau à 10 ppm rendant négligeable par la suite le dégagement de H_2S . La présence de LiOH dans les matériaux obtenus à partir de solutions de Li_2S dans l'éthanol a de plus été systématiquement contrôlée par DRX.

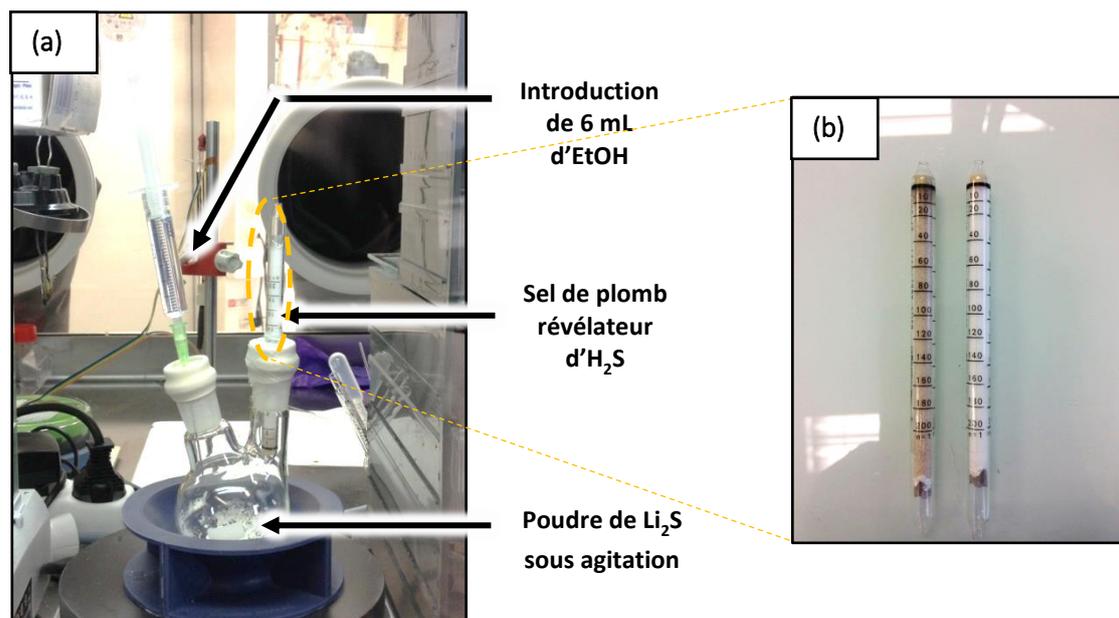


Figure II-9. Photographie du montage du dosage de H_2S par le sel de plomb lors de la solubilisation de Li_2S dans l'éthanol (a) et des cartouches de sel de plomb avant (blanc) et après (marron) réaction avec H_2S (b).

Peu de caractérisations de la solution de Li_2S dans l'éthanol sont répertoriées dans la littérature, l'espèce ou les espèces formées n'ont donc pas été clairement identifiées. La solution a donc été caractérisée par UV-visible (Figure II-10 (a)) et Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) (Figure II-11).

Alors que le solvant éthanol n'absorbe quasiment pas entre 200 et 700 nm, deux bandes d'absorption se distinguent pour les solutions de Li_2S dans l'éthanol à ~ 304 nm et ~ 367 nm (Figure II-10 (a)). Une bande intense est également visible en dessous de 270 nm mais dépasse la limite de saturation (fixée à 1 u.a.). Pour chacune des bandes, une évolution linéaire de l'absorbance en fonction de la concentration en Li_2S est obtenue (Figure II-10 (b)). La loi de Beer-Lambert à ces longueurs d'onde est validée ce qui confirme l'indépendance de/des espèce(s) présentes vis-à-vis de réactions de dismutation/antidismutation en fonction de la dilution.

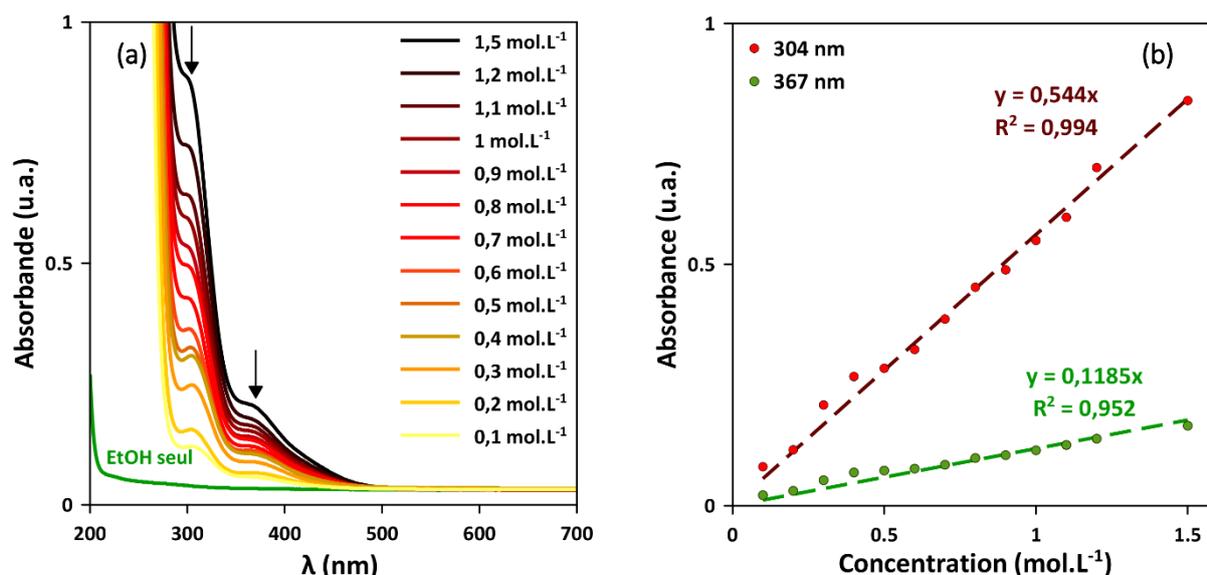


Figure II-10. Spectres UV-visible obtenus entre 200 nm et 700 nm pour des solutions de Li₂S dans l'éthanol à des concentrations allant de 0,1 mol.L⁻¹ à 1,5 mol.L⁻¹. Le spectre de l'éthanol seul est ajouté pour comparaison. - Les mesures ont été enregistrées en transmission (Shimadzu UV-2600, double faisceau) dans des cuves en quartz (Hellma, Suprasil®) de 1 mm d'épaisseur, remplies en boîte à gants et fermées hermétiquement par un bouchon en téflon (a). Régressions linéaires de l'absorbance en fonction de la concentration de la solution de Li₂S dans l'éthanol, de deux pics situés aux longueurs d'onde 304 nm et 367 nm (b).

Les valeurs de coefficients d'extinction molaires ont été mesurées à $\epsilon_{(304 \text{ nm})} = 5,62 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $\epsilon_{(367 \text{ nm})} = 1,18 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ pour les bandes à 304 nm et 367 nm respectivement, ce qui est faible comparé par exemple au coefficient du radical S₃^{•-} dans le TEGDME ($\epsilon = 4\,115 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ à 617 nm⁹).

Les bandes observées ici ne sont pas répertoriées dans la littérature dans laquelle les bandes d'absorption apparaissent généralement aux longueurs d'onde plus élevées avec les signatures classiques des polysulfures S₈²⁻ à ~500 nm¹⁰⁻¹² et 560 nm¹³, S₆²⁻ à 480 nm^{10,13}, S₄²⁻ à 420 nm¹³⁻¹⁶ et S₃^{•-} à 617 nm^{10,11,13-15,17}, bandes qui ne sont pas observées ici.

Li₂S étant faiblement soluble dans la majorité des solvants organiques couramment utilisés dans les batteries Li/S, à notre connaissance, aucune bande UV-visible n'est clairement attribuée à l'espèce S²⁻¹⁸. Par conséquent, nous attribuons ces signatures à celles de l'ion S²⁻ ou de la paire d'ions {S²⁻, 2Li⁺}, issus de la dissociation de Li₂S dans l'éthanol.

Enfin, une analyse RPE à 100K a permis de mettre en évidence l'absence de radical dans une solution de Li₂S à 0,7 mol.L⁻¹ dans l'éthanol (Figure II-11).

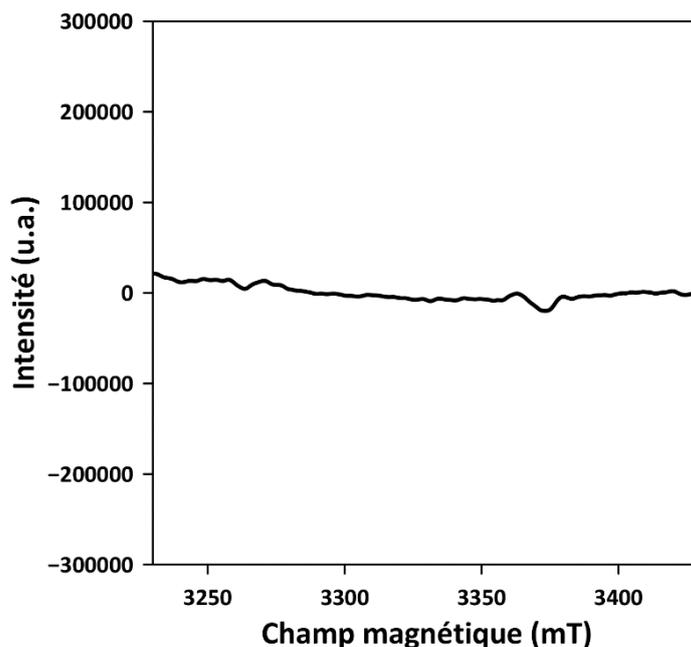


Figure II-11. Spectre RPE d'une solution de Li_2S à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'éthanol, enregistré à 100K à l'aide d'un appareillage Bruker (EMX, cavité ER-4192ST, ER-4131 VT).

La mise en solution de Li_2S commercial dans l'éthanol permet par ailleurs d'éliminer une impureté présente dans la poudre initiale. En effet, lors de la centrifugation de la solution de Li_2S , une poudre blanchâtre insoluble correspondant à environ 5 %m de la masse initialement introduite est récupérée. Une caractérisation par DRX permet de mettre en évidence la présence majoritaire de Li_2CO_3 (Figure II-12), composé pouvant provenir de la réaction de Li_2S avec CO_2 et H_2O ou de résidus de synthèse (Li_2CO_3 étant par exemple l'un des précurseurs d'élaboration de Li_2S à partir de soufre¹⁹). Quelques traces de Li_2SO_4 (précurseur également connu de Li_2S ²⁰) et de Li_2S résiduel sont également observés. Au regard de la pureté du matériau annoncée à 99,9 % (traces d'oxydes métalliques) par le fournisseur, cette fraction massique de 5 %m est assez élevée, une partie de ces impuretés peut être issue de la dégradation de Li_2S lors du stockage ou de la réactivité de celui-ci lors de sa mise en solution dans l'éthanol.

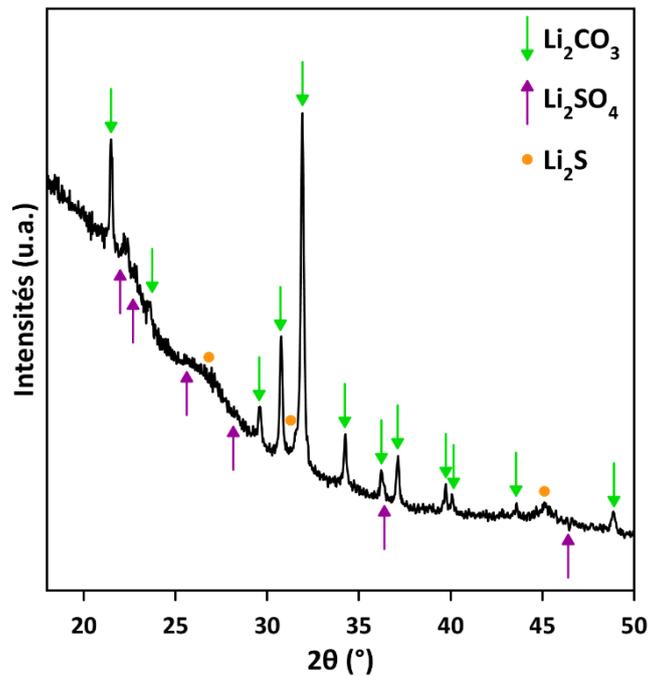


Figure II-12. Diffractogramme RX de la fraction insoluble recueillie après centrifugation à $14,5 \times 10^3$ RPM pendant 10 min d'une solution de Li_2S à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ dans EtOH.

En conclusion, la dissolution dans l'éthanol de Li_2S ne conduit pas à l'altération du composé en solution. En particulier, aucun radical n'est formé et aucune réaction parasite importante ne semble avoir lieu, ce qui a permis de confirmer que l'éthanol est un bon solvant pour la solubilisation de Li_2S , qui permet en outre l'élimination des impuretés comme Li_2CO_3 . L'influence de cette méthode de préparation sur la taille et la morphologie des particules est discutée dans le paragraphe suivant.

II.4.3. Caractérisations de Li_2S « dissolution »

II.4.3.1. Caractérisations morphologiques

La caractérisation DRX de la poudre obtenue après évaporation du solvant à 75°C (\sim température d'ébullition d'EtOH) montre que le Li_2S cristallise selon la phase cubique de type antifuorite $\text{Fm-}3\text{m}^{21}$ (PDF n°00-026-1188), de manière comparable au matériau Li_2S commercial (Figure II-13). Les pics de Bragg sont cependant nettement plus larges que ceux du Li_2S précurseur commercial, ce qui traduit une réduction de la taille des cristallites.

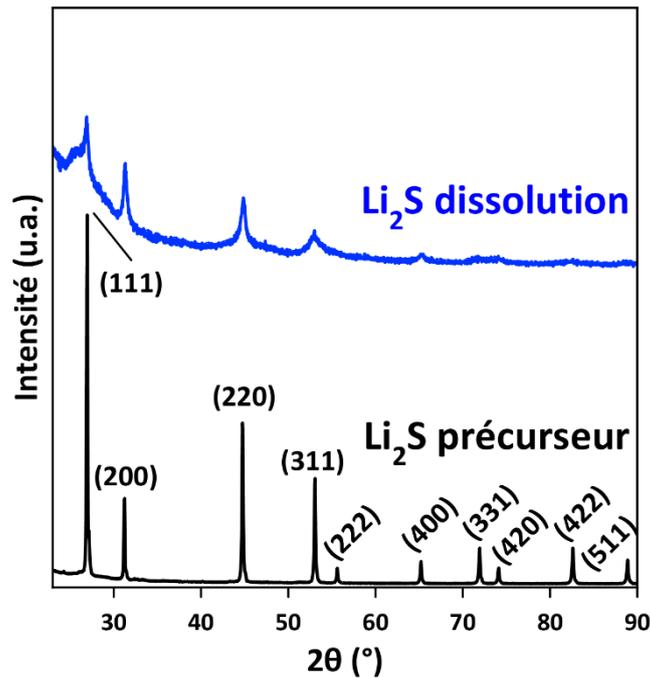


Figure II-13. Diffractogramme RX de la poudre de Li_2S « dissolution » obtenu après évaporation d'une solution de Li_2S dans l'éthanol à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ à 75°C en boîte à gants – Comparaison avec le diffractogramme du Li_2S précurseur commercial. L'indexation des réflexions de Bragg est faite selon la carte PDF n°00-026-1188.

La répartition des intensités relatives est différente entre les deux matériaux. Par exemple, le rapport des intensités du pic (200) à $\sim 31,42^\circ$ avec le pic (111) à $\sim 27^\circ$, est d'environ 0,2 pour le Li_2S précurseur, contre ~ 1 pour le « Li_2S dissolution ». Le pic (222) n'est plus visible pour le « Li_2S dissolution » alors que les pics (200) et (400) sont au contraire plus intenses, traduisant une orientation préférentielle selon la famille de plans $\{200\}$. Par ailleurs, le pic (311) est beaucoup plus large que les autres ce qui signifie que les dimensions perpendiculaires à ce plan sont en moyenne plus faibles. Ces observations structurales laissent sous-entendre une croissance des grains de Li_2S en forme de plaquettes et/ou d'aiguilles que l'on retrouve d'ailleurs sur les clichés observés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) (Figure II-15).

Le calcul de Scherrer a permis d'évaluer la taille moyenne des cristallites selon les pics (200), (220) et (400) à environ **18 nm \pm 5 nm** et d'environ **6 nm \pm 5 nm** selon le pic (311). Ces résultats confirment l'orientation préférentielle du matériau et la forme des cristallites en plaquettes/aiguilles (anisotropie). Néanmoins, le procédé d'élaboration utilisé ici a bien conduit à la réduction de la taille des cristallites par rapport au matériau de départ. L'application de la méthode Williamson-Hall (Figure II-14) montre que contrairement au Li_2S précurseur

commercial, le Li₂S « dissolution » possède des microcontraintes internes. De nouveau, du fait de l'anisotropie du matériau, deux familles de plans (hkl) sont distinguables :

- La 1^{ère} dont les harmoniques sont du type **(hk1)**, h,k impair, **(h22)**, h pair.
- La 2^{ème} dont les harmoniques sont du type **(hk0)** avec h, k pairs.

Les microcontraintes sont évaluées à $\epsilon_{s1} = 1 \%$ pour la 1^{ère} famille et $\epsilon_{s2} = 0,45 \%$ pour la seconde famille (présence de défauts structuraux, distorsion de plans...) pour une taille de cristallites de **68 nm ± 5 nm** et **12 nm ± 5 nm** respectivement. Ces valeurs sont supérieures aux valeurs obtenues par le calcul de Scherrer, ce qui est logique puisque la méthode Williamson-Hall s'affranchit de l'élargissement des pics dû aux microcontraintes. Elles confirment cependant une nouvelle fois les cristallites en plaquettes/aiguilles visibles au MEB. Le procédé par dissolution/évaporation entraîne donc la formation de contraintes dans la structure du matériau ce qui permet sans doute d'expliquer l'asymétrie et l'allure très évasée des pieds de pics de diffraction. En particulier, le pic (311) se distingue des autres ce qui démontre là encore une forme non isotrope des cristallites (confirmée par les calculs de Scherrer et Williamson-Hall).

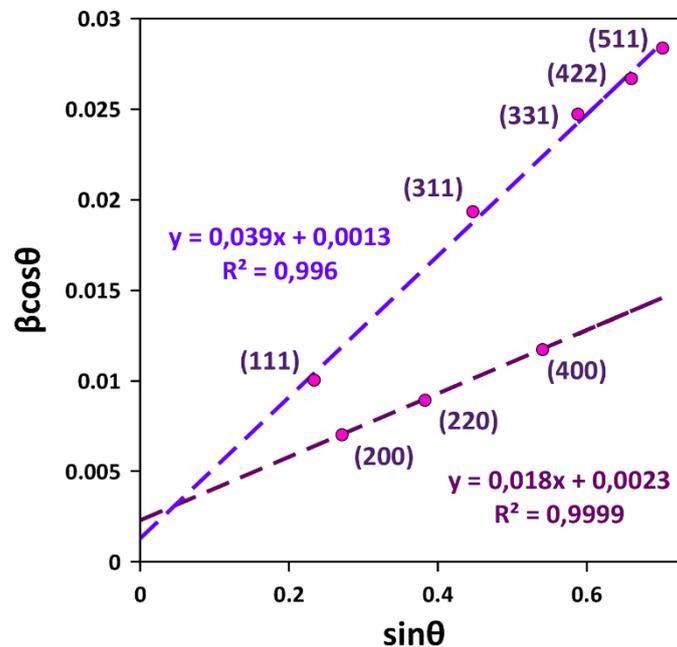


Figure II-14. Déconvolution de l'effet de taille des cristallites de celui des microcontraintes sur la largeur des pics de diffraction du Li₂S « dissolution » par l'approximation Williamson-Hall⁶.

Ce procédé d'élaboration de Li₂S modifie fortement la cristallinité du matériau car la moyenne du taux de la phase amorphe y est évaluée à **85 % ± 10 %**. Le Li₂S « dissolution » est donc très faiblement cristallin, ce qui explique les faibles intensités des pics de diffraction.

Par ailleurs, une importante augmentation de la surface BET a été mesurée pour ce matériau avec une valeur de **140 m².g⁻¹**, soit 68 fois celle mesurée pour le Li₂S commercial. Ce matériau est donc beaucoup plus divisé que le Li₂S commercial. Pour simplifier mais en gardant une bonne approximation, une géométrie isotrope des particules est supposée et permet d'évaluer leur dimension caractéristique à **~13 nm**, valeur quasiment identique à la taille des cristallites obtenue pour la deuxième famille de plans ((111), (311), (331) ...), ce qui est parfaitement cohérent car la mesure BET qui révèle essentiellement les plus petites dimensions.

Les images MEB présentées en Figure II-15 montrent une grande hétérogénéité de forme des particules pour ce matériau. Des structures de formes assez irrégulières en aiguilles ou en prismes allongés de l'ordre de quelques microns (et d'épaisseur inférieure à 0,5 µm) se distinguent sur les Figures II-15 (a) et (b). D'autres, en feuillets/plaquettes et rosaces inférieures à 1 µm, et d'épaisseur inférieure à 0,05 µm, ponctuellement reportées dans la littérature²² sont clairement visibles à plus fort grossissement (Figures II-15 (c) et (d)). Ces structures sont similaires à celles observées par Carbone *et al.*²² et en sont en accords avec les résultats DRX.

En conclusion, des structures anisotropes (plaquettes et aiguilles), de faible dimension (< 30 nm) mais assemblées en agglomérats de grande dimension (> 30 µm) sont observées en accord avec la DRX et la mesure BET. L'impact principal de ce procédé est donc la réduction de la taille des cristallites et l'augmentation de la porosité des agglomérats.

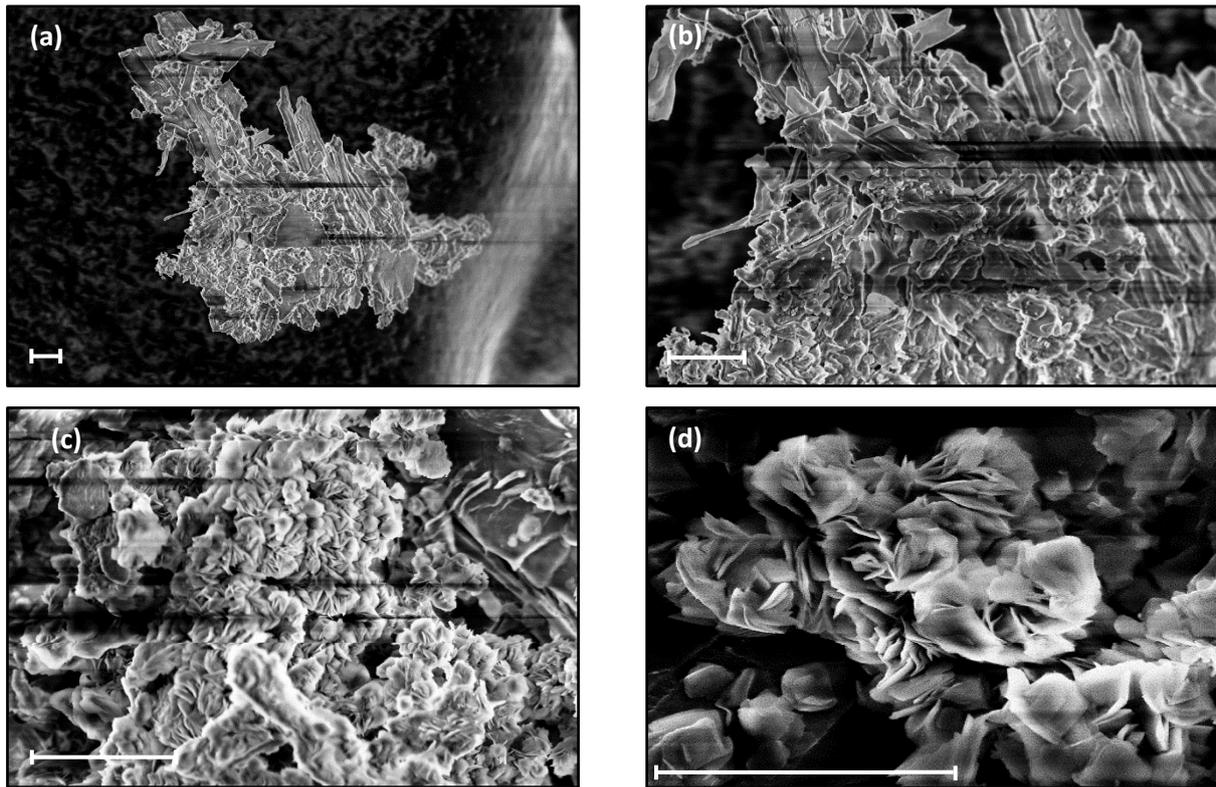


Figure II-15. Images MEB de la poudre de Li_2S « dissolution » obtenues à différents grossissements (a), (b), (c), (d). La barre de mesure correspond pour chaque photo à $5\ \mu\text{m}$ et $2,5\ \mu\text{m}$ pour (d).

Par ailleurs, il est probable que la température d'évaporation du solvant influence fortement la morphologie de la poudre ainsi que la réponse en diffraction des rayons X. Cette étude fait l'objet du paragraphe suivant.

II.4.3.2. Influence de la température d'évaporation du solvant

L'influence de la température d'évaporation du solvant sur la cristallinité de la poudre de Li_2S a été étudiée. En complément des tests réalisés à 75°C (décrits précédemment), la température d'évaporation de l'éthanol a été limitée à 60°C ou au contraire augmentée à 100°C , tandis que les poudres obtenues ont été caractérisées par DRX (Figure II-16).

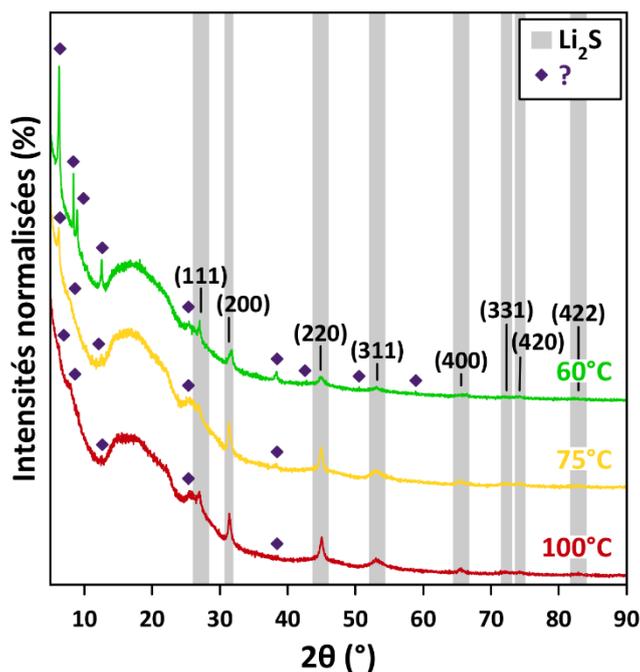


Figure II-16. Diffractogrammes RX de poudres de Li_2S « dissolution » obtenues par évaporation de l'éthanol à différentes températures : 60°C , 75°C et 100°C . Afin de pouvoir comparer les matériaux, les intensités ont été normalisées par rapport au pic (111) du Li_2S .

L'analyse MEB n'a pas permis de mettre en évidence un changement de la morphologie des particules avec la température d'évaporation de l'éthanol. En revanche, de nouveaux pics de diffraction apparaissent en particulier à une température d'évaporation de 60°C (signalés par des losanges violets sur la Figure II-16). L'analyse de l'éthanol par GC-MS n'a révélé aucune impureté présente dans le solvant, qui aurait pu co-cristalliser avec Li_2S . Par ailleurs, afin de s'assurer que cette phase ne résulterait pas d'une mauvaise préparation de l'échantillon ou d'une exposition à l'air pendant l'acquisition du diffractogramme, une mesure par DRX en transmission (dans un capillaire préparé et scellé en boîte à gants) a été réalisée et a confirmé ces observations. Quelques pics ont pu être attribués à la phase LiOH (probablement issue de la réaction de Li_2S avec l'eau présente dans l'éthanol) mais aucune table de diffraction n'a permis d'identifier les autres pics. La température d'évaporation du solvant pour la suite des travaux a été fixée à 75°C car elle présente le meilleur compromis en termes de proportion de pics d'impuretés et d'énergie consommée.

Des analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) du proton et du carbone C^{13} menées dans le diméthylsulfoxyde (DMSO) deutéré ont cependant mis en évidence la présence d'éthanol résiduel dans le matériau, même si la réponse en RMN du proton n'a pas permis de

détecter le proton de la fonction alcool (Voir Annexe n°2 pour les spectres). En effet les déplacements chimiques en C¹³ du CH₂ et du CH₃ correspondent à ceux de l'éthanol et non pas à ceux de l'éthanolate de lithium (LiOEt), qui était pressenti comme produit de la réaction du Li₂S et de l'éthanol. La proportion d'éthanol résiduel déterminée par RMN du proton, malgré le séchage intensif de la poudre, est d'environ 5 %m. On ne peut cependant pas exclure la présence d'un composé LiOEt · X-EtOH, donnant en RMN ¹³C un déplacement intermédiaire. De plus, un singulet est clairement observable à un déplacement chimique de -4 ppm (zone caractéristique des hydrures), cette signature n'est pas corrélée aux protons de l'éthanol, elle est donc la signature d'un autre composé présent dans le milieu. Nous ne pouvons pas exclure que ce composé observé à -4 ppm puisse provenir d'une réactivité entre les traces d'eau du DMSO deutéré et du Li₂S. Il n'a pas été possible d'identifier clairement ce composé, mais la présence de LiH semble peu compatible avec une réaction dans l'éthanol.

Très peu de données DRX sur LiOEt sont reportées dans la littérature, seule une publication de 1976 rapporte sans grande précision les 25 premières raies de diffraction de l'éthanolate de lithium. De plus, Ya *et al.*²⁵ évoquent le fait que LiOEt serait solvaté par deux molécules d'éthanol lorsque la température d'évaporation du solvant est inférieure à 63°C : la phase solide présente pourrait donc être composée de LiOEt · 2EtOH. Cependant aucune donnée cristallographique n'étant rapportée pour ce composé, tout ou partie des pics de diffraction observés dans notre cas lui sont probablement attribuables, tout comme une possible signature UV-visible. En DRX, les nombreux pics aux bas angles attestent d'un composé ayant une grande maille cristalline, ce qui serait cohérent pour un composé solvaté comme LiOEt · 2EtOH. Par ailleurs, plus la température d'évaporation du solvant augmente, moins ces pics aux bas angles sont visibles, ce qui indiquerait que l'éthanolate de lithium est effectivement désolvaté après élimination de l'éthanol résiduel à plus haute température. Cet éthanol résiduel dans la structure du matériau pourrait également expliquer les microcontraintes internes observées pour le Li₂S « dissolution ».

Ce composé peut être obtenu par réaction de S²⁻, base du couple HS⁻/S²⁻ (pKa, = 12,9²⁶) avec l'éthanol EtOH/EtO⁻ (pKa de 15,9²⁶), conduisant à la formation de SH⁻ et EtO⁻ qui en présence d'ions Li⁺ produisent l'éthanolate de lithium (EtOLi) et l'hydrogénosulfure de lithium (LiSH).

De plus, Kurzin *et al.* ont montré en réalisant des solutions de Na₂S dans l'éthanol et en filtrant les résidus solides, que NaSH est majoritairement présent dans la phase solide alors que NaOEt

se retrouve dans la phase liquide²³. Un phénomène similaire pourrait se produire lors de la dissolution de Li₂S dans l'éthanol.

En conclusion, le Tableau II-2 rassemble les principales données physico-chimiques mesurées pour Li₂S « dissolution ». Le principal avantage de la technique d'élaboration par solubilisation/évaporation reste donc sa facilité de mise en œuvre et les possibilités d'élaboration des électrodes qu'elle ouvre. Cependant, elle possède des inconvénients : la formation de phases supplémentaires (difficulté d'élimination du solvant), un matériau quasiment amorphe et l'utilisation de Li₂S commercial coûteux (7,45€/g pour un lot de 250g²⁷). Un autre procédé d'élaboration a donc été envisagé en exploitant la réduction du soufre en voie liquide.

Tableau II-2. Résumé des principales caractéristiques physico-chimiques et morphologiques du matériau Li₂S « dissolution ».

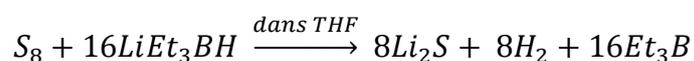
d_{MEB}* (μm)	d_{Scherrer} (nm)	ε_S (%)	d_{W-H} (nm)	Phase amorphe (%)	S_{BET} (m².g⁻¹)	d_{BET} (nm)
> 30 μm	18 ± 5	1	68 ± 5	85 ± 10	140	13
	6 ± 5	0,45	12 ± 5			

**agglomérats*

II.5. Procédé d'élaboration de Li₂S par réduction du soufre

II.5.1. Description du protocole

En 1978, Gladysz *et al.*²⁸ présentent une méthode de synthèse de Li₂S en solution dans le tétrahydrofurane (THF) *via* la réduction de soufre élémentaire par le triéthylborohydrure de lithium, LiEt₃BH. Le principe réside en la réduction spontanée de S₈ selon la réaction suivante en une seule étape :



L'utilisation de cette méthode revient à environ 4,4€/g_{Li₂S} lorsqu'environ 368g de Li₂S (quantité formée pour 1L de solution de LiEt₃BH acheté) sont formés^{27,29}, elle est donc *a priori* moins onéreuse que la méthode précédente. Le LiEt₃BH est un réducteur puissant qui est utilisé en solution à 1,0 mol.L⁻¹ dans le THF et commercialisé sous le nom de solution Super Hydride® (Sigma Aldrich)²⁹. Cette solution, ainsi que le Li₂S formé pendant la réaction, sont sensibles à l'air et doivent être manipulés sous atmosphère contrôlée. Ainsi, la synthèse est entièrement réalisée sous atmosphère argon, le montage utilisé, dont le schéma est présenté en Figure II-17, est préalablement préparé en boîte à gants où le soufre anhydre est introduit dans le ballon et la solution dans l'ampoule de coulée. Cette réaction libère un volume important de dihydrogène, c'est pourquoi elle n'est pas réalisée en boîte à gants (réduction des tamis moléculaires), mais à l'extérieur sous flux d'argon. La solution de LiEt₃BH dans le THF est introduite goutte à goutte afin de contrôler le dégagement de H₂ et prévenir d'une surpression, jusqu'à apparition des premiers cristaux de Li₂S. La suspension de Li₂S dans THF est ensuite laissée sous agitation pendant environ 2h pour s'assurer que la réaction soit complète, avant évaporation du solvant sous vide. Enfin, la poudre récupérée est lavée dans le THF puis centrifugée et séchée plusieurs fois en boîte à gants afin d'éliminer le résidu organique majoritaire Et₃B (soluble dans le THF). L'efficacité du lavage est évaluée par une caractérisation GC-MS du solvant de lavage qui permet de détecter la présence du résidu organique Et₃B. Une fois que le Et₃B n'est plus détecté par GC-MS dans le THF de lavage, le Li₂S obtenu est considéré comme propre (Figure II-17 (c)). Un rendement d'environ 85 % est

obtenu en moyenne pour cette technique d'élaboration et le Li_2S élaboré selon cette méthode sera appelé Li_2S « réduction » par la suite.

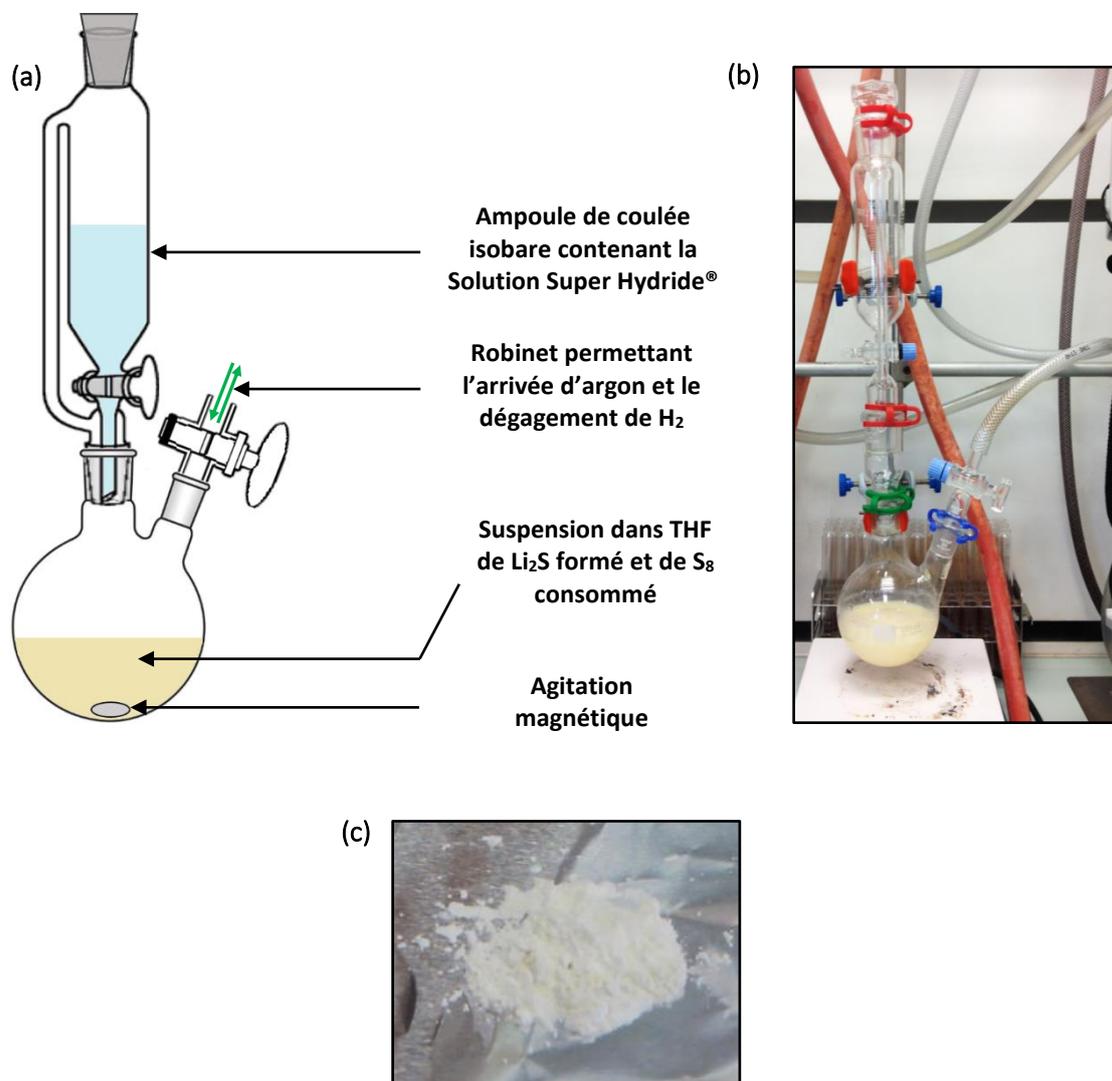


Figure II-17. Schéma du procédé d'élaboration de Li_2S en voie liquide par réduction du soufre *via* LiEt_3BH . (a) – Photographie du montage (b) – Poudre de Li_2S obtenue après lavages et séchage (c). Le montage est entièrement réalisé en boîte à gants puis est placé sous flux d'argon pendant toute la durée de la réaction.

II.5.2. Caractérisations de Li_2S « réduction »

La caractérisation du matériau Li_2S « réduction » par DRX montre que la phase obtenue est cubique de structure Fm-3m tout à fait similaire à la phase observée pour le Li_2S précurseur commercial (Figure II-18). Les intensités relatives suivent les valeurs des fiches de référence

JCPDS ce qui montre que les cristallites de ce matériau sont isotropes (contrairement au Li_2S « dissolution »). La largeur plus importante des pics de diffraction pour le Li_2S « réduction » par rapport au Li_2S commercial traduit quant à elle une taille des cristallites plus faible (Figure II-18).

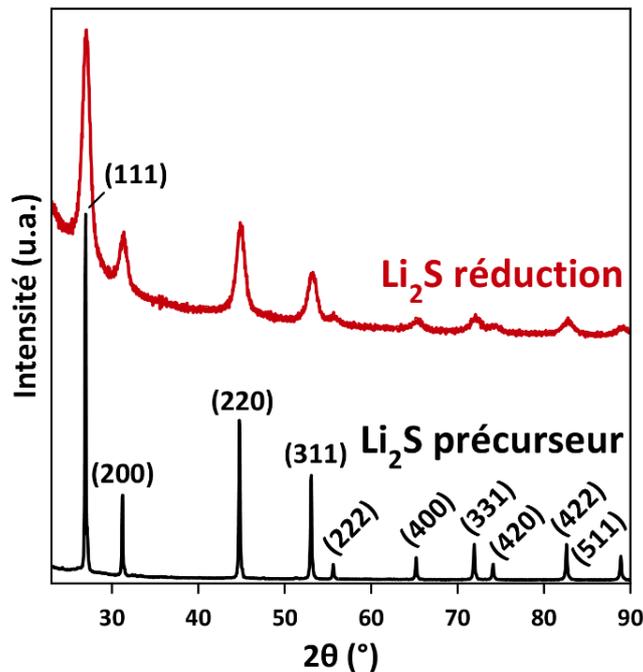


Figure II-18. Diffractogramme RX de la poudre de Li_2S « réduction » – Comparaison avec le diffractogramme de Li_2S précurseur commercial – Indexation des réflexions de Bragg selon la carte PDF n°00-026-1188.

Un calcul de Scherrer a permis d'évaluer la taille moyenne des cristallites de ce matériau à environ **9 nm ± 5 nm**. L'approche Williamson-Hall présentée en Figure II-19 montre que ce matériau possède également des microcontraintes internes évaluées à $\epsilon_s = 0,22 \%$ (Figure II-19), deux fois moins importantes que pour le Li_2S « dissolution ». Toujours selon cette même approche, la taille des cristallites est évaluée à environ **11 nm ± 5 nm** ce qui est en bon accord avec la valeur obtenue par la méthode de Scherrer. Enfin, les caractérisations DRX ont permis de mesurer la part de Li_2S amorphe à environ **63 ± 10 %** selon le même protocole que détaillé pour le Li_2S commercial. Cette technique d'élaboration de Li_2S permet donc bien d'obtenir des nanocristallites isotropes sans passer par l'emploi de précurseur Li_2S commercial coûteux et impur. L'inconvénient principal reste que le matériau est majoritairement amorphe.

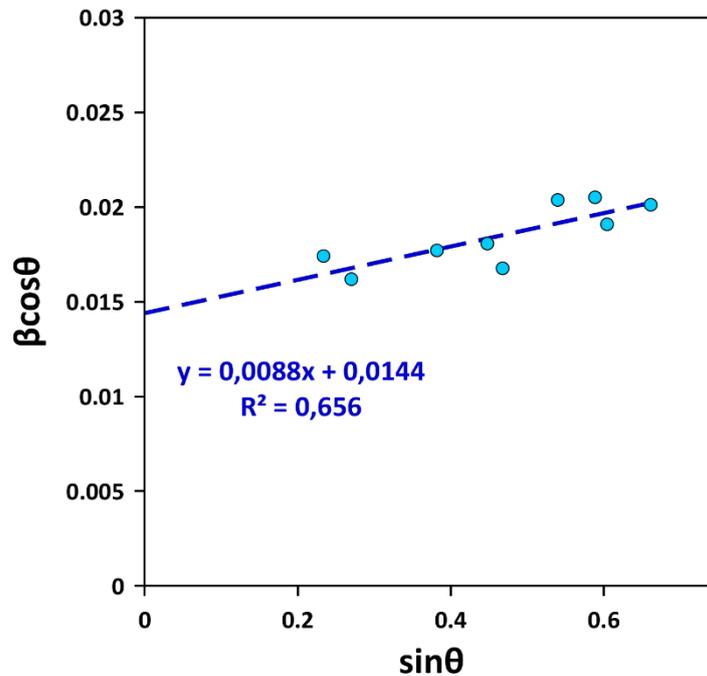


Figure II-19. Déconvolution de l'effet de taille des cristallites de celui des microcontraintes sur la largeur des pics de diffraction du Li₂S « réduction » par la méthode de Williamson-Hall⁶.

Par ailleurs, parmi les trois types de matériaux, le Li₂S « réduction » possède la plus grande surface spécifique mesurée par BET avec **159 m².g⁻¹**. En supposant une géométrie isotrope simplifiée des particules, leur dimension caractéristique peut être évaluée à **~11 nm ± 2 nm**, ce qui est en très bon accord avec la mesure de la taille des cristallites par DRX.

A nouveau, peu de différences sont visibles par MEB à faible grossissement entre le Li₂S « réduction » et le Li₂S commercial. En effet, le Li₂S « réduction » présente de gros agglomérats de plusieurs dizaines de micromètres (Figures II-20 (a) et (b)) ainsi que des particules polygonales plus petites de l'ordre du micron (Figure II-20 (c)).

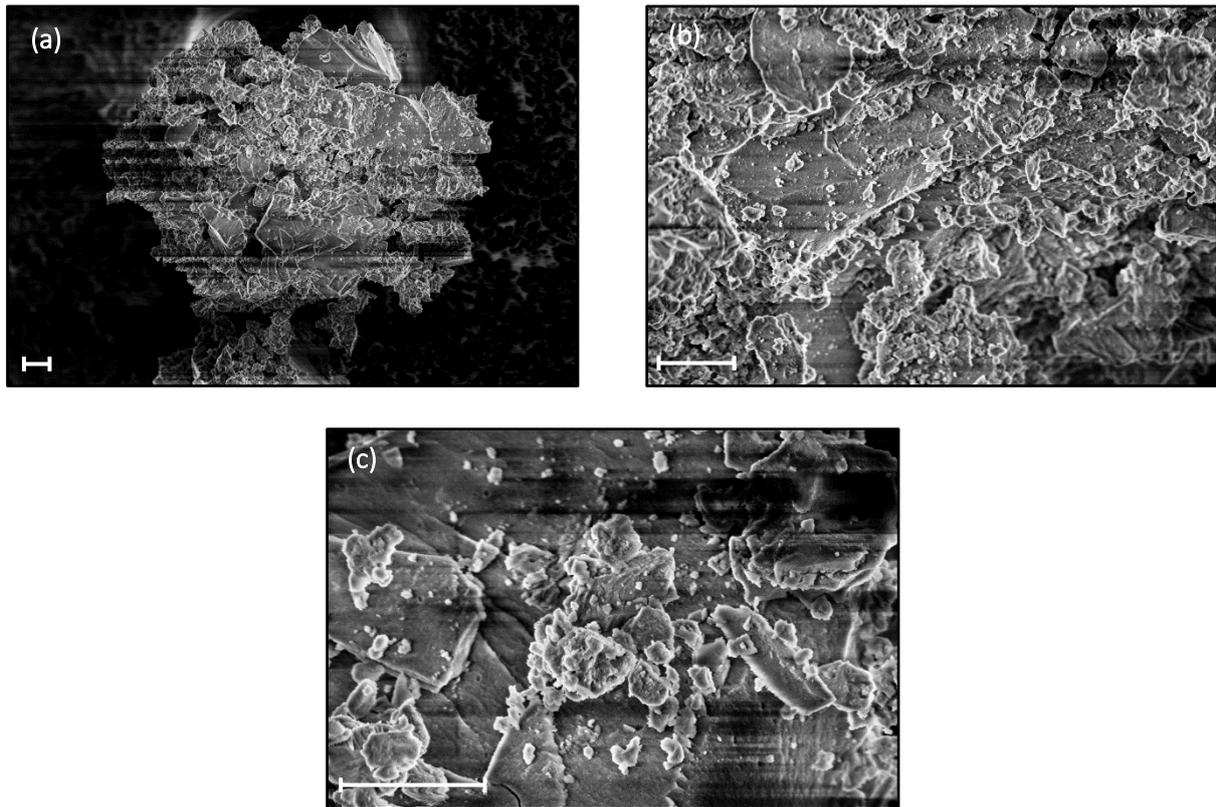


Figure II-20. Images MEB de la poudre de Li_2S « réduction » obtenues à différents grossissements (a), (b), (c). La barre de mesure correspond pour chaque photo à 5 μm .

La différence entre les deux matériaux Li_2S nanométriques préparés lors de cette étude (« dissolution » et « réduction »), est clairement visible à fort grossissement comme présenté sur la Figure II-21.

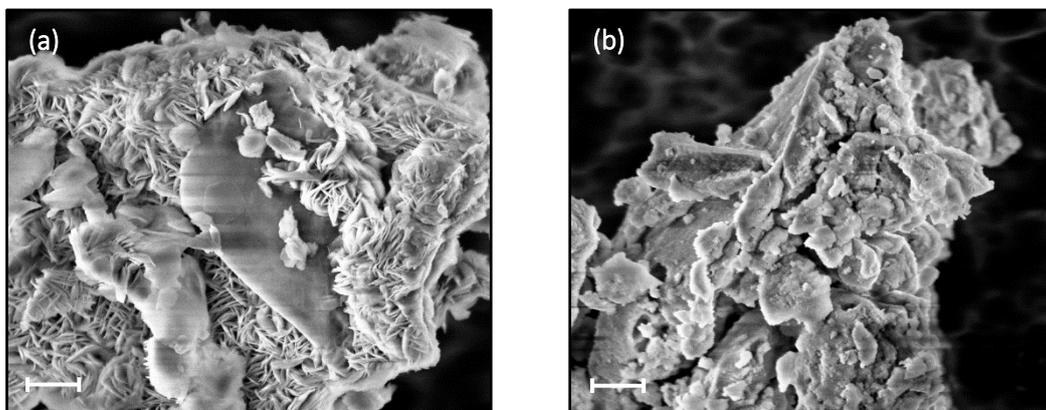


Figure II-21. Clichés MEB à fort grossissement de la poudre de Li_2S « dissolution » (a) en comparaison de la poudre de Li_2S « réduction » (b) - La barre d'échelle représente 1 μm dans les deux cas.

La structure en feuillets est en effet absente dans la poudre de Li_2S « réduction ». Par ailleurs, l'aspect de la poudre diffère d'un lot à l'autre notamment au niveau de sa couleur qui peut varier du blanc nacré au jaune pâle. Ces différences d'aspect ont été reliées aux conditions de lavage de la poudre au THF. Afin de s'assurer que ce post-traitement ne modifie pas la morphologie des particules (agglomération, dissolution partielle...), les clichés MEB de la même poudre lavée et non lavée ont été enregistrés et sont présentés en Figure II-22. Peu de différences sont visibles entre les deux clichés, le lavage au THF a donc peu d'influence sur la morphologie des particules et des agglomérats, tout en permettant d'éliminer les résidus de produits organiques (LiEt_3BH , triéthylborane : Et_3B ...). Cependant, des analyses XPS ont montré que la contribution de l'orbitale 1s du carbone était légèrement plus importante pour une poudre lavée au THF par rapport à une poudre non lavée. Il est donc éventuellement possible que le lavage au THF produise un dépôt de carbone à la surface des particules de Li_2S .

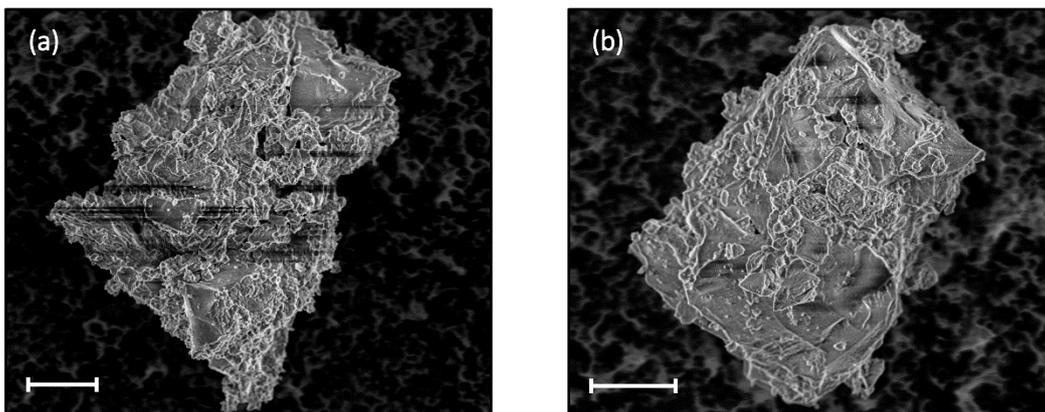


Figure II-22. Clichés MEB de la poudre de Li_2S « réduction » issue du même lot avant lavage au THF sous agitation (a) et après trois lavages au THF, centrifugation et séchage en boîte à gants (b). La barre d'échelle représente 10 μm .

Pour conclure sur les caractéristiques des trois matériaux étudiés dans ce manuscrit, le Tableau II-3 compare les différentes propriétés physico-chimiques et morphologiques de la poudre de Li_2S commercial, de Li_2S « dissolution » et de Li_2S « réduction ».

Tableau II-3. Tableau récapitulatif et comparatif des propriétés physico-chimiques et morphologiques des matériaux Li₂S.

Matériau	d _{MEB} (μm)	d _{Scherrer} (nm)	ε _S (%)	d _{w-H} (nm)	Phase amorphe (%)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	d _{BET} (nm)
Li ₂ S commercial	> 30 μm	145 ± 5	~0	155 ± 5	~ 18 (I)*	2,0	900
Li ₂ S « dissolution »	> 30 μm	{ 18 ± 5 6 ± 5 }	{ 0,45 1 }	{ 68 ± 5 12 ± 5 }	~ 85 (NI)*	140	13
Li ₂ S « réduction »	> 30 μm	9 ± 5	0,22	11 ± 5	~ 63 (I)*	159	11

*I = *Isotrope* et NI = *Non Isotrope*

Au chapitre suivant, ces propriétés physico-chimiques et morphologiques des matériaux seront corrélées aux performances électrochimiques obtenues pour chaque matériau.

II.6. Caractérisations des matériaux par XPS

Afin d'analyser un peu plus finement les matériaux d'un point de vue physico-chimique et notamment la présence d'impuretés ou de phases amorphes en surface, les trois matériaux ont été analysés par spectrophotométrie photoélectronique X (XPS) à la plateforme PNFC du CEA Grenoble avec l'aide du Dr Anass Benayad.

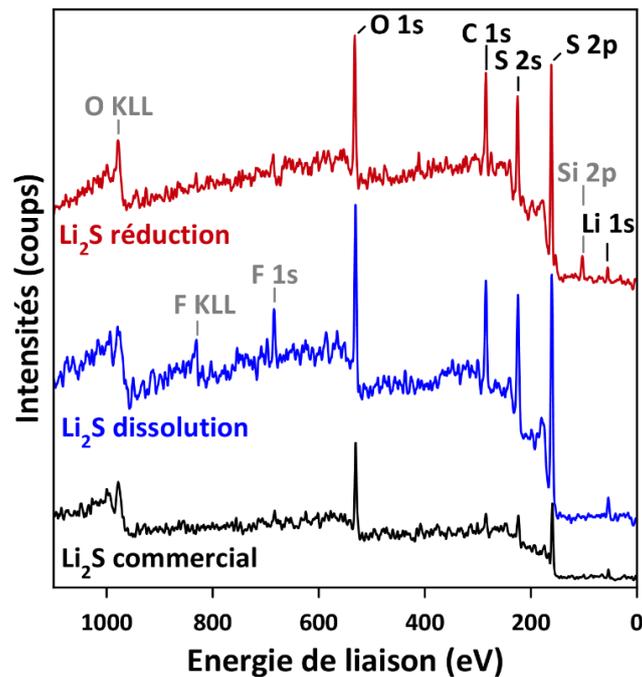


Figure II-23. Spectres XPS de survol (décalés en ordonnées) des différents matériaux Li_2S avec identification des différentes orbitales atomiques de cœur. Les spectres sont calibrés par rapport à l'orbitale 1s du carbone à 284,8 eV.

La Figure II-23 présente les spectres de survol obtenus à partir des trois matériaux décrits précédemment. Les principaux éléments identifiés sont l'oxygène (O 1s), le carbone (C 1s), le soufre (S 2s et S 2p) et le lithium (Li 1s). La synthèse du Li_2S « réduction » étant entièrement réalisée dans des éléments de verrerie et sous agitation, il n'est pas étonnant de retrouver des traces de silicium dans le matériau. De manière plus surprenante, quelques traces de fluor sont observées en surface du Li_2S « dissolution » (et dans une moindre mesure dans le Li_2S commercial et le Li_2S « réduction »), possiblement issus de l'atmosphère de la boîte à gants dans laquelle les produits sont manipulés.

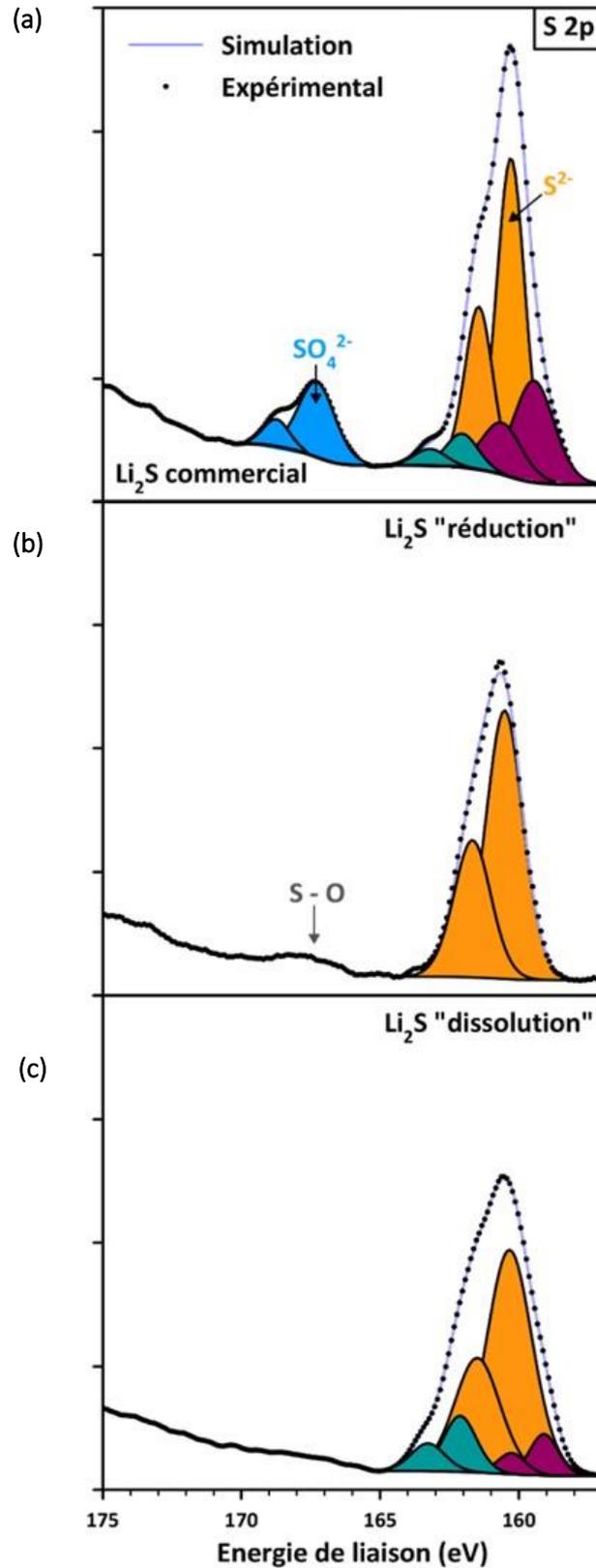


Figure II-24. Spectres XPS déconvolués de l'orbitale 2p du soufre du matériau Li_2S commercial (a), Li_2S « réduction » (lavé au THF) (b) et Li_2S « dissolution » (c).

La déconvolution du pic de l'orbitale S 2p permet de confirmer la présence du doublet caractéristique des sulfures à environ 160 eV (Figure II-24). En effet, le spectre XPS du S 2p possède deux composantes spin-orbital, S 2p_{1/2} et S 2p_{3/2}, distantes d'environ $\Delta E = 1,16$ eV et de rapport d'intensités de 0,51³⁰. Ce doublet est caractéristique de l'anion S²⁻ du composé Li₂S. Si l'on s'intéresse au spectre du matériau Li₂S « réduction », l'orbitale S 2p présente un unique doublet qui peut être attribué aux ions S²⁻ (Figure II-24 (b)). Une légère oxydation de surface peut néanmoins être notée, sans doute due à la méthode de préparation de la poudre (utilisation de solvant, transfert à l'extérieur de la boîte à gants...), et traduite par la présence d'un pic attribué aux liaisons de type S – O à environ 167 eV. La surface de ce matériau semble présenter la plus grande pureté en comparaison des matériaux Li₂S commercial et Li₂S « dissolution ». Les spectres de ces derniers semblent similaires puisque les orbitales de chacun des matériaux possèdent 3 doublets (Figures II-24 (a) et (c)). En particulier, un doublet est observé à plus faible énergie de liaison, à ~159 eV que celle du doublet attribué à S²⁻. Il correspondrait à un état réduit du soufre, toutefois déjà présent à son degré d'oxydation le plus bas dans Li₂S. Ce doublet pourrait donc traduire des défauts du matériau (substitution locale du soufre par le lithium par exemple...). Une différence majeure est cependant notée pour le Li₂S commercial, qui possède une forte contribution de type SO₄²⁻, qui confirme la présence dans la poudre initiale du composé Li₂SO₄ déjà identifié en DRX. Ce composé est par ailleurs identifié sur l'orbitale 1s de l'oxygène pour la poudre de Li₂S commercial avec également la présence de traces d'oxydes métalliques comme cela est annoncé par le fournisseur.

L'ajout d'une troisième contribution à plus forte énergie de liaison (~161,8 eV) est nécessaire pour décrire les spectres de l'orbitale 2p du soufre de ces deux matériaux (Figures II-24 (a) et (c)). La présence de ce doublet à plus haute énergie est la signature d'un soufre au degré d'oxydation supérieur à -2. Agostini *et al.*³¹ attribuent ce pic à Li₂S₂ tandis que Nandasiri *et al.*³⁰ parlent plutôt d'une composante liée à des atomes de soufre terminaux dans une structure de type Li₂S_x. Dans les deux cas il s'agit d'espèces polysulfures qui traduiraient donc l'oxydation partielle de surface du Li₂S. Néanmoins, l'environnement du soufre dans LiSH étant légèrement plus oxydé que dans Li₂S (l'hydrogène est plus électronégatif que le lithium), il est possible que la présence de LiSH (notamment dans le Li₂S « dissolution ») soit responsable de ce doublet supplémentaire.

Par ailleurs, l'analyse des spectres des orbitales 1s du carbone et de l'oxygène pour le matériau Li_2S « dissolution » montre la présence non négligeable de liaisons organiques de type C – O à $\sim 288,5$ eV et ~ 533 eV respectivement ainsi qu'une forte contribution C - C (Figure II-25). Ces pics sont probablement attribuables à l'éthanol résiduel et/ou éthanolate de lithium solvaté identifié en DRX et RMN.

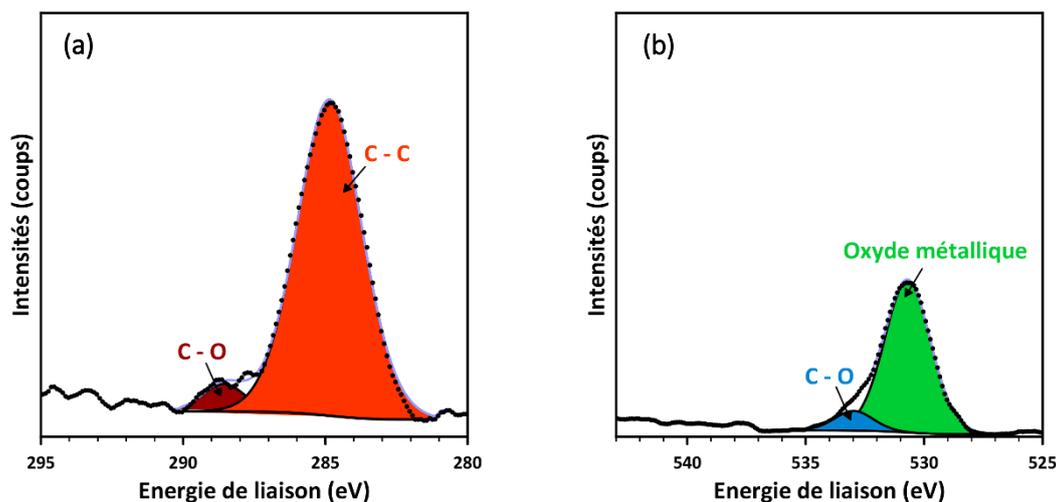


Figure II-25. Déconvolution des spectres de l'orbitale 1s du carbone (a) et 1s de l'oxygène (b) du matériau Li_2S « dissolution ».

Ces résultats XPS, en accord avec la RMN montrent ainsi que le matériau Li_2S « dissolution » contient des impuretés qui pourraient être essentiellement de l'éthanol mais aussi issues de la réaction entre Li_2S et l'éthanol, même si cette dernière semble négligeable. Plus étonnant, il s'avère que le Li_2S commercial est oxydé en surface avec la possible présence de polysulfures. La présence de Li_2SO_4 , parfois détecté en DRX (en fonction du lot), est moins étonnante puisqu'il s'agit d'un précurseur de Li_2S . Enfin, l'élaboration de Li_2S par réduction du soufre conduit au matériau à la surface la plus pure. Toutes ces observations soulignent la sensibilité de Li_2S , notamment de sa surface, et sa rapide dégradation si les précautions de manipulation ne sont pas suffisantes. L'utilisation en boîte à gants semble requise mais est contraignante. Aussi la possibilité de manipuler le matériau Li_2S en salle anhydre faciliterait grandement son utilisation. Une étude de la stabilité de Li_2S en salle anhydre a donc été menée et fait l'objet du paragraphe suivant.

II.7. Stabilité des matériaux Li_2S en salle anhydre

Une des contraintes liées à l'utilisation du matériau Li_2S est sa sensibilité à l'air (et en particulier à l'humidité) qui nécessite de le manipuler sous atmosphère contrôlée d'argon en boîte à gants. Afin d'envisager une application à plus grande échelle que celle du laboratoire, une étude de la stabilité du Li_2S en salle anhydre (point de rosée à -40°C) a été menée. Dans un premier temps, de manière à mettre en évidence l'évolution du matériau en atmosphère non contrôlée, une quantité de Li_2S a été placée à l'air libre (87 % d'humidité) pendant 45 minutes avant d'être caractérisée en DRX (Figure II-26). La phase Li_2S cubique reste présente tandis que d'autres pics peu intenses (traces) apparaissent sur le diffractogramme et en particulier entre 24° et 38° . Ces pics traduisent la réaction de Li_2S avec le CO_2 et l'humidité de l'air et appartiennent majoritairement aux phases LiOH et Li_2CO_3 .

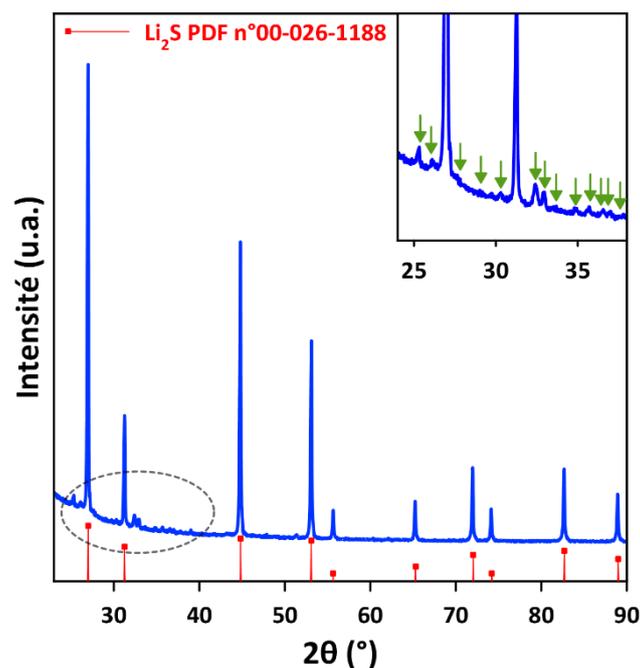


Figure II-26. Diffractogramme de la poudre de Li_2S commercial placée 45 min à l'air avec 87 % d'humidité. Identification de la phase Li_2S PDF n°00-026-1188. Encadré : Zoom sur la zone entre 24° et 38° où l'apparition de nouveaux pics est la plus visible (les flèches vertes matérialisent ces nouvelles phases).

Une quantité de poudre de Li_2S commerciale ainsi que de Li_2S « réduction » (qui présente une plus grande surface spécifique et donc *a priori* une plus grande réactivité) a été placée en salle

anhydre pour évaluer la stabilité des poudres dans le temps. Après différents temps de contact avec l'atmosphère anhydre, un échantillon de poudre est prélevé puis analysé par DRX. L'évolution des diffractogrammes dans le temps est présentée en Figure II-27 et indique l'absence de réactivité, et cela même après des dizaines d'heures (48h) voire même quelques mois : la phase cubique Li_2S reste intacte, aucun élargissement des pics ni aucune modification des intensités relatives ne sont observés, et les diffractogrammes sont superposables. De même, aucune phase supplémentaire n'est observée même après 24h pour le matériau Li_2S « réduction » (en particulier entre 24° et 38°). Ces résultats ont été confirmés par plusieurs méthodes de préparation des échantillons et attestent de la bonne stabilité de Li_2S en salle anhydre. Cela ouvre donc la possibilité de manipuler le matériau plus aisément qu'en boîte à gants et permet d'envisager un passage à plus grande échelle facilité, notamment en vue d'enductions grande longueur et de prototypage.

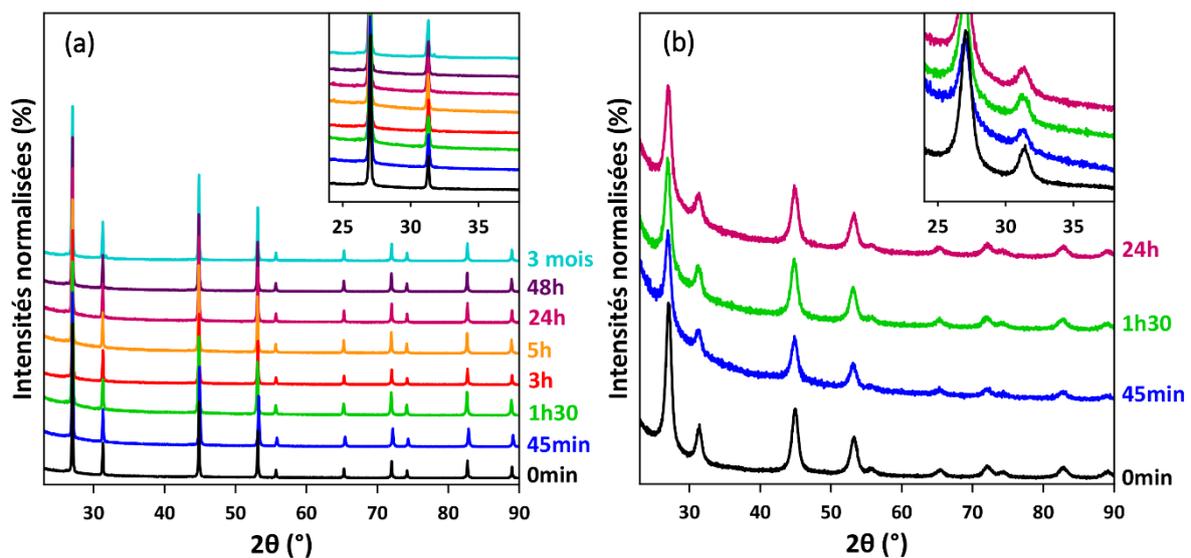


Figure II-27. Evaluation en DRX de la stabilité en salle anhydre du Li_2S commercial (a) et du Li_2S « réduction » (b). Encadrés : Zoom sur la zone entre 24° et 38° où l'apparition de nouvelles phases est la plus visible. Le matériau est exposé à l'atmosphère de la salle anhydre pendant différents temps mentionnés sur la figure avant analyse par DRX et les intensités sont normalisées par rapport au pic (111) le plus intense de la phase Li_2S .

Par ailleurs, pour s'assurer définitivement de la stabilité de Li_2S en salle sèche, il serait pertinent de contrôler l'état de surface des matériaux par XPS mais également d'évaluer les performances électrochimiques du matériau après stockage en salle.

II.8. Conclusions

Les différents matériaux présentés dans ce chapitre sont la base des travaux de thèse décrits dans ce manuscrit et dont l'un des objectifs principaux est d'étudier l'influence de la taille des particules de Li_2S sur le mécanisme électrochimique de première charge. Le matériau Li_2S commercial est appelé Li_2S micrométrique (particules sub-microniques), en opposition aux matériaux synthétisés par la suite appelés Li_2S nanométrique. Deux types de voies d'élaboration ont été explorées : la dissolution de Li_2S commercial dans l'éthanol puis évaporation du solvant (appelé Li_2S « dissolution ») et la réduction du soufre via LiEt_3BH (appelé Li_2S « réduction »).

Les différentes caractérisations ont montré que la différence entre les matériaux ne résidait pas tant au niveau des tailles de particules, mais plutôt au niveau de la taille des cristallites, calculée par DRX et de la surface spécifique (morphologie des agglomérats). Une taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres pour les matériaux Li_2S « dissolution » et « réduction » a été estimée, contre plusieurs centaines de nanomètres pour Li_2S commercial. Les deux techniques d'élaboration de Li_2S « nanométrique » induisent des microcontraintes internes dans les matériaux. Non négligeables dans le cas du Li_2S « dissolution », elles conduisent à une anisotropie de taille de particules absente dans les deux autres matériaux. Ces deux familles de matériaux, micrométrique et nanométrique, diffèrent également du point de vue de leur cristallinité, qui est beaucoup plus faible pour le Li_2S commercial.

Enfin, les observations RMN, DRX et XPS ont révélé que le matériau Li_2S « dissolution » contient la plus grande proportion d'impuretés. Plusieurs « impuretés » ont été observées comme LiOH , des résidus de EtOH , voire LiOEt et LiSH .

L'étape suivante consiste en l'évaluation des performances électrochimiques des trois matériaux Li_2S micrométrique, « dissolution » et « réduction ». Le chapitre suivant présente donc les résultats obtenus en cellules $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$, où les comparaisons morphologiques et physico-chimiques décrites ici, et en particulier l'impact de la présence des phases supplémentaires observées en DRX et XPS, sont corrélées aux performances électrochimiques.

Références bibliographiques

1. Yang, Y. *et al.* High-capacity micrometer-sized Li₂S particles as cathode materials for advanced rechargeable lithium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15387–15394 (2012).
2. Waluś, S. *et al.* Non-woven carbon paper as current collector for Li-ion/Li₂S system: Understanding of the first charge mechanism. *Electrochim. Acta* **180**, 178–186 (2015).
3. Waluś, S. *et al.* Lithium/Sulfur Batteries Upon Cycling: Structural Modifications and Species Quantification by In Situ and Operando X-Ray Diffraction Spectroscopy. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1-5(2015).
4. Nichols, G. *et al.* A review of the terms agglomerate and aggregate with a recommendation for nomenclature used in powder and particle characterization. *J. Pharm. Sci.* **91**, 2103–2109 (2002).
5. Kubel, F., Bertheville, B. & Bill, H. Crystal structure of dilithiumsulfide, Li₂S. *Z. Krist. NCS* **214**, 302 (1999).
6. Weibel, A., Bouchet, R., Boucl'h, F. & Knauth, P. The big problem of small particles: A comparison of methods for determination of particle size in nanocrystalline anatase powders. *Chem. Mater.* **17**, 2378–2385 (2005).
7. Harold P. Klug, Leroy E. Alexander. X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials. *John Wiley & Sons*, (1974).
8. Hubbell, J. H. & Seltzer, S. M. Tables of X-Ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients (version 1.4). <http://physics.nist.gov/xaamdi> (2004).
9. Wujcik, K. H. *et al.* Lithium Polysulfide Radical Anions in Ether-Based Solvents. *J. Phys. Chem. C* **120**, 18403–18410 (2016).
10. Levillain, E., Gaillard, F. & Lelieur, J. P. Polysulfides in dimethylformamide: only the redox couples S_n⁻/S_n²⁻ are involved. *J. Electroanal. Chem.* **440**, 243–250 (1997).
11. Gaillard, F. & Levillain, E. Visible time-resolved spectroelectrochemistry: application to study of the reduction of sulfur (S₈) in dimethylformamide. *J. Electroanal. Chem.* **398**, 77–87 (1995).
12. Levillain, E., Gaillard, F., Leghie, P., Demortier, A. & Lelieur, J. P. On the understanding of the reduction of sulfur (S₈) in dimethylformamide (DMF). *J. Electroanal. Chem.* **420**, 167–177 (1997).
13. Barchasz, C. *et al.* Lithium/sulfur cell discharge mechanism: An original approach for intermediate species identification. *Anal. Chem.* **84**, 3973–3980 (2012).
14. Badoz-Lambling, J., Bonnaterre, R., Cauquis, G., Delamar, M. & Demange, G. La réduction du soufre en milieu organique. *Electrochim. Acta* **21**, 119–131 (1976).
15. Levillain, E., Gaillard, F., Demortier, A. & Lelieur, J. P. Electrochemical and spectroelectrochemical study of the oxidation of S₄²⁻ and S₆²⁻ ions in liquid ammonia. **405**, 85–94 (1996).
16. Li, Y., Zhan, H., Liu, S., Huang, K. & Zhou, Y. Electrochemical properties of the soluble reduction products in rechargeable Li/S battery. *J. Power Sources* **195**, 2945–2949 (2010).
17. Marceau, H. *et al.* In operando scanning electron microscopy and ultraviolet-visible spectroscopy studies of lithium/sulfur cells using all solid-state polymer electrolyte. *J. Power Sources* **319**, 247–254 (2016).
18. Giggenbach, W. The Blue Solutions of Sulfur in Salt Melts. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **10**, 1308–1311 (1971).
19. Baylis, R. Roskill - Future demand for battery raw materials for Li-ion and post Li-ion batteries. Oral presentation in *Conference Batteries* (2017).
20. Kohl, M., Brückner, J., Bauer, I., Althues, H. & Kaskel, S. Synthesis of highly electrochemically active Li₂S nanoparticles for Lithium-sulfur-Batteries. *J. Mater. Chem. A* **3**, 16307–16312 (2015).
21. Grzechnik, A. *et al.* Reversible Antifluorite to Anticourtunnite Phase Transition in Li₂S at High Pressures. *J. Solid State Chem.* **154**, 603–611 (2000).
22. Carbone, L. *et al.* Insight on the Li₂S electrochemical process in a composite configuration electrode. *New J. Chem.* **40**, 2935-2943 (2016).
23. Kurzin, A. V., Evdokimov, A. N., Golikova, V. S. & Pavlova, O. S. Solubility of sodium sulfide in alcohols. *J. Chem. Eng. Data* **55**, 4080–4081 (2010).
24. Bailey, T. S., Zakharov, L. N. & Pluth, M. D. Understanding Hydrogen Sulfide Storage: Probing Conditions for Sulfide Release from Hydrodisulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 10573–10576 (2014).
25. N. Ya., T. & A. V., N. Lithium Methylate and Ethylate. *Inorg. Anal. Chem.* **4**, 709–712 (1970).
26. Gastebois, G. pKa des couples acide-base. <http://gilbert.gastebois.pagesperso-orange.fr/donnees/pk.htm>

Chapitre II : Elaboration de nanoparticules de sulfure de lithium, Li₂S

27. Lithium sulfide, -200 mesh, 99.9% (metals basis) - Alfa Aesar. Available at: <https://www.alfa.com/fr/catalog/012839/>. (Accessed: 9th January 2018)
28. Gladysz J.A, Wong, K. & Jick, S. Introduction of Sulphur into Organic Molecules via Lithium Triethylborohydride Reduction of S₈. *J.C.S Chem. Comm* **661**, 838–839 (1978).
29. Super-Hydride® solution 1.0 M lithium triethylborohydride in THF | Sigma-Aldrich. Available at: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/179728?lang=fr®ion=FR>. (Accessed: 9th January 2018)
30. Nandasiri, M. I. *et al.* In Situ Chemical Imaging of Solid-Electrolyte Interphase Layer Evolution in Li-S Batteries. *Chem. Mater.* **29**, 4728–4737 (2017).
31. Agostini, M., Xiong, S., Matic, A. & Hassoun, J. Polysulfide-containing Glyme-based Electrolytes for Lithium Sulfur Battery. *Chem. Mater.* **27**, 4604–4611 (2015).

CHAPITRE III : Caractérisations Electrochimiques des Matériaux

III.1. Motivation du travail

Les différents matériaux étudiés au cours de ces travaux de thèse ainsi que leurs méthodes d'élaboration ont été présentés au chapitre précédent. Ce chapitre III est dédié à l'étude des performances électrochimiques en cyclage des différents matériaux, et notamment de la caractérisation de la première charge. Une première partie présente les différents protocoles mis en place pour les caractérisations électrochimiques (préparation des électrodes, assemblage des cellules, conditions de cyclage...). En particulier, les enjeux liés à la mise en œuvre des matériaux Li_2S nanométriques sont présentés, au niveau du choix du liant polymère ainsi que du solvant de l'encre. Les performances des matériaux sont ensuite comparées (cyclage galvanostatique, performances en puissance...) avant de terminer l'étude sur une preuve de concept de cellule complète de type Li_2S /carbone dur.

III.2. Partie Expérimentale

III.2.1. Préparation des électrodes à base de Li_2S

III.2.1.1. Electrodes positives à base de Li_2S sur collecteur en feutre de carbone

La majorité des électrodes positives à base de Li_2S caractérisées dans ce manuscrit ont été préparées selon la procédure mise au point dans les travaux de thèse de Sylwia Waluś¹⁻³ qui est résumée en Figure III-1. La première étape consiste en la préparation d'une encre composée d'un mélange de poudre de matériau actif Li_2S , commercial (-200 mesh, 99,9 % metal basis, Alfa Aesar) ou préparé au laboratoire, de poudre nanométrique de carbone Super C65[®] (Timcal) et d'un liant polymère. Le liant polymère utilisé est du polyfluorure de vinylidène (Solef[®] PVdF 5130, Solvay), dissous à 6 %m dans la N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP, anhydre sur tamis 3 Å, Sigma Aldrich) lors de la formulation ou bien du poly(oxyde d'éthylène) (PEO, Mw = 300 000 g/mol, Sigma Aldrich) dissous lui à 3 %m dans le 1,4 dioxane (Sigma Aldrich). Le choix de ces polymères et de ces solvants sera détaillé dans la suite du chapitre.

Du fait de la sensibilité de Li_2S à l'humidité de l'air, toutes les opérations de préparation des électrodes sont réalisées sous atmosphère d'argon en boîte à gants et tous les produits et matériels sont séchés au préalable. Les poudres sont tout d'abord broyées dans un mortier en agate avec quelques gouttes de cyclohexane pour assurer une bonne dispersion et une bonne homogénéisation de la matière active avec le carbone. Après plusieurs broyages au mortier, la solution de polymère est ajoutée au mélange de poudres ainsi que quelques gouttes de solvant, le tout est homogénéisé grâce à un agitateur Vortex Lab Dancer® (Ika). La formulation choisie de 70/20/10 %m (Li_2S /carbone/polymère) basée sur les travaux de Sylwia Waluś¹ permet de maintenir un grammage en matériau actif suffisamment élevé (généralement compris entre 2,5 et 3 $\text{mg}_{\text{Li}_2\text{S}}\cdot\text{cm}^{-2}$) pour être représentatif, tout en assurant une bonne conductivité électronique de l'électrode. A noter cependant que si l'on prend en compte le collecteur de courant en carbone comme un additif carboné participant à la percolation électronique de l'électrode, la proportion de carbone dans l'électrode passe de 20 %m à environ 87 %m pour 11 %m de Li_2S et 2 %m de liant polymère.

Une fois l'encre homogénéisée, elle est enduite sur un collecteur en fibres de carbone non tissées de 240 μm d'épaisseur (NwC, Freudenberg, d'après les travaux de Sylwia Waluś^{2,10}) selon la technique dite de « Doctor Blade », c'est-à-dire au moyen d'une racle d'enduction de hauteur contrôlée par une vis micrométrique. Le collecteur étant un support poreux, la hauteur de racle est arbitrairement fixée à 100 μm tandis qu'une partie de l'encre s'imprègne dans l'épaisseur du collecteur poreux (en fonction de la viscosité de l'encre qui est peu reproductible dans notre cas). L'électrode est ensuite séchée en boîte à gants sur plaque chauffante à 40°C pendant 24h. Des pastilles d'électrodes de diamètre 14 mm sont ensuite découpées et pesées avant utilisation en pile bouton.

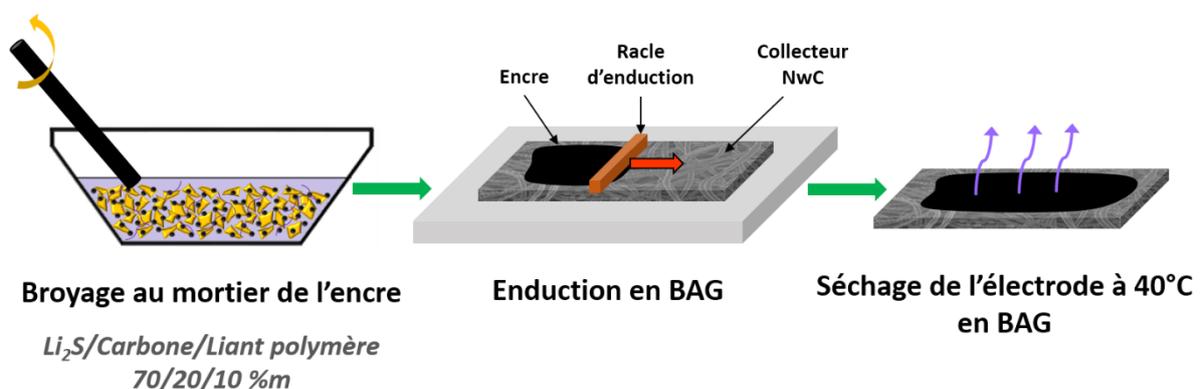


Figure III-1. Schéma de la procédure d'enduction des encres réalisée entièrement en boîte à gants.

Du fait de l'hétérogénéité du collecteur de courant, la masse des pastilles de diamètre $\varnothing 14$ mm du NwC peut varier de $\pm 1,0$ mg ce qui impacte fortement la détermination exacte du grammage de matériau actif déposé et donc la capacité attendue de l'électrode. Afin d'assurer reproductibilité et fiabilité de la mesure, une méthode particulière de pesée des électrodes a été mise en place comme cela est schématisé en Figure III-2.

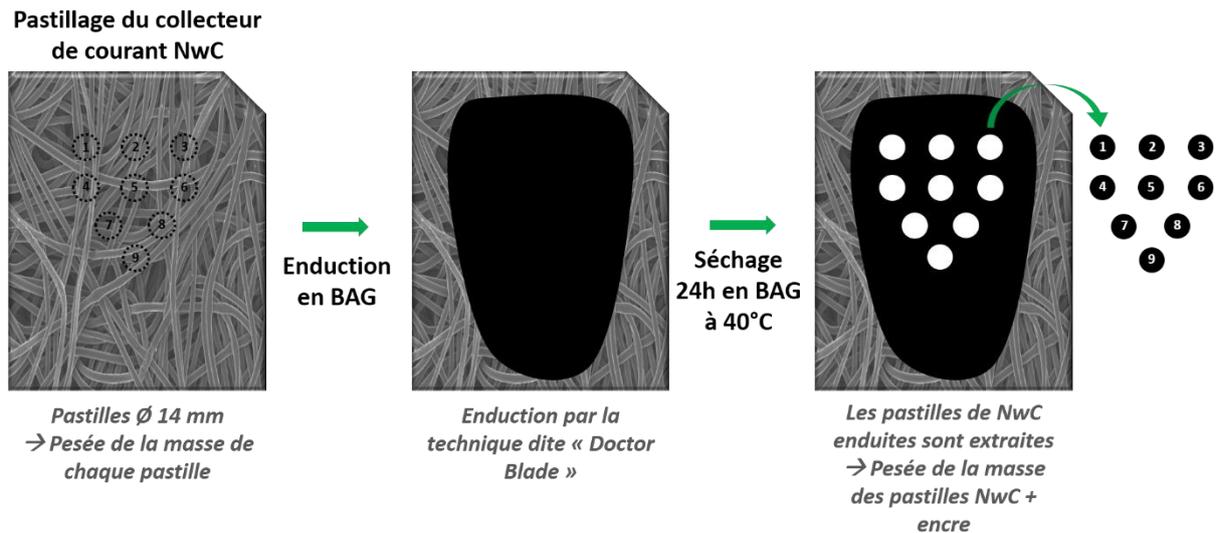


Figure III-2. Schéma de la procédure de mesure des masses (et donc des capacités théoriques) des électrodes enduites sur collecteur NwC.

Des disques de diamètre $\varnothing 14$ mm sont pastillés dans le collecteur nu, *i.e.* avant enduction, numérotés, pesés individuellement et replacés dans le feuillard au niveau de leur empreinte. L'encre est enduite sur ce collecteur pré-pastillé, l'électrode est séchée selon la procédure décrite précédemment et les pastilles recouvertes de dépôt sont récupérées. Leur masse est de nouveau évaluée et la masse précise du dépôt, et donc de matière active, est obtenue par soustraction de la masse du collecteur nu pesée au préalable. La morphologie des électrodes obtenues est présentée en Figure III-3.

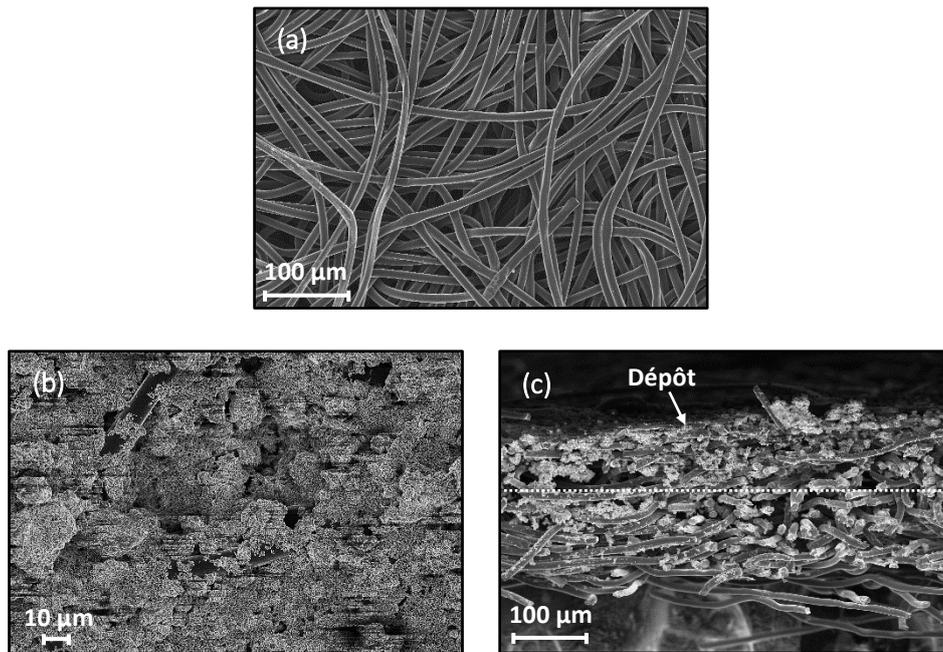


Figure III-3. Images MEB de la surface du collecteur de courant en NwC (a), de la surface d'une électrode de Li_2S commercial/Super C65®/ Solef® PVdF 5130 (70/20/10 %m) enduite sur NwC (b) et de la coupe de cette même électrode (en pointillés est indiquée la limite du dépôt) (c).

La surface du collecteur NwC laisse bien apparaître les fibres de carbone non tissées qui vont permettre d'offrir un meilleur réseau percolant et un bon réservoir d'électrolyte² en comparaison des électrodes sur feuillard aluminium (Figures III-3 (a) et (b)). Une fois enduit, le dépôt ne pénètre pas dans toute l'épaisseur du collecteur mais seulement sur une centaine de microns (Figure III-3 (c)).

III.2.1.2. Electrodes positives à base de Li_2S sans liant polymère

Comme cela a déjà été présenté dans le chapitre 2, la solubilité de Li_2S dans l'éthanol permet d'imaginer de nombreuses façons d'élaborer les électrodes positives. Pour mettre à profit cette propriété, tout en évitant l'utilisation d'additifs inactifs supplémentaires (noir de carbone, liant), des électrodes ont été élaborées en imprégnant directement le collecteur par une solution de Li_2S . Le protocole consiste simplement à imbiber directement le feutre de NwC avec la solution de Li_2S à 0,7 mol/L dans l'éthanol et à laisser évaporer le solvant à 75°C environ, en boîte à gants. Un exemple d'électrode obtenue est présenté en Figure III-4 où l'on peut voir que le dépôt forme une croûte en surface du collecteur de courant.

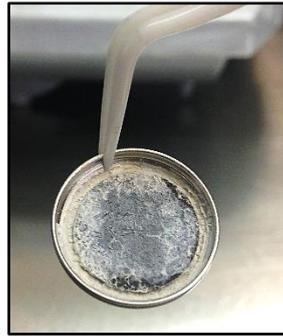


Figure III-4. Electrode positive à base de Li_2S sans ajout de liant ni de noir de carbone, obtenue par imprégnation du collecteur de courant par une solution d'éthanol.

III.2.2. Caractérisations Electrochimiques

III.2.2.1. Assemblage des cellules

Les cellules électrochimiques utilisées au cours de ces travaux sont assemblées au format pile bouton CR2032 (2 cm de diamètre pour 3,2 mm d'épaisseur) en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon.

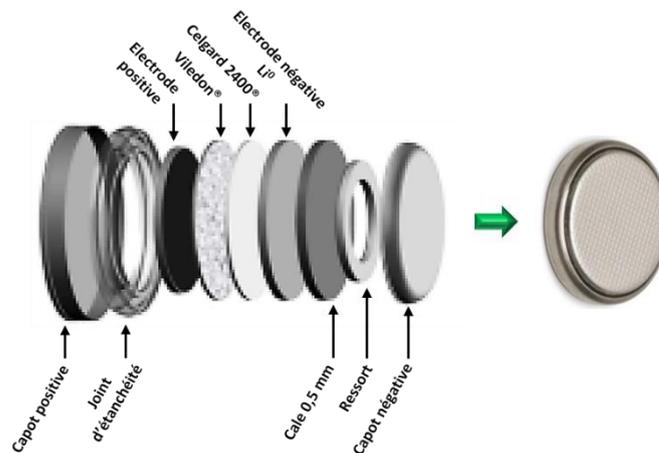


Figure III-5. Schéma de l'assemblage d'une pile bouton format CR2032 (à gauche) et photographie de la pile après sertissage (à droite).

Comme cela est présenté en Figure III-5, la pile est composée de deux capots (supérieur et inférieur) assurant les rôles de boîtier de la pile et de collecteurs de courant. Un joint torique en

plastique permet de prévenir d'un court-circuit entre les deux compartiments de la pile tout en assurant son étanchéité après sertissage. L'électrode positive est directement placée au contact du capot supérieur et imbibée d'un volume d'électrolyte de 100 μL . Cette électrode positive est ensuite recouverte par deux séparateurs (chacun de diamètre $\text{\O}16,5$ mm) : le premier est un non-tissé de fibres de polyoléfine d'épaisseur 250 μm (Viledon[®] grade FS 2207-25, Freudenberg) – ce séparateur assurant essentiellement la fonction de réservoir d'électrolyte – et le second est un film microporeux en polypropylène, d'épaisseur 25 μm (Celgard[®]2400). Ces séparateurs sont pré-imbibés avec 50 μL d'électrolyte (en plus des 100 μL déjà ajoutés sur l'électrode positive) afin d'assurer une bonne mouillabilité et prévenir les bulles d'air dans le montage. L'électrolyte utilisé est un électrolyte standard basé sur les travaux de Barchasz *et al.*⁴. Il consiste en un sel de (bis)trifluorométhane sulfonate imidure de lithium (LiTFSI, 99,95 % Rhodia Asia Pacific) dissous à 1 mol.L^{-1} dans un mélange équimolaire de tétraéthylène glycol diméthyl éther (TEGDME, 99 % anhydre, Sigma Aldrich) et de 1,3 dioxolane (DIOX, 99,8 % anhydre, Sigma Aldrich). Du nitrate de lithium (LiNO_3 , Sigma Aldrich) en concentration 0,1 mol.L^{-1} est ajouté au mélange afin de limiter le phénomène de navette redox par passivation du lithium métal⁵⁻⁸. Les solvants sont préalablement placés sur tamis moléculaire 3 \AA et les sels sont préalablement séchés dans un four Buchi[®] pendant 48h sous vide à 80°C.

Une pastille de lithium métallique (Li^0 , Rockwood Lithium GmbH, épaisseur 135 μm) de diamètre 16 mm est déposée sur les séparateurs et assure le rôle d'électrode négative. Cette pastille de Li^0 est ensuite recouverte par une cale en Inox[®] d'épaisseur 0,5 mm. Enfin, un ressort en Inox[®] est déposé sur l'assemblage afin de maintenir une pression suffisante et constante dans la pile bouton et d'assurer un bon contact entre tous les composants.

III.2.2.2. Conditions des tests électrochimiques

Les piles bouton à base de Li_2S ont été cyclées en mode galvanostatique sur banc ARBIN[®]. Les bornes de tension sont fixées à 1,5 et 3,0 V vs Li^+/Li , sauf pour la première charge où la borne supérieure est fixée à 3,6 V vs Li^+/Li . En effet, comme cela a été présenté au chapitre précédent, la première charge d'électrodes à base de Li_2S commercial est souvent très polarisée, ce qui affecte la bonne utilisation du matériau actif si la borne en potentiel de fin de charge est trop basse. Par ailleurs, sauf mention contraire, la température de cyclage est fixée à $22^\circ\text{C} \pm 3^\circ\text{C}$ et

la capacité théorique de la batterie est calculée par rapport à la capacité spécifique théorique du matériau Li_2S ($1166 \text{ mAh/g}_{\text{Li}_2\text{S}}$) et du grammage précis de l'électrode.

Des tests en puissance, *i.e.* à différentes densités de courant, ont été réalisés. Lors de ces tests, le courant de cyclage est augmenté tous les 5 cycles et un cycle de contrôle à bas courant est réalisé en fin de test. Pour les tests en puissance, la charge et la décharge sont réalisées au même régime C/x (où x est la durée théorique en heures de charge/décharge).

Les performances des matériaux sont généralement exprimées en $\text{mAh/g}_{\text{Li}_2\text{S}}$, traduisant l'utilisation du matériau en comparaison de la capacité spécifique théorique attendue. Les performances sont également évaluées par rapport à l'efficacité coulombique au cycle (n). Contrairement aux batteries Li-ion classiques, cette efficacité coulombique est déterminée par le ratio de la décharge au cycle (n) (et non (n+1)) par rapport à la charge (n). Ce paramétrage permet de rendre compte de la mise en place éventuelle de la navette rédox pendant le cyclage, de la perte de matière active au cours des cycles voire d'une éventuelle dégradation de l'électrolyte.

Enfin, des caractérisations par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (EIS) ont été menées sur des cellules piles bouton deux électrodes et ont été réalisés sur VMP2, VMP3 ou VSP Bio-Logic® dans une enceinte climatique à 22°C . Les spectres sont enregistrés entre 1 MHz et 10 mHz (ou entre 200 kHz et 10 mHz sur VMP2). La mesure est effectuée en mode potentiostatique (PEIS), avec une oscillation d'amplitude $\pm 10 \text{ mV}$ autour du potentiel en circuit-ouvert (OCV, « Open Circuit Voltage »).

III.3. Influence du polymère liant sur la formulation des électrodes à base de Li_2S

III.3.1. Défis du passage à l'échelle nanométrique

III.3.1.1. Mise en évidence des phénomènes

L'un des obstacles majeurs liés à l'utilisation des poudres nanométriques de Li_2S (Li_2S « réduction » et « dissolution ») a été mis en évidence lors de la préparation des électrodes. En

effet, il s'est avéré impossible d'enduire une électrode à base de Li_2S nanométrique avec le liant polymère PVdF, contrairement aux travaux précédemment menés par S. Walus *et al.*⁹ sur la base de poudre de Li_2S micrométrique. Comme cela est illustré en Figure III-6 (a), avant mélange, la solution de PVdF dans la NMP est translucide tandis que la poudre de Li_2S est blanche.

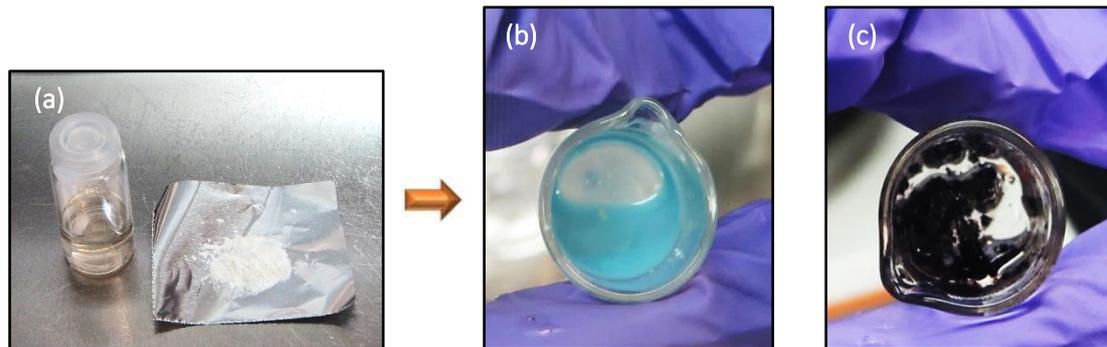


Figure III-6. Photographies de la poudre de Li_2S blanche et de la solution de PVdF à 6 %m dans la NMP (a), de la solution de PVdF mélangée avec Li_2S « micrométrique » (b) et le Li_2S « nanométrique » (c).

Après ajout de la poudre de Li_2S , qu'il soit micrométrique ou nanométrique, la solution de PVdF change de coloration. En présence de Li_2S micrométrique, la solution de PVdF se colore en bleu (Figure III-6 (b)), tandis qu'elle devient instantanément noire en présence de Li_2S nanométrique et qu'un phénomène de gélification est observé (Figure III-6 (c)). Il devient alors impossible d'homogénéiser l'encre ni d'obtenir une électrode correcte, comme cela est visible sur la Figure III-7 (b).

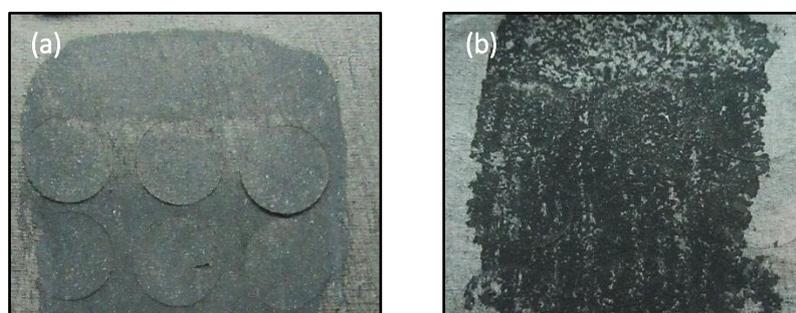


Figure III-7. Photographies d'une électrode de Li_2S commercial micrométrique/Super C65[®]/PVdF (70/20/10 %m) (a) en comparaison d'une électrode Li_2S nanométrique/Super C65[®]/PVdF (70/20/10 %m) (b).

La réaction entre le Li_2S nanométrique et le liant PVdF est instantanée, alors que la cinétique de réaction est plus lente pour le matériau commercial micrométrique permettant l'enduction de l'encre et la réalisation d'électrode⁹ (Figure III-7 (a)). Ce phénomène étant fortement accéléré en présence de Li_2S nanométrique, une pollution des poudres élaborées a été suspectée, et notamment par des résidus de LiEt_3BH ou Et_3B dans le cas du Li_2S « réduction » ou par la présence d'impuretés dans le cas du Li_2S « dissolution » (LiSH , LiOEt/EtOH résiduel). La mise en place d'un protocole de lavage des poudres (comme décrit au chapitre II) ou encore d'essais d'élimination par oxydation sélective du précurseur LiEt_3BH , n'a pas permis de contourner cette problématique, *a priori* inhérente au matériau Li_2S et à sa réactivité.

III.3.1.2. Dégradation du polyfluorure de vinylidène (PVdF) en présence de Li_2S

La dégradation du polyfluorure de vinylidène (PVdF) en milieu alcalin a été rapportée plusieurs fois dans la littérature¹⁰⁻¹³. Ces études montrent en effet la défluorination et l'oxygénation de la surface de films de PVdF en présence de solution de NaOH ou LiOH dans l'eau. Les études les plus récentes ont permis de mettre en évidence, par des caractérisations XPS, ToF-SIMS, Raman ou encore FTIR, l'élimination du fluor en présence de groupements OH^- . En particulier, Ross *et al.*¹² montrent la formation de doubles liaisons carbone-carbone et les caractérisations XPS révèlent la présence d'oxygène en surface sous la forme de groupes carbonyle et hydroxyle. Le couplage avec la technique ToF-SIMS suggère que le groupement $-\text{CF}$ n'est qu'un intermédiaire réactionnel non présent dans le produit final ce qui indique que le fluor est totalement éliminé par l'action des groupements oxygène. De manière concomitante, l'équipe de Zhang *et al.*¹³, montrent que l'élimination du fluor en présence de OH^- se produit également à l'état solide. En effet, le broyage des deux poudres PVdF et NaOH , suffit à déclencher une réaction mécano-chimique et engendrer la disparition des liaisons C-F, mise en évidence par XPS, au profit de l'apparition de liaisons C=C et C=O, mises en évidence par FTIR.

Au cours de ces travaux dans un premier temps, une évaluation de la cinétique de réaction a été menée. La Figure III-8 montre l'évolution dans le temps du mélange d'une solution de PVdF à 3 %m dans la NMP (au lieu de 6 %m habituellement utilisé, pour travailler plus facilement avec de plus gros volumes de produits) avec les différents matériaux Li_2S : Li_2S commercial micrométrique et Li_2S nanométrique (« réduction » et « dissolution »). Il est important de noter

que les changements de coloration ne sont pas visibles lors de la fabrication des électrodes du fait de l'ajout de carbone (coloration noire du mélange). Pour comparaison, la même étude a été réalisée avec LiOH (préalablement séché) afin de comparer les phénomènes par rapport à la littérature. Les réactifs Li₂S (ou LiOH) et la solution de PVdF dans la NMP sont mélangés à une concentration d'environ ~24 %m de Li₂S (ou LiOH) dans la solution de NMP (concentration similaire aux encres d'électrode).

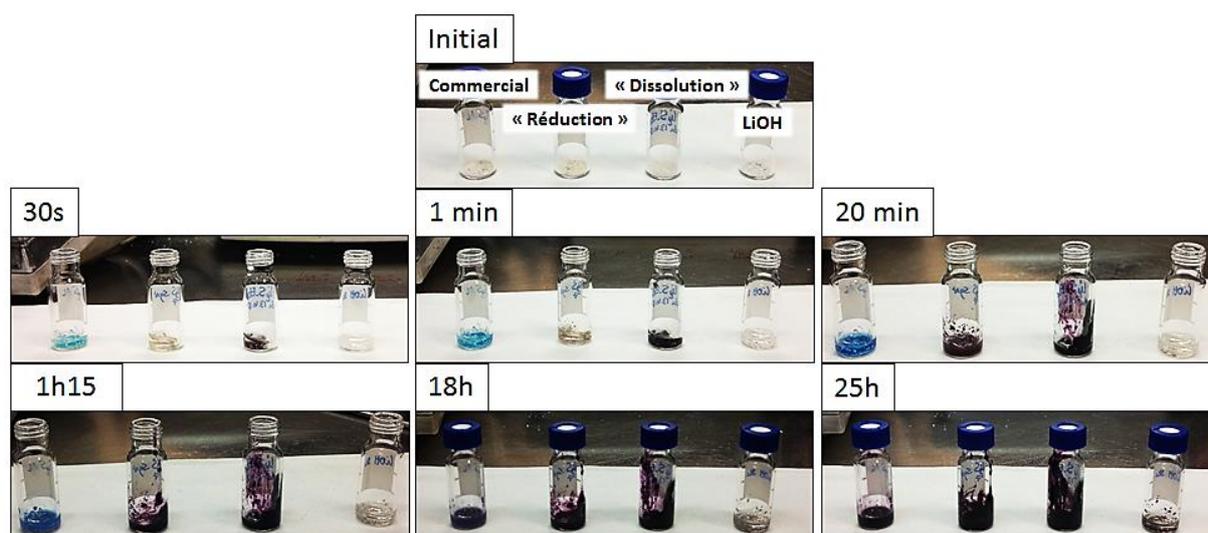


Figure III-8. Photographies de l'évolution du mélange de la solution de Solef® PVdF 5130 à 3 %m dans la NMP avec les différents matériaux Li₂S et avec LiOH (de gauche à droite dans les vials : Li₂S commercial micrométrique, Li₂S « réduction », Li₂S « dissolution » et LiOH). Les différents temps indiquent la durée entre le début de la réaction et la prise de la photographie.

Lorsque la solution de PVdF est mise en présence des poudres, de nettes différences apparaissent en fonction de la composition des mélanges. La dispersion de Li₂S micrométrique commercial se teinte en bleu dès les premières secondes, pour se foncer progressivement et atteindre une couleur noire/violette intense après un jour. Cette couleur bleue n'est pas observée pour les autres matériaux. Chacun des mélanges se teinte progressivement en noir au cours du temps, ce qui traduit une réactivité des matériaux dans tous les cas, y compris avec LiOH. La réaction entre la solution de PVdF et Li₂S est cependant plus rapide avec le matériau Li₂S « dissolution » en comparaison des autres poudres, puisque la coloration intervient instantanément après contact. La cinétique réactionnelle est donc différente en fonction du matériau. Par ailleurs, la viscosité augmente rapidement jusqu'à l'obtention d'un gel polymère : au bout de quelques heures en présence de Li₂S micrométrique et au bout de quelques minutes

voire secondes en présence de Li_2S nanométrique. Le phénomène de gélification n'est cependant pas observé avec LiOH et semble donc lié à la présence de Li_2S . Un dégagement gazeux est par ailleurs également observé avec les échantillons soufrés.

III.3.1.3. Réactivité du Li_2S avec le solvant NMP – Etude par spectroscopie UV-vis et Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

La dispersion de Li_2S dans différents solvants organiques a permis de mettre en évidence une réactivité probable vis-à-vis de nombreux solvants organiques, dont la NMP.

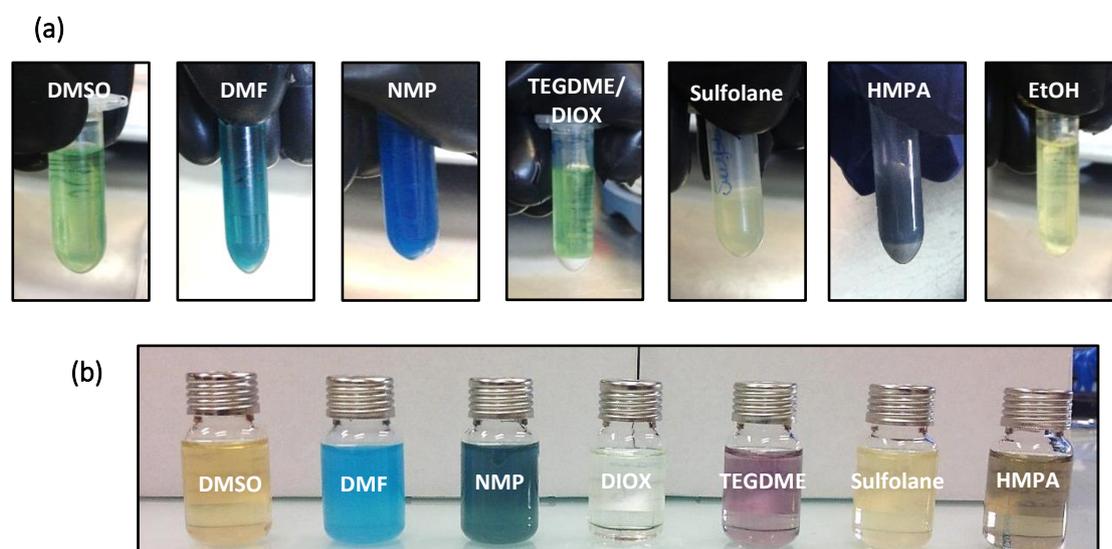


Figure III-9. Photographies des solutions à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ (a) et $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ (b) en Li_2S dans différents solvants organiques après 24h d'agitation. Voir Annexe n°1 pour les formules chimiques.

En effet, quelle que soit la concentration en Li_2S dans le solvant, un changement de coloration du solvant est observé (Figure III-9). La caractérisation par spectroscopie UV-visible de ces solutions a permis de mettre en évidence la présence de plusieurs espèces soufrées (de type polysulfures solubles) et donc de suspecter l'oxydation partielle de Li_2S dans ces solvants. En particulier, au contact de Li_2S , la solution de NMP se colore en bleu, caractéristique de la présence du radical soufré $\text{S}_3^{\bullet-}$ ^{14,15} (Figure III-10 (a)).

La présence de ce radical a été confirmée par l'analyse UV-vis d'une solution de Li_2S dans la NMP à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ préalablement agitée pendant quelques heures puis centrifugée pour

éliminer la phase solide (Figure III-10 (a)). La présence d'une large bande à 617 nm indique la présence du radical $S_3^{\cdot-}$ responsable de la coloration bleue (Figure III-10) et largement reporté dans la littérature ^{14,16-19}.

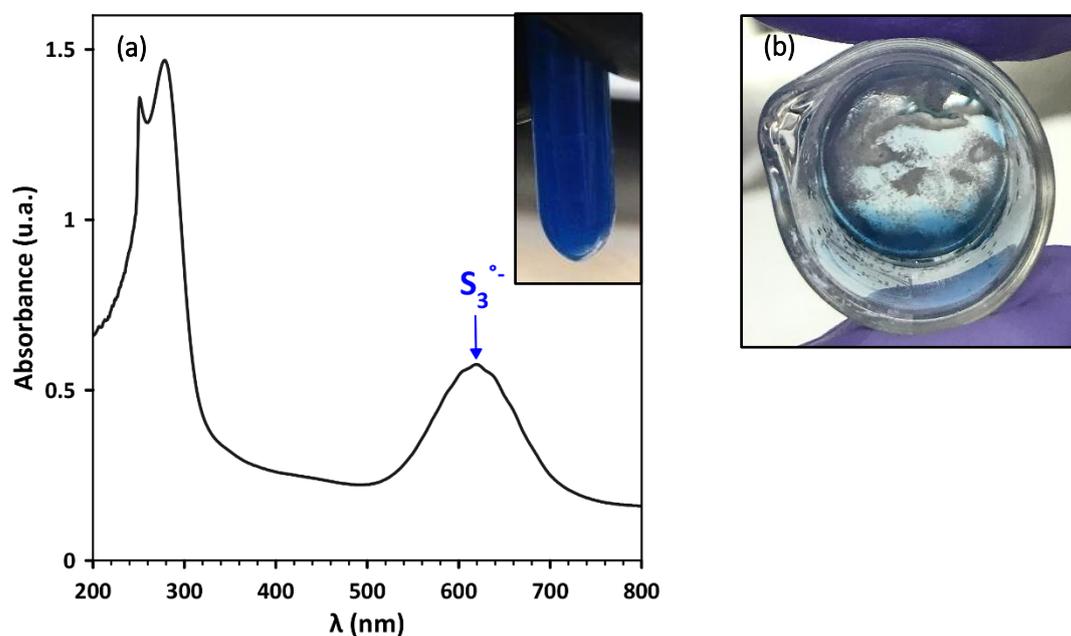


Figure III-10. Spectre UV-visible de la NMP après mélange avec Li_2S (analyse du surnageant). L'encadré présente la photographie du solvant après filtration de la phase solide (a). Photographie de la poudre de PVdF mélangée à la NMP bleue (surnageant après contact avec Li_2S) (b).

Afin de déterminer si la présence de radicaux soufrés, en particulier $S_3^{\cdot-}$ est responsable de la dégradation du PVdF, un mélange de la poudre de PVdF avec de la NMP ayant subi un changement de coloration (par contact avec la poudre de Li_2S) a été réalisé (Figure III-10 (b)). Aucune coloration noire de la poudre de PVdF ni de gélification du polymère n'a été observée dans ce cas. Par conséquent, la présence du radical soufré $S_3^{\cdot-}$ ne semble donc pas directement responsable de la réaction entre Li_2S et PVdF dissous dans la NMP.

Afin de rechercher la présence éventuelle d'autres radicaux soufrés, ou bien de radicaux organiques issus de la dégradation du PVdF, une analyse par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) a été menée en collaboration avec Florian Molton du Département de Chimie Moléculaire (DCM) de Grenoble. Ces mesures RPE ont été réalisées à 100K dans les mêmes conditions que celles décrites au chapitre 2. Les résultats sont présentés en Figure III-11. Trois types d'échantillons ont été analysés, pour chacun des matériaux Li_2S commercial et Li_2S « dissolution » (présentant la cinétique de dégradation la plus rapide) :

- Le solvant NMP après contact avec Li₂S (surnageant récupéré après centrifugation de la solution de Li₂S à 0,7 mol.L⁻¹ dans la NMP) → « NMP traitée ».
- Un mélange de Li₂S avec la solution de PVdF à 3 %m dans la NMP → « PVdF traité ».
- Un mélange de LiOH avec la solution de PVdF à 3 %m dans la NMP.

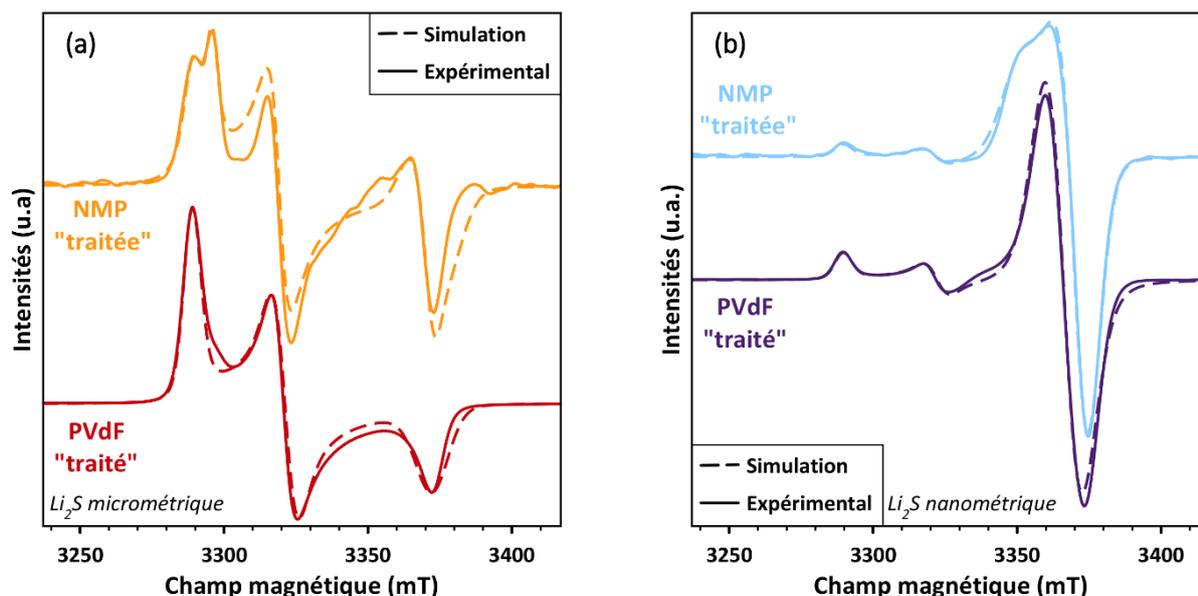


Figure III-11. Spectres RPE (docalés en ordonnées) du solvant NMP « traitée » et de la solution à 3 %m PVdF dans la NMP ayant été en contact avec de la poudre de Li₂S micrométrique commercial (a) et de la poudre de Li₂S nanométrique « dissolution » (b). Les différents tubes sont préparés en boîte à gants et les mesures sont réalisées à 100 K avec un appareil Bruker (EMX, cavité ER-4192 ST, ER-4131 VT). Le résultat des simulations des spectres est indiqué en pointillés.

1. Li₂S commercial micrométrique :

En présence du matériau Li₂S commercial, seul le radical soufré est détecté dans la NMP ainsi que dans la solution de PVdF. En particulier aucun radical organique (de type PVdF) n'a pu être mis en évidence.

- **Le signal de la NMP** après contact avec Li₂S micrométrique montre la présence de plusieurs espèces paramagnétiques. La modélisation de ce signal (en pointillés sur la Figure III-11 (a)) a permis de mettre en évidence trois composantes :
 - La composante majoritaire est liée à une population de radicaux caractéristiques d'un système rhombique, $S = 1/2$ avec pour paramètres $g_x = 2,0505$, $g_y = 2,0320$,

$g_z = 1,9999$ et $g_{\text{moyen}} = 2,027$. Selon les données de la littérature^{14,20-23}, ce signal est associé à l'espèce radicalaire $S_3^{\cdot-}$, en particulier, les paramètres de simulation obtenus sont en parfaite adéquation avec ceux obtenus par Barchasz *et al.*¹⁴. La proportion de cette composante est de 63 % environ.

- La seconde composante possède quasiment les mêmes paramètres ($S=1/2$, $g_x = 2,0464$, $g_y = 2,0320$, $g_z = 1,9999$ et $g_{\text{moyen}} = 2,026$) et contribue à environ 32 % du signal. Ce signal rhombique proche du signal précédent, pourrait correspondre à une espèce radicalaire $S_3^{\cdot-}$ dans un environnement légèrement différent.
 - Enfin, la troisième composante participe à hauteur de 5 % du signal et traduit la présence d'un radical isotrope organique ($g_x = 2,0$, $g_y = 2,0$, $g_z = 2,0$ et $g_{\text{moyen}} = 2,0$), non associée à une espèce soufrée.
- Dans le cas de **la solution de PVdF dans la NMP** mélangée au Li_2S micrométrique (Figure III-11 (a)), une seule population d'espèces paramagnétiques a été mise en évidence. La bonne adéquation de la simulation du spectre avec les données expérimentales a permis d'extraire des paramètres d'un système rhombique avec $S=1/2$, $g_x = 2,0513$, $g_y = 2,0313$, $g_z = 2,0005$ et $g_{\text{moyen}} = 2,028$, similaires à ceux obtenus pour l'échantillon « NMP traité » ainsi que par Barchasz *et al.*¹⁴, qui attribuent ce signal au radical $S_3^{\cdot-}$ ($g_x = 2,0011$, $g_y = 2,0329$, $g_z = 2,0529$ et $g_{\text{moyen}} = 2,029$). En particulier, aucun radical organique n'est détecté dans la solution PVdF@NMP, ce qui pourrait vouloir dire que celui observé dans l'échantillon de NMP seule est issu d'une pollution.

2. Li_2S « dissolution » :

- Le signal de l'échantillon de **NMP** ayant été en contact avec Li_2S « dissolution » (Figure III-11 (b)) contient deux populations d'espèces paramagnétiques : 15 % de radical $S_3^{\cdot-}$ ainsi que 85 % d'un radical axial de paramètres $g_x = 2,0140$, $g_y = 2,0015$, $g_z = 2,0015$ et $g_{\text{moyen}} = 2,0057$. Cette composante axiale n'a pu être attribuée à aucune espèce soufrée, et pourrait être attribuée à la formation d'une espèce radicalaire issue de la réduction de la NMP en présence de Li_2S .
- De même, une fraction importante de radical organique isotrope (non lié au soufre ou à un métal) de paramètres $g_x = 2,0048$, $g_y = 2,0048$, $g_z = 2,0048$ est présente dans la

solution de PVdF dans la NMP après mélange avec Li_2S « dissolution » (Figure III-11 (b)). Ce radical organique contribue pour 68 % du signal, les 32 % restants sont attribués au radical $\text{S}_3^{\cdot-}$ issu de la réaction entre Li_2S et NMP. Or ce radical organique n'est pas présent dans le surnageant de la NMP après contact avec Li_2S , il est donc fortement possible qu'il corresponde à un radical PVdF formé par réaction avec Li_2S .

3. LiOH :

- Le signal de la NMP mélangée au LiOH ne montre la présence d'aucune espèce radicalaire.
- Un radical organique isotrope de signature similaire à celle observée dans le mélange Li_2S « dissolution » + Solution de PVdF dans NMP, est cependant observé dans l'échantillon de la solution de PVdF dans la NMP mélangée avec LiOH. Ce radical organique n'est pas observé dans la NMP seule et provient donc probablement du PVdF. Cette observation renforce l'hypothèse de la formation de radicaux PVdF par action de Li_2S .

Le Tableau III-1 récapitule les différentes espèces observées en RPE dans les différents échantillons étudiés.

Tableau III-1. Tableau récapitulatif des espèces identifiées par RPE dans les différents échantillons.

	NMP « traitée »	PVdF « traité »
<i>Li₂S micrométrique</i>	$\text{S}_3^{\cdot-}$ (63 %)	$\text{S}_3^{\cdot-}$
	Autre environnement de $\text{S}_3^{\cdot-}$ (32 %)	
	Radical organique (5 %)	
<i>Li₂S nanométrique « dissolution »</i>	$\text{S}_3^{\cdot-}$ (15 %)	$\text{S}_3^{\cdot-}$ (32 %)
	Radical « axial » (85 %)	Radical organique (68 %)
<i>LiOH</i>	Aucun radical	Radical organique

La présence de radicaux soufre à la fois dans la NMP seule et dans le mélange avec le polymère traduit le fait que les autres types de radicaux observés sont issus de l'action de Li_2S . De plus,

il a été vu que lorsque le PVdF est plongé dans une NMP avec $S_3^{\cdot-}$, la solution obtenue possède les mêmes propriétés qu'en l'absence de $S_3^{\cdot-}$ (en particulier, le PVdF ne devient pas noir et ne gélifie pas). Le radical soufré $S_3^{\cdot-}$ issu de la réaction entre la NMP et Li_2S , ne semble donc pas responsable de la dégradation du PVdF et de la formation des autres radicaux organiques observés en RPE. Aussi la réactivité du Li_2S et de la NMP qui conduit à la formation du radical $S_3^{\cdot-}$ et d'une autre espèce radicalaire indique que la NMP n'est pas un bon solvant pour la formulation du Li_2S . De même la présence du radical organique dans la solution de PVdF par l'action de Li_2S , comme celle de $LiOH$ indique que le PVdF n'est pas un bon liant polymère pour ce matériau.

III.3.1.4. Réactivité du PVdF avec Li_2S – Etude par Spectroscopie Infrarouge (FTIR) et Spectrométrie Photoélectronique X (XPS)

Afin de caractériser plus en détail la dégradation, le polymère PVdF avant et après dégradation a été caractérisé par Spectroscopie Infrarouge (FTIR) et XPS.

Dans cette étude, le PVdF a été utilisé sous deux formes : sous forme de film et sous forme de poudre (Solef[®] PVdF 5130, Solvay). Pour une lecture plus facile, le motif de la chaîne polymérique du PVdF est rappelé en Figure III-12.

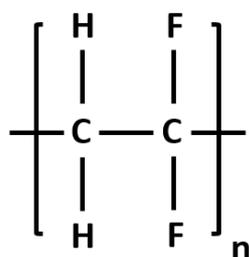


Figure III-12. Motif de la chaîne polymérique de polyfluorure de vinylidène (PVdF).

La Figure III-13 présente les caractérisations FTIR du polymère PVdF après dégradation avec Li_2S .

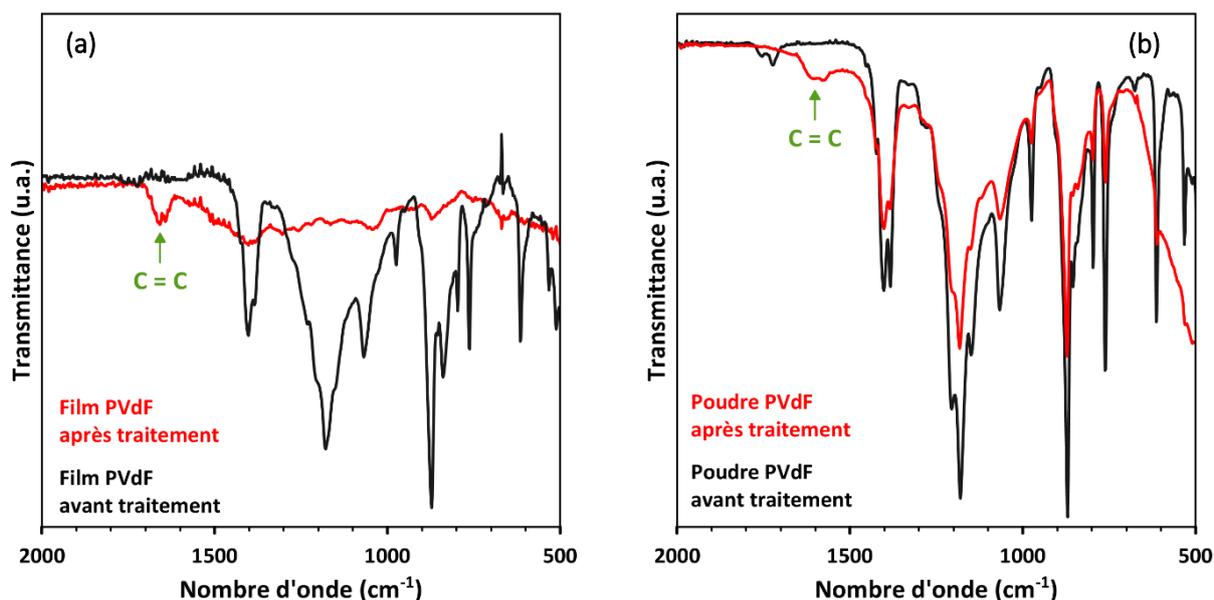


Figure III-13. Spectres FTIR d'un film de PVdF (issu d'une solution de PVdF à 12 %m dans la NMP) avant et après contact avec Li_2S (a) et de la poudre de PVdF avant et après mise en contact d'une solution de Li_2S à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ dans EtOH (b).

Observation de la dégradation du film de PVdF :

Dans cette expérience, la poudre de Li_2S a été ajoutée à une solution de PVdF dans la NMP puis le mélange a été déposé sur un feuilard d'aluminium. De la même manière, un film de PVdF sans Li_2S a été fabriqué. Après enduction, le solvant NMP est évaporé à 40°C pendant 24h en boîte à gants. Les films sont ensuite analysés par FTIR. La différence entre le spectre du film ayant réagi avec Li_2S (en rouge sur la Figure III-13 (a)) et n'ayant pas réagi (en noir sur la Figure III-13 (a)) montre la disparition quasi-totale de la signature de la liaison C-F entre $1000\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$; de la liaison C-H entre $1350\text{-}1450 \text{ cm}^{-1}$ et $800\text{-}900 \text{ cm}^{-1}$ et l'apparition d'une bande à $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à la présence de doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ ¹³.

Observation de la dégradation du PVdF poudre :

Pour s'affranchir de la présence de la NMP et de sa réactivité avec Li_2S , la poudre de PVdF a été dispersée dans une solution de Li_2S à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ dans EtOH pendant 24h, puis analysée par FTIR (en rouge sur Figure III-13 (b)). Pour comparaison, la poudre de PVdF « fraîche » a été analysée par FTIR (en noir sur la Figure III-13 (b)). De nouveau, une large bande à environ $1600 - 1700 \text{ cm}^{-1}$ attribuée aux liaisons $\text{C}=\text{C}$, apparaît sur la poudre de PVdF après contact avec Li_2S . Ces résultats sont semblables aux observations de Zhang *et al.*¹³. La réactivité du PVdF

est toutefois plus faible en dégradation hétérogène (lorsque le PVdF est sous forme de poudre solide semi-cristalline) qu'en solution homogène.

La défluorination a pu être confirmée par des mesures XPS réalisées sur les trois mêmes échantillons. La Figure III-14 présente les spectres XPS de survol pour les films polymères avant et après contact avec la poudre de Li_2S . Le film de PVdF « frais », avant traitement, comporte trois éléments principaux à savoir le fluor, l'oxygène et le carbone. Des traces de silicium sont détectées, probablement dues à la préparation de la solution de polymère dans un contenant en verre. Le film de PVdF ayant été en contact avec la poudre de Li_2S comporte les mêmes éléments que le film de PVdF initial. La séparation de la poudre de Li_2S et du film polymère est impossible (polymère collant et gélifié) ce qui induit la présence de soufre dans l'échantillon après contact.

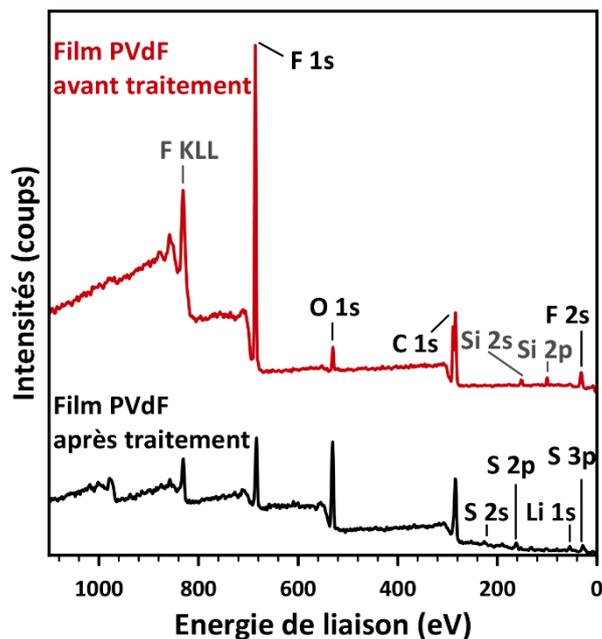


Figure III-14. Spectres XPS de survol du film polymère PVdF avant (**rouge**) et après (**noir**) contact avec la poudre de Li_2S .

Initialement, le film de PVdF présente une signature caractéristique du motif PVdF (motif illustré en Figure III-12). L'orbitale 1s du carbone présente ainsi deux pics principaux traduisant, comme attendu, la présence de liaisons C-F₂ à 289,5 eV et CH₂-CF₂ à 284,8 eV (Figures III-15 (a) et (c)). Un pic beaucoup plus faible indique également la présence de liaisons

C=O probablement issues de la présence de NMP résiduelle (ces traces de solvant sont également observées en IR). L'orbitale 1s du fluor est quant à elle constituée d'une seule composante à 686,5 eV caractéristique d'un fluor organique comme c'est le cas dans le PVdF (Figure III-15 (b)).

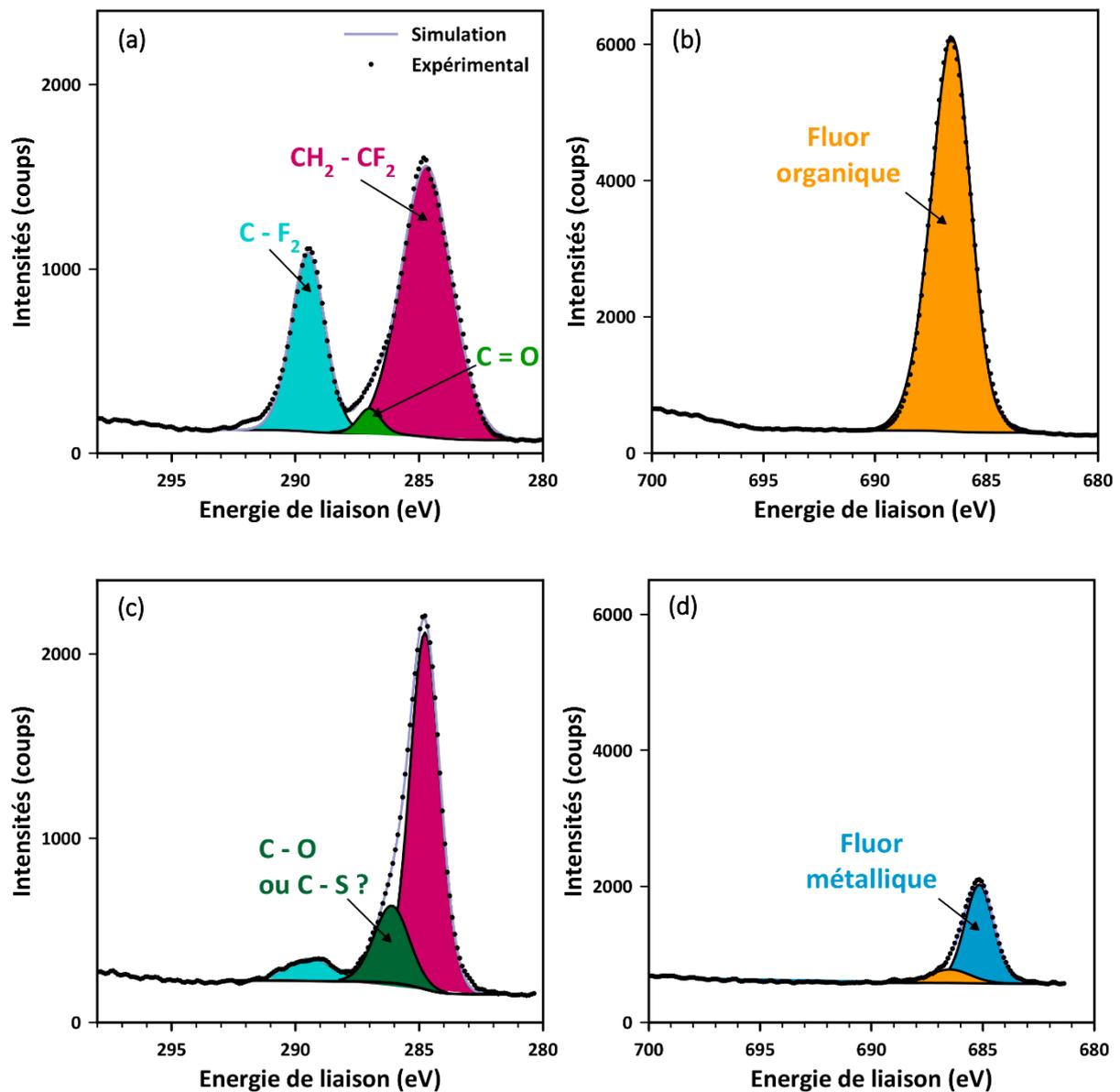


Figure III-15. Déconvolution des spectres XPS des orbitales 1s du carbone et 1s du fluor dans le film de PVdF frais (a) et (b) et dans le film de PVdF après mélange avec Li₂S (c) et (d).

Le spectre du film de PVdF est modifié après contact avec la poudre de Li₂S, puisque la composante associée aux liaisons C-F₂ de l'orbitale 1s du carbone diminue très fortement

traduisant ainsi une défluorination presque complète de la chaîne de PVdF en surface. L'apparition d'une liaison de type C–O pourrait s'expliquer par la présence de LiOEt ou de l'éthanol résiduel dans le Li₂S « dissolution » utilisé ici. Cette contribution pourrait également traduire la présence de liaisons C–S (le soufre et l'oxygène ayant des valeurs d'électronégativité de Pauling proches, ils signent à des énergies proches en XPS). Au niveau de l'orbitale du fluor, deux composantes sont présentes (Figure III-15 (d)). La composante organique est toujours présente mais de manière minoritaire, au profit de l'apparition d'un fluor de type métallique à 685,2 eV. Ce fluor métallique indique la présence d'un composé de type LiF, issu de la réaction $\text{Li}^+ + \text{F}^- \rightarrow \text{LiF}$. En observant les concentrations relatives de chaque composante de l'orbitale du carbone avant et après traitement (Figure III-16), 76 % de la contribution C–F₂ disparaît après contact du PVdF avec la poudre de Li₂S, alors que le nombre de liaison CH₂–CF₂ reste étonnement quasiment équivalent (la légère augmentation provient sans doute de la contribution au signal des liaisons C–C dans LiOEt et /ou EtOH). Après traitement, les liaisons CH₂–CF₂ devrait disparaître au même titre que les C–F₂. Leur présence indique qu'une partie du polymère reste intègre et qu'il n'a pas été complètement dégradé ou bien que d'autres liaisons semblables à CH₂–CF₂ ont été créées. De même, la proportion des contributions C=O et C–O varie légèrement du fait sans doute de la présence de LiOEt et/ou EtOH.

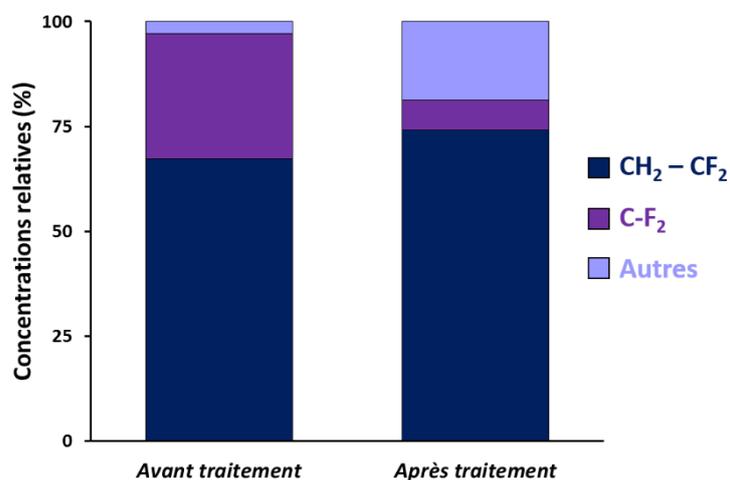
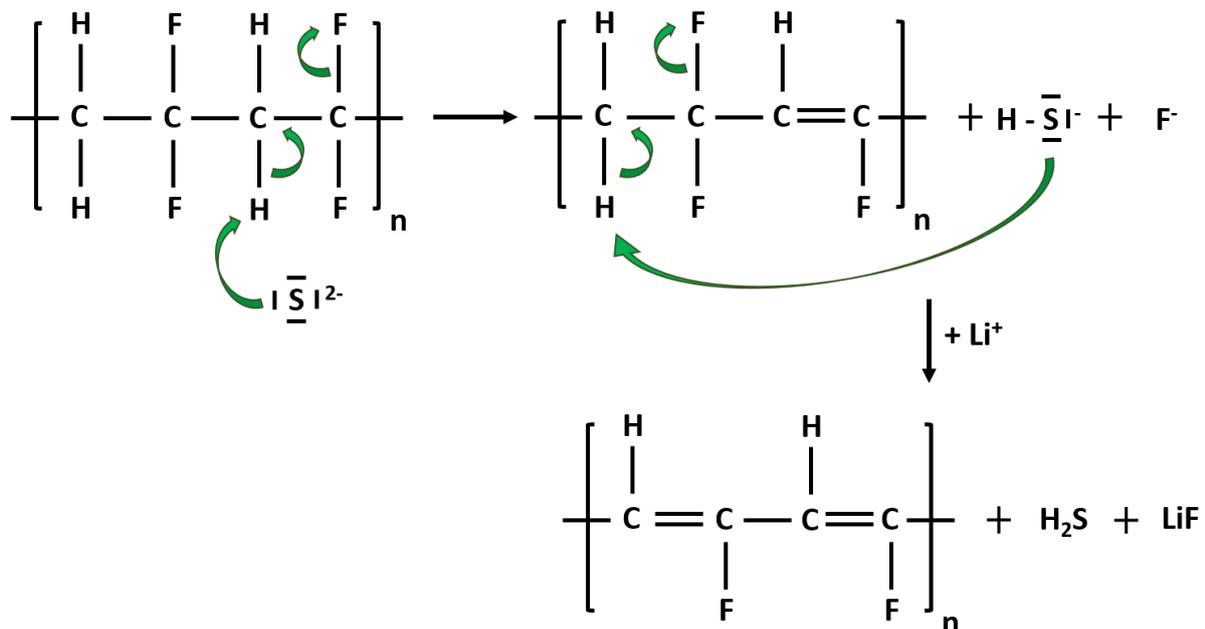


Figure III-16. Concentrations relatives des différentes contributions dans l'orbitale 1s du carbone du PVdF avant et après contact avec la poudre de Li₂S.

Ces données, couplées à celles de l'infrarouge, montrent qu'en présence de Li₂S, le PVdF subit une élimination de HF avec formation de doubles liaisons C=C et de LiF. Ces observations sont

les mêmes lorsque l'expérience est réalisée avec la poudre de PVdF plongée dans une solution de Li_2S dans l'éthanol dans laquelle le Li_2S est dissocié en Li^+ et S^{2-} . Cela confirme que le S_3^{2-} n'est pas le produit entraînant la formation des $\text{C}=\text{C}$ ou l'apparition de la coloration noire. En revanche, le caractère basique de Li_2S semble être la force motrice de cette réaction. En effet, les modifications de surface observées pour le PVdF sont en accord avec les mécanismes de dégradation rapportés dans la littérature en milieu alcalin sous l'action des ions OH^- ¹⁰⁻¹². Dans notre cas, le milieu ne contient pas de LiOH mais seulement des ions S^{2-} et Li^+ . Ainsi, de la même manière qu'en milieu alcalin, le rôle basique des OH^- dans la défluorination est tenu par les ions S^{2-} au caractère également basique, pour former HS^- pouvant réagir de nouveau avec un hydrogène de la chaîne PVdF pour donner H_2S (ce qui expliquerait le dégagement gazeux observé lorsque la réaction se produit, lors de l'élaboration de l'encre par exemple). Un mécanisme analogue à celui de la dégradation du PVdF en milieu alcalin¹⁰⁻¹² pourrait être proposé avec la création de liaisons $\text{C}=\text{C}$ ainsi qu'un dégagement gazeux d' H_2S :



La création de ces doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ permet d'expliquer la coloration noire du polymère. Cela n'explique cependant pas sa gélification partielle. Un mécanisme similaire au procédé de vulcanisation pratiqué dans l'industrie pour renforcer la tenue mécanique d'élastomères^{24,25} pourrait expliquer ce phénomène de gélification avec la création de ponts soufre via les

insaturations créées précédemment dans les chaînes de PVdF. En effet, selon Akiba *et al.* et Krejsa *et al.*^{24,25}, le mécanisme de vulcanisation peut être initié par un radical soufré (comme $S_3^{\cdot-}$ par exemple) sur un polymère contenant des doubles liaisons C=C.

Par ailleurs, l'orbitale 1s du carbone montre la présence de liaisons C-S à la surface du polymère (*cf.* Figure III-15 (c)), ce qui pourrait être cohérent avec la réticulation du PVdF par pont soufre, par réaction de $S_3^{\cdot-}$ et formation éventuelle de radicaux PVdF.

Bien évidemment, des caractérisations supplémentaires (Raman, ATG, ToF-SIMS...) seraient nécessaires pour définir précisément le mécanisme de dégradation du PVdF en présence de Li_2S . Dans la suite des travaux, l'utilisation de PVdF en tant que liant d'électrode étant rendue impossible du fait de la réactivité de Li_2S , une formulation alternative a dû être mise au point pour permettre l'enduction des matériaux Li_2S .

III.3.2. Formulation alternative des électrodes à base de Li_2S

Il est connu de la littérature que les composés éthers sont stables avec les composés soufrés et sont donc majoritairement utilisés pour les solvants d'électrolytes de batteries Li/S par exemple⁵. Le choix d'un liant alternatif s'est donc porté sur le poly(oxyde d'éthylène) (PEO) de masse molaire 300 000 g.mol⁻¹, celui-ci ne présentant *a priori* pas de fonctions réactives au Li_2S (analogue des glymes utilisés comme solvants d'électrolyte). Afin de s'affranchir également de la réaction du Li_2S avec le solvant NMP, le solvant de formulation a également été modifié : le 1,4 dioxane a été choisi en raison de sa neutralité vis-à-vis de Li_2S et de sa capacité à dissoudre le PEO. Des solutions de PEO à 3 %m dans le 1,4 dioxane (Sigma Aldrich, séché sur tamis moléculaire 3Å) ont été élaborées pour l'enduction.

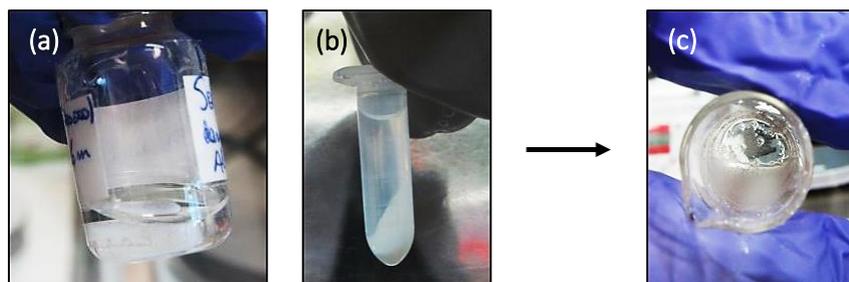


Figure III-17. Photographies de la solution de PEO à 3 %m dans le 1,4 dioxane (a), de la suspension de Li_2S nanométrique à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le 1,4 dioxane (b) et du mélange de la solution de PEO à 3 %m dans 1,4 dioxane + Li_2S (c).

La Figure III-17 confirme qu'aucune modification ou coloration des composés ne sont observées lorsque le matériau Li_2S est mis en présence du solvant 1,4 dioxane (Figure III-17 (b)) ou de la solution de PEO dans le 1,4 dioxane (Figure III-17 (c)). En effet, la suspension de Li_2S dans la solution de polymère reste de la même couleur et aucune évolution de la viscosité n'est observée (Figure III-17 (a) vs Figure III-17 (c)).

L'analyse UV-visible du surnageant de la suspension de Li_2S à $0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ dans le 1,4 dioxane révèle par ailleurs une absorption quasi nulle sur tout le domaine de longueur d'onde (Figure III-18). En particulier, aucune trace du radical S_3^- n'est détectée à 617 nm à l'inverse des résultats obtenus pour la NMP. Deux pics sont visibles aux faibles longueurs d'ondes, à 207 nm et 255,5 nm, mais ne correspondent à aucune espèce soufrée d'après les données de la littérature²⁶.

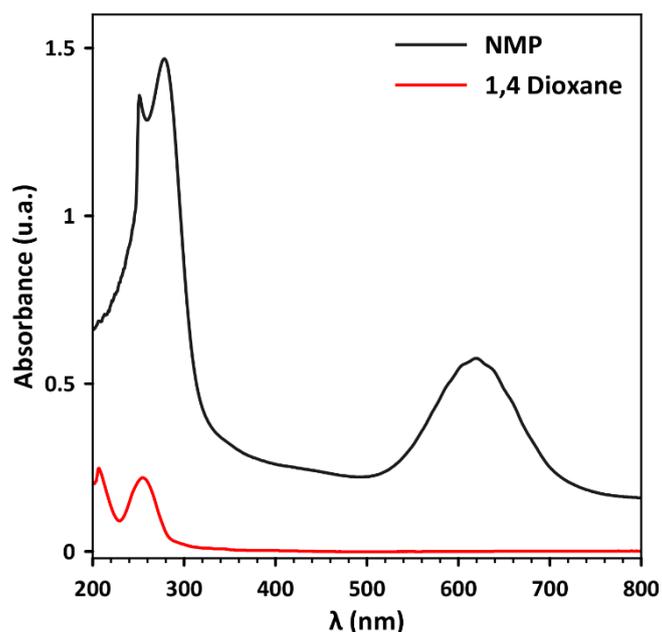


Figure III-18. Spectres UV-visible des échantillons de surnageant des suspensions de Li₂S dans la NMP (en noir) et dans le 1,4 dioxane (en rouge).

L'influence de la formulation, de la nature du liant polymère et du type de matériaux Li₂S, sur les performances électrochimiques des électrodes est présentée au paragraphe suivant.

III.4. Evaluation des performances électrochimiques

III.4.1. Influence du type de matériau Li₂S : commercial, « réduction » et « dissolution »

L'un des objectifs principaux de ces travaux de thèse a été d'élaborer un matériau Li₂S à l'échelle nanométrique et de comparer ses performances électrochimiques à celles du Li₂S commercial micrométrique. Pour les raisons détaillées dans le paragraphe précédent, le liant polymère utilisé dans les électrodes présentées dans cette partie est le PEO. Dans un premier temps, la Figure III-19 présente la comparaison des spectres d'impédance électrochimique des trois matériaux, enregistrés en mode potentiostatique avant cyclage (PEIS, « Potentiostatic Electrochemical Impedance Spectroscopy »).

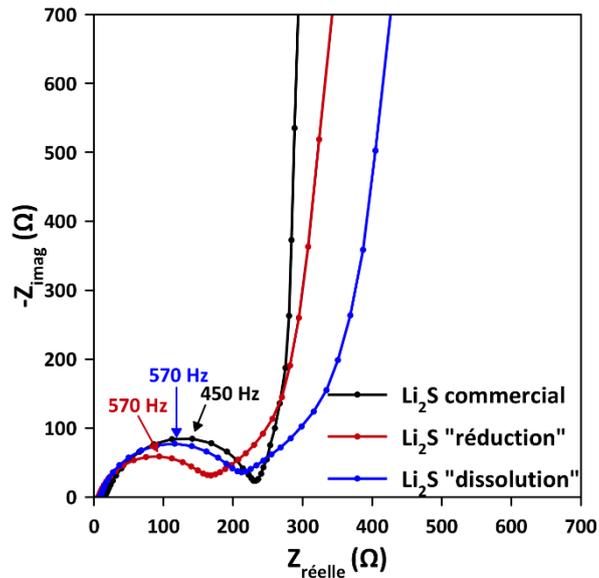


Figure III-19. Comparaison des diagrammes de Nyquist enregistrés en mode PEIS avant le cyclage d'une cellule pile bouton CR2032 composée d'une électrode à base de Li_2S commercial (en **noir**), de Li_2S « réduction » (en **rouge**) et de Li_2S « dissolution » (en **bleu**) face à Li^0 .

L'électrolyte utilisé étant le même pour les trois cellules (1 M en LiTFSI + 0,1 M en LiNO_3 dans TEGDME/DIOX 1:1 en volume), des valeurs de résistances d'électrolyte similaires sont obtenues. Aux moyennes fréquences, un demi-cercle associé à la réponse de l'interface lithium/électrolyte¹ est observé pour les trois électrodes (Figure III-19). Les réponses basses fréquences, associées aux processus d'accumulation de charges aux électrodes (comportement capacitif), sont très différentes pour les trois types d'électrodes. Tandis que l'électrode de Li_2S commercial est bloquante²⁷, les deux autres matériaux, Li_2S « dissolution » et Li_2S « réduction », présentent une distribution diélectrique. Dans la littérature, cette différence est attribuée à la taille des particules, le Li_2S « nanométrique » étant plus facilement activable en début de charge²⁷. Cela est confirmé par les courbes du 1^{er} cycle présentées en Figure III-20 (a). En effet, la barrière d'activation en début de charge est différente pour les trois matériaux, elle passe de $3,7 \pm 0,5$ V vs Li^+/Li pour le Li_2S commercial à $3 \pm 0,3$ V vs Li^+/Li et $2,6 \pm 0,1$ V vs Li^+/Li pour le Li_2S « dissolution » et « réduction » respectivement. Cette évolution de la barrière d'activation est ici parfaitement corrélée à la taille de cristallites puisque le Li_2S commercial présente la plus grande taille de cristallite (146 nm) suivi par le Li_2S « dissolution » (22 nm) puis le Li_2S « réduction » (9 nm). Cette observation est également liée à la texture de l'électrode et traduit ici une meilleure dispersion du carbone et du Li_2S lorsque celui-ci est nanométrique.

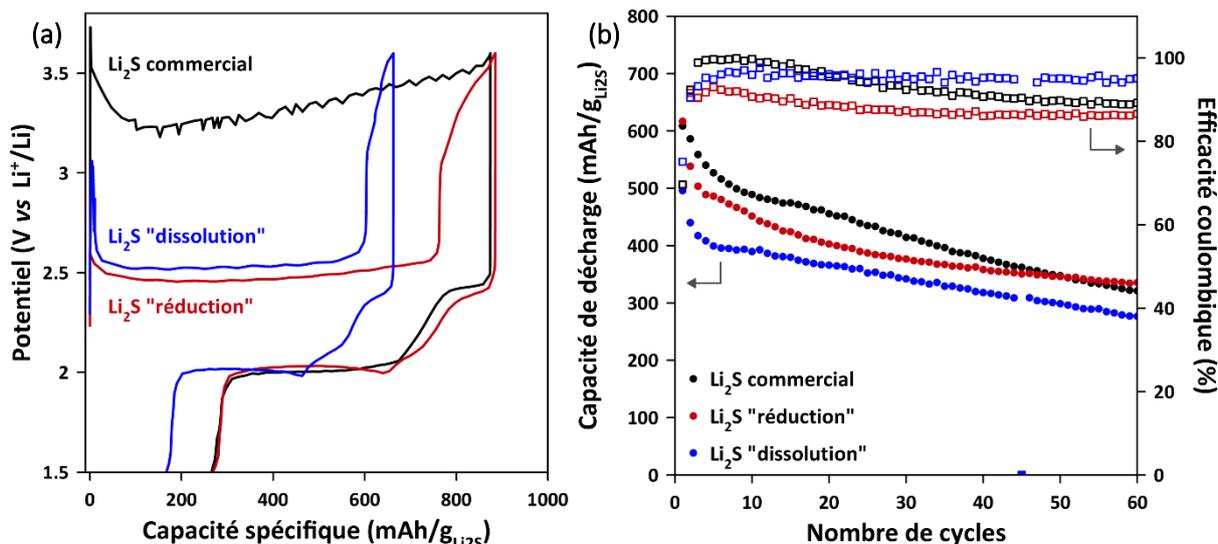


Figure III-20. Comparaison de l'allure du 1^{er} cycle à C/20 d'électrodes à base de Li₂S micrométrique commercial (en **noir**, $g = 2,2 \text{ mg}_{\text{Li}_2\text{S}} \cdot \text{cm}^{-2}$), de Li₂S « réduction » (en **rouge**, $g = 1,9 \text{ mg}_{\text{Li}_2\text{S}} \cdot \text{cm}^{-2}$) et de Li₂S « dissolution » (en **bleu**, $g = 1,6 \text{ mg}_{\text{Li}_2\text{S}} \cdot \text{cm}^{-2}$) (a). Comparaison des performances en cyclage à C/20 de ces mêmes électrodes (b).

Tout au long de la charge, la différence de comportement électrochimique est nette entre le Li₂S commercial micrométrique et les matériaux Li₂S de taille nanométrique (« réduction » et « dissolution »). En effet, l'électrode à base de Li₂S micrométrique reste très polarisée tout au long de la première charge, avec un potentiel supérieur à 3 V vs Li⁺/Li comme déjà discuté. Les profils de potentiel des électrodes de Li₂S « réduction » et « dissolution » présentent quant à eux un premier pseudo plateau en charge à ~2,5 V vs Li⁺/Li, qui correspond à la conversion des polysulfures à chaînes courtes en polysulfures à chaînes longues. Ce pseudo-plateau est suivi d'une augmentation du potentiel en fin de charge traduisant la formation du soufre. La taille des cristallites de Li₂S est bien déterminante pour l'activation du matériau en 1^{ère} charge : plus les cristallites sont petites, plus la polarisation de l'électrode est faible et le potentiel de charge est proche du potentiel thermodynamique⁹. La 1^{ère} décharge est quant à elle quasiment similaire pour les trois matériaux. L'influence de la taille des particules sur les mécanismes de disparition/apparition des espèces sera discutée de manière plus détaillée aux chapitres IV et V.

En première décharge (Figure III-20 (b)), la capacité restituée au 1^{er} cycle par le Li₂S « dissolution » est de 500 mAh/g_{Li₂S}, légèrement inférieure à celle obtenue pour le Li₂S « réduction » et le Li₂S commercial avec 620 mAh/g_{Li₂S} et 610 mAh/g_{Li₂S} respectivement. Au cours du cyclage, le Li₂S commercial permet de restituer une capacité de décharge légèrement

supérieure au Li_2S « réduction », lui-même meilleur que le Li_2S « dissolution ». Cependant après 60 cycles, le Li_2S commercial et « réduction » sont meilleurs en termes de capacité restituée mais le Li_2S « dissolution » est meilleur en termes de rendement : 320 mAh/g Li_2S , 340 mAh/g Li_2S et 280 mAh/g Li_2S sont obtenus avec des efficacités coulombiques moyennes de 85 %, 86 % et 95 %, respectivement pour Li_2S commercial, « réduction » et « dissolution ». Ces différentes valeurs sont des moyennes calculées à partir des résultats d'une dizaine de cellules.

III.4.2. Influence du liant polymère

Le rôle du liant polymère est crucial dans la mise en forme d'une électrode de batterie Li-ion. La tenue mécanique de l'électrode, son adhésion au collecteur, sa souplesse, la cohésion des matériaux pulvérulents ou encore ses propriétés de conduction (ionique et électronique) sont autant de propriétés impactées par la nature du liant. Le paragraphe suivant présente donc l'influence de différents liants polymères sur les performances électrochimiques des électrodes à base de Li_2S . Ayant par ailleurs montré que le Li_2S nanométrique est très réactif avec le PVdF, la solution de l'électrode sans liant semble également intéressante à étudier.

III.4.2.1. Evaluation des performances électrochimiques des électrodes avec liants PVdF, PEO et PVP

Deux liants polymères alternatifs ont été comparés en remplacement du liant classique PVdF^{9,28} : le PEO^{29,30} et la polyvinylpyrrolidone (PVP)*, souvent utilisée en mélange avec le PEO pour pallier son manque de souplesse mais également pour ses propriétés d'adsorption des polysulfures et d'activation de Li_2S en première charge³¹⁻³⁵. Le PEO ayant tendance à gonfler dans les électrolytes de type éther, l'idée était également d'étudier d'autres matériaux polymères pour la mise en œuvre de Li_2S .

**Remarque : Il est important de souligner également que les encres avec Li_2S et la PVP en tant que seul liant sont très difficiles à enduire avec la technique par Doctor Blade, du fait du caractère rhéoépaississant de l'encre et de la mauvaise mouillabilité de l'encre à base de PVP avec le collecteur en fibres de carbone.*

Le PVdF a pu être intégré à cette étude comparative puisque les électrodes ont toutes été préparées à base de Li_2S commercial (cinétique de dégradation suffisamment lente pour permettre l'enduction d'une électrode).

Les allures des courbes de potentiel des 1^{er} et 2nd cycles des électrodes à base de Li_2S commercial formulées avec les trois liants sont présentées en Figure III-21. Les profils des 1^{ers} cycles sont très différents en fonction du liant utilisé et en particulier celui des 1^{ères} charges (Figure III-21 (a)). Pour les trois électrodes, une forte barrière d'activation de Li_2S est observée au tout début de la charge, du fait de son caractère isolant. Les électrodes utilisant des liants PEO et PVP, *a priori* inertes, présentent, tout au long de la charge, une forte polarisation avec un potentiel supérieur à 3 V *vs* Li^+/Li , due une nouvelle fois à la difficulté d'activation du Li_2S . Avec le PVdF, une baisse significative de la polarisation de l'électrode jusqu'à ~2,5 V *vs* Li^+/Li est observée assez rapidement et jusqu'à mi-charge. Cette observation confirme le fait que la nature du liant impacte la réactivité de surface du matériau Li_2S , et donc son activité électrochimique en 1^{ère} charge.

Des variations significatives, et non classiques, du potentiel sont observées pour l'électrode à base de PVP, en particulier lors de la 1^{ère} décharge et du 2nd cycle. Au 2nd cycle, le potentiel de début de charge, correspondant à l'oxydation des polysulfures à chaîne courte en polysulfures à chaîne longue, augmente continuellement en restant toutefois à des valeurs plus faibles que le potentiel des autres électrodes (~2,1 V *vs* Li^+/Li contre ~2,5 V *vs* Li^+/Li). Le deuxième pseudo-plateau correspondant à la formation du soufre vers 2,45 V *vs* Li^+/Li est lui présent pour les trois électrodes, et une polarisation plus importante est obtenue pour l'électrode à base de PVP. Le saut de potentiel entre les deux pseudo-plateaux est ainsi beaucoup plus notable. De plus, l'électrode à base de PVP présente une capacité de décharge inférieure à celles obtenue pour les électrodes à base de PEO et de PVdF, puisque ~660 mAh/ $\text{g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ sont récupérés en première décharge des électrodes $\text{Li}_2\text{S}@PVP$ contre ~750 mAh/ $\text{g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ et ~720 mAh/ $\text{g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ pour les électrodes à base de $\text{Li}_2\text{S}@PVdF$ et $\text{Li}_2\text{S}@PEO$ respectivement. Ces performances plus faibles sont également observées aux cycles suivants, (Figure III-21 (b)).

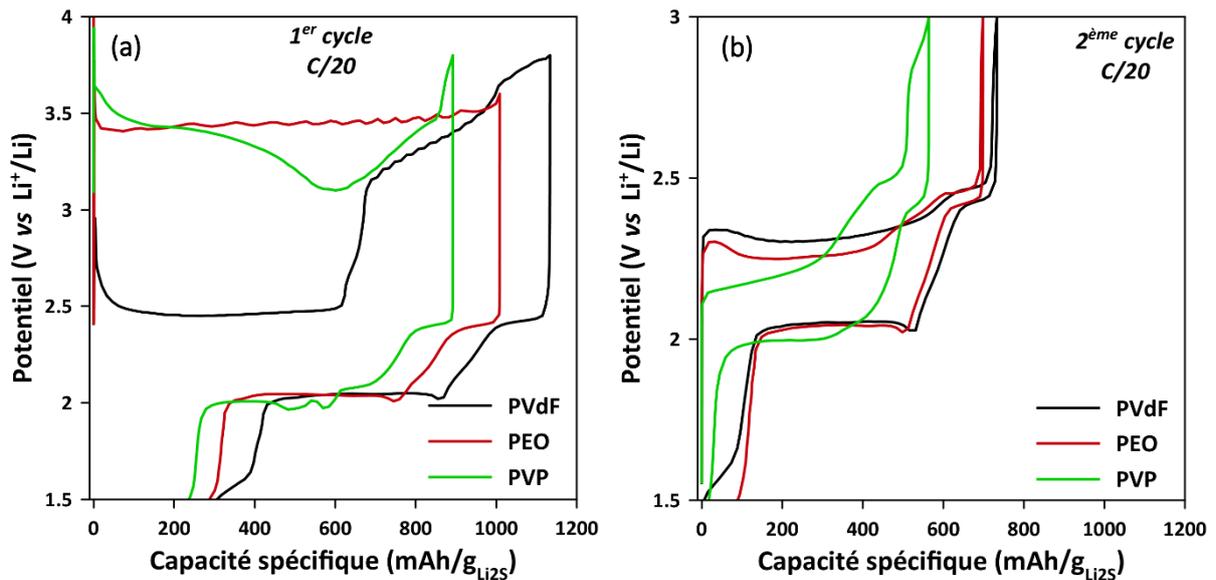


Figure III-21. Comparaison du 1^{er} cycle (a) et du 2^{ème} cycle (b) à C/20 de trois électrodes à base de Li₂S commercial (Li₂S/Super C65[®]/liant = 70/20/10 %m) formulées soit avec le liant polymère PVdF (en noir, 1,6 mg_{Li₂S}.cm⁻²), soit avec le liant PEO (en rouge, 1,5 mg_{Li₂S}.cm⁻²) ou encore avec le liant PVP (en vert, 2 mg_{Li₂S}.cm⁻²).

En effet, 290 mAh/g_{Li₂S} sont récupérés après 60 cycles avec une efficacité coulombique (EC) de 89 % pour l'électrode à base de Li₂S@PVP contre 425 mAh/g_{Li₂S} (EC = 92 %) et 440 mAh/g_{Li₂S} (EC = 94 %) pour les électrodes Li₂S@PVdF et Li₂S@PEO, respectivement. En raison des performances plus faibles ainsi que de la difficulté de mise en œuvre, la PVP a rapidement été éliminée pour la formulation des électrodes de Li₂S.

Enfin, les performances en puissance des électrodes Li₂S@PVdF et Li₂S@PEO ont été testées et sont présentées en Figure III-22 (b). Pour ces tests, le régime de cyclage est augmenté graduellement tous les 5 cycles (selon la séquence D/100, D/50, D/20, D/10, D/5, D/2), un cycle de contrôle à D/100 vient finaliser le test afin d'évaluer la dégradation du matériau à régime lent après les régimes plus rapides. Les courants de décharge et de charge sont identiques. Un problème technique au niveau du banc de cyclage n'a néanmoins pas permis d'enregistrer les cycles 4 à 11 pour les électrodes de PVdF.

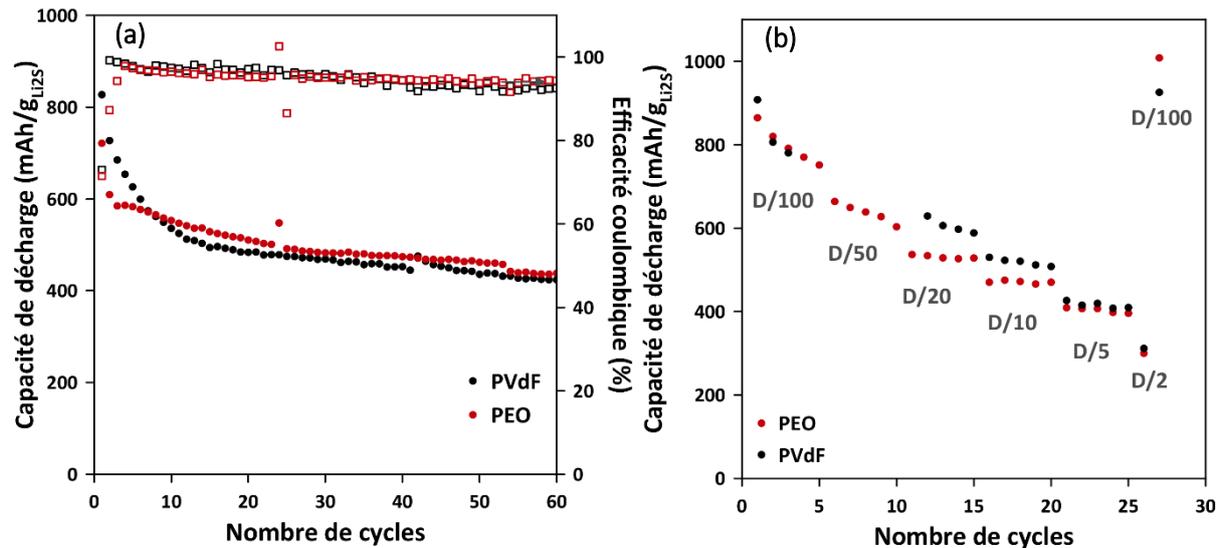


Figure III-22. Comparaison des performances électrochimiques en cyclage à C/20 (a) et en puissance à différents régimes indiqués sur la figure (b) des électrodes $\text{Li}_2\text{S}@PVdF$ et $\text{Li}_2\text{S}@PEO$.

Les électrodes $\text{Li}_2\text{S}@PEO$ et $\text{Li}_2\text{S}@PVdF$ se comportent de manière similaire en particulier à faible régime de charge/décharge. Lorsque le régime augmente, l'électrode $\text{Li}_2\text{S}@PVdF$ restitue de meilleures performances que l'électrode $\text{Li}_2\text{S}@PEO$, en particulier à D/20 et D/10 (sur deux cellules testées). A plus haut régime (C/5 et C/2), des capacités similaires sont obtenues pour les deux électrodes, les processus de transport des ions et de la matière active dissoute deviennent alors sans doute limitants, la formulation d'électrode n'a alors plus impact. Le cycle à D/100 permet de récupérer la capacité initiale, indiquant que la chute de capacité à fort régime provient des phénomènes de polarisation et de la limitation des processus électrochimiques par les phénomènes de transport de matière et de transfert de charge¹.

Les électrodes de Li_2S commercial avec les deux liants ont des comportements très similaires. Cependant, la caractérisation *post-mortem* par MEB des électrodes, présentée en Figure III-23, révèle quelques différences. Avant cyclage, les images montrent que le PVdF favorise une bonne dispersion du matériau actif, avec un recouvrement complet de l'électrode de NwC (Figure III-23 (c)), moins de fibres de carbone nues sont visibles comparativement à l'électrode avec du PEO (Figure III-23 (a)). Après cyclage, des fibres du NwC sont toujours visibles en surface de l'électrode à base de PEO, la surface de l'électrode utilisant le PVdF semble beaucoup plus lisse et homogène (Figure III-23 (d)).

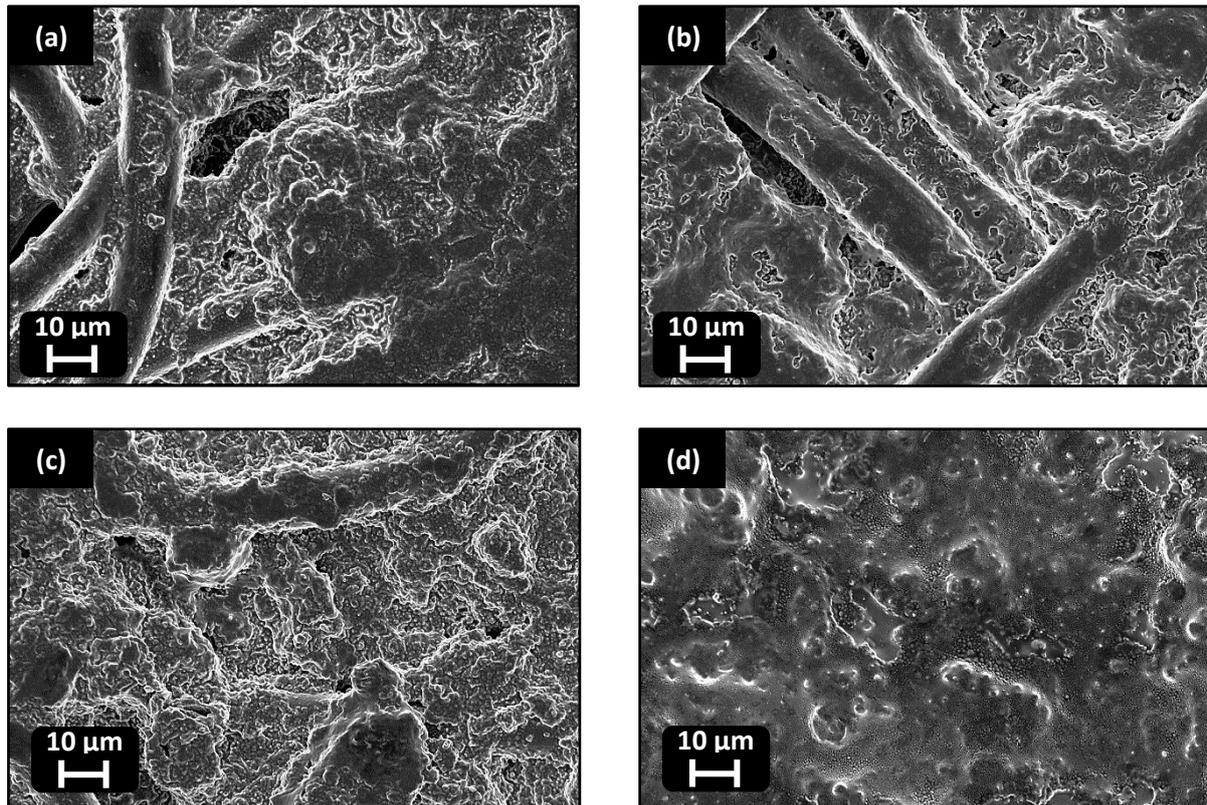


Figure III-23. Clichés MEB de la surface d'une électrode $\text{Li}_2\text{S@PEO}$ avant (a) et après (b) cyclage (état déchargé) et d'une électrode $\text{Li}_2\text{S@PVdF}$ avant (c) et après (d) cyclage (état déchargé).

Le PEO est un bon candidat en tant que liant polymère puisque les performances en cyclage restent très proches de celles obtenues avec le PVdF. Une des perspectives à ces travaux serait de mieux caractériser les propriétés des électrodes élaborées avec différents liants (adhésion, souplesse, homogénéité...), de tester différentes masses molaires de PEO ou encore d'essayer le mélange PEO/PVP afin de combiner les avantages de chacun des polymères.

Le PEO a été retenu pour la formulation et la caractérisation des trois types de matériaux Li_2S élaborés dans le chapitre II en raison de son caractère inerte avec le Li_2S nanométrique.

III.4.2.2. Influence de la nature du liant sur le profil en potentiel de la 1^{ère} charge du Li_2S

La Figure III-24 présente les profils électrochimiques de la première charge de trois électrodes à base de Li_2S micrométrique, issues de trois encres différentes avec des grammages équivalents

formulées avec du PVdF (Figure III-24 (a)), ou avec du PEO (Figure III-24 (b)). Comme discuté précédemment, les électrodes à base de PVdF présentent toutes des profils de 1^{ère} charge différents et non reproductibles. A l'inverse, le changement de liant polymère a permis d'améliorer considérablement la reproductibilité des profils électrochimiques de la 1^{ère} charge. Les électrodes à base de PEO présentent en effet des profils de première charge très similaires, avec un potentiel certes très élevé ($E > 3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) mais reproductible, en augmentant graduellement à mesure que la charge progresse.

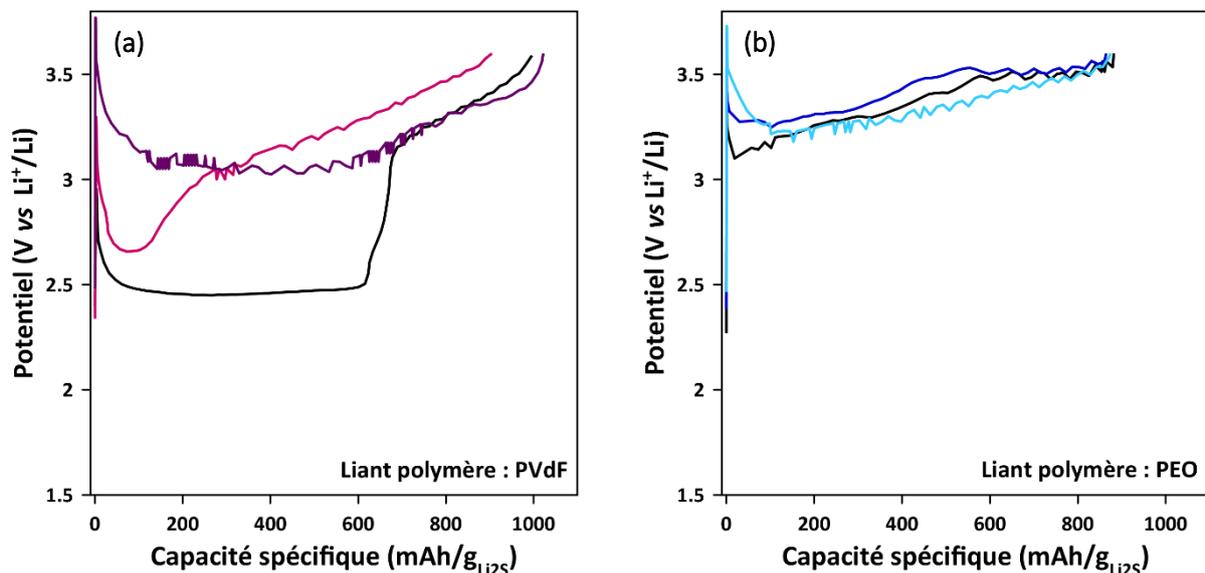


Figure III-24. Comparaison des profils de 1^{ère} charge à C/20 de trois électrodes de grammages équivalents et issues de trois encres différentes de même composition : Li₂S micrométrique commercial/Super C65[®]/liant polymère = 70/20/10 %m, où soit le polymère PVdF ($g \approx 1,57 \text{ mg}_{\text{Li}_2\text{S}}.\text{cm}^2$) (a) soit le PEO ($g \approx 1,59 \text{ mg}_{\text{Li}_2\text{S}}.\text{cm}^2$) (b) est utilisé.

L'utilisation d'une formulation d'électrode inerte vis-à-vis du Li₂S semble jouer un rôle important sur le mécanisme de 1^{ère} charge. Un liant polymère présentant une réactivité avec Li₂S, comme c'est le cas du PVdF, peut induire son oxydation lors de la mise en œuvre de l'électrode, se traduisant en particulier par l'apparition d'un plateau en charge à $\sim 2,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, probablement lié à la présence de polysulfures : le comportement en charge du matériau est alors erratique. A l'inverse, si un liant polymère non réactif est utilisé, la charge reste très polarisée, en accord avec le caractère isolant du Li₂S. Il n'y a probablement pas de polysulfures formés (*cf.* chapitres IV et V) et le comportement en charge du matériau est plus reproductible.

III.4.2.3. Electrodes sans liant polymère

Une élaboration très simple d'électrode sans liant est possible *via* la dissolution de Li_2S dans l'éthanol pour imprégner simplement un collecteur de courant architecturé comme un feutre de fibres de carbone non tissées (NwC). Dans ce type d'électrode, le collecteur de courant est la seule source de carbone puisqu'aucun additif carboné de type Super C65[®] n'est ajouté (le but étant de simplifier au maximum la préparation de l'électrode, tout en évitant l'utilisation d'un liant). Afin de pouvoir comparer ce procédé de mise en œuvre avec les formulations classiques (*i.e.* avec un liant), un même grammage de matière active a été utilisé pour les deux types d'électrodes, soit ~15 %m de Li_2S pour 85 %m de carbone (incluant le collecteur de courant).

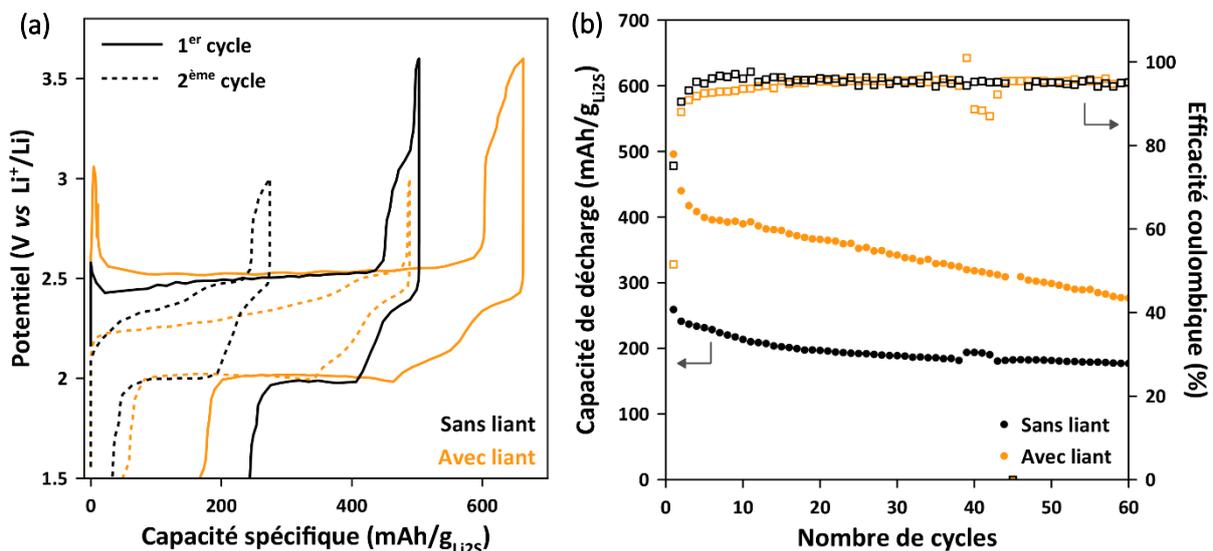


Figure III-25. Comparaison des profils électrochimiques des 1^{ers} et 2^{èmes} cycles à C/20 (a) et de l'évolution en cyclage de la capacité de décharge et de l'efficacité coulombique (b) d'une électrode de formulation Li_2S « dissolution »/Super C65[®]/PEO = 70/20/10 %m et d'une électrode sans liant polymère et sans additif carboné, élaborée comme décrit au paragraphe III.2.1.2.

Les profils du premier cycle des électrodes avec et sans liant sont similaires avec une barrière d'activation plus ou moins importante en début de charge (correspondant à l'activation de Li_2S) suivie d'un plateau à ~2,5 V vs Li^+/Li et d'une forte augmentation du potentiel en fin de charge (Figure III-25 (a))⁹. La barrière d'activation est cependant moins élevée lorsqu'aucun liant polymère n'est utilisé ce qui pourrait s'expliquer par une meilleure dispersion de la matière active grâce à la technique d'imprégnation du collecteur par la solution de Li_2S dans l'éthanol.

De même, les courbes de 1^{ère} décharge sont comparables à ce qui est attendu pour la technologie lithium/soufre⁹ (deux voire trois plateaux de décharge traduisant les équilibres entre les polysulfures de différentes longueurs de chaînes et la précipitation de Li_2S en fin de décharge et au début du deuxième plateau). Même si la capacité restituée par l'électrode sans liant est plus faible que la formulation classique, elle reste très stable au cours des cycles (Figure III-25 (b)). L'absence de noir de carbone contribue probablement au fait que l'électrode sans liant présente une perte de capacité irréversible plus élevée lors du premier cycle que l'électrode avec liant (245 mAh/g_{Li₂S} contre 165 mAh/g_{Li₂S}), qui pourrait être associée à la perte de matière active du fait de sa déconnection du réseau carboné. Ces résultats ouvrent la voie vers d'autres approches utilisant des supports de carbonés plus texturés que le collecteur en fibres de carbone non tissées.

III.4.3. Preuve de concept de cellules Li-ion/soufre

Comme cela a été présenté au chapitre I, l'un des inconvénients majeurs de la technologie Li/S est la nécessité d'employer le lithium métallique en tant que matériau d'électrode négative, en combinaison du soufre élémentaire non lithié (formation de dendrites, problèmes de cyclabilité^{36,37}, de sécurité^{37,38}...). Une des alternatives à cette problématique consiste à utiliser une électrode positive soufrée et lithiée, de manière à permettre l'emploi d'un matériau d'électrode négative autre que le lithium métal comme le silicium^{39,40}, les carbones durs⁴⁰, l'étain⁴¹... Aussi, une cellule complète Li_2S /Carbone dur a été réalisée à partir des électrodes de Li_2S développées dans cette thèse, et dont les résultats font l'objet du paragraphe suivant.

III.4.3.1. Etude des matériaux d'électrode négative

Le choix du matériau de l'électrode négative s'est porté sur un carbone dur (abrégié en HC pour « Hard Carbon » en anglais) du fait de leurs capacités spécifiques intéressantes, actuellement entre 100 et 300 mAh/g⁴²⁻⁴⁴ mais aussi du fait que l'emploi du graphite n'est pas possible avec les électrolytes de type éther en présence de polysulfures (exfoliation des feuillets de graphite)^{4,45}. Le carbone dur constitue une alternative de choix pour les systèmes complets à base de Li_2S , et permet d'espérer une densité d'énergie massique pouvant atteindre 300

Wh/kg²⁶. Par ailleurs, les carbones durs font partie des matériaux les plus étudiés en tant que matériaux d'électrodes négatives car ils présentent un des meilleur compromis en termes de coût, d'abondance et de propriétés physico-chimiques⁴⁶. De nombreux carbones durs sont répertoriés dans la littérature car ces matériaux peuvent être modulés en fonction des précurseurs utilisés ou encore des conditions expérimentales de synthèse⁴². A la différence des carbones mous qui présentent des paquets de plans de graphène alignés, très proches les uns des autres et donc une structure plutôt compacte, la structure des carbones durs contient de nombreux vides dus au désordre d'assemblage des plans de graphène⁴⁷. La présence de ces vides structuraux permet d'y insérer davantage d'ions lithium et ainsi d'augmenter la capacité spécifique du matériau par rapport à un carbone graphite⁴². Mais actuellement, ces matériaux souffrent bien souvent d'une mauvaise stabilité en cyclage et d'une importante irréversibilité initiale⁴²⁻⁴⁴ impactant fortement les capacités spécifiques obtenues : entre 100 et 300 mAh/g, valeurs inférieures à la capacité du graphite (356 mAh/g).

Dans un 1^{er} temps, la compatibilité du matériau d'électrode négative dans l'électrolyte classique de batteries Li/S, à savoir 1M en LiTFSI + 0,1M en LiNO₃ dans TEGDME/DIOX 1/1 en volume, a été évaluée en cyclage à C/20 face au lithium métal. L'électrode de carbone dur a été préparée et gracieusement fournie par le laboratoire L2PC du CEA Grenoble, sur collecteur de courant cuivre (10 µm d'épaisseur) et selon la formulation en voie organique (solvant NMP) suivante : carbone dur (Kureha[®])/Super C65[®]/PVdF = 92/3/5 %m. Cette électrode a été calandree à 40 % de porosité pour un grammage d'environ 12,9 mg_{HC}/cm² (~3,6 mAh/cm²).

Les courbes de cyclage de cellule carbone dur/Li, ainsi que l'évolution de la capacité spécifique et de l'efficacité coulombique sur les 5 premiers cycles à C/20 dans un électrolyte à base d'éthers, sont présentées en Figure III-26.

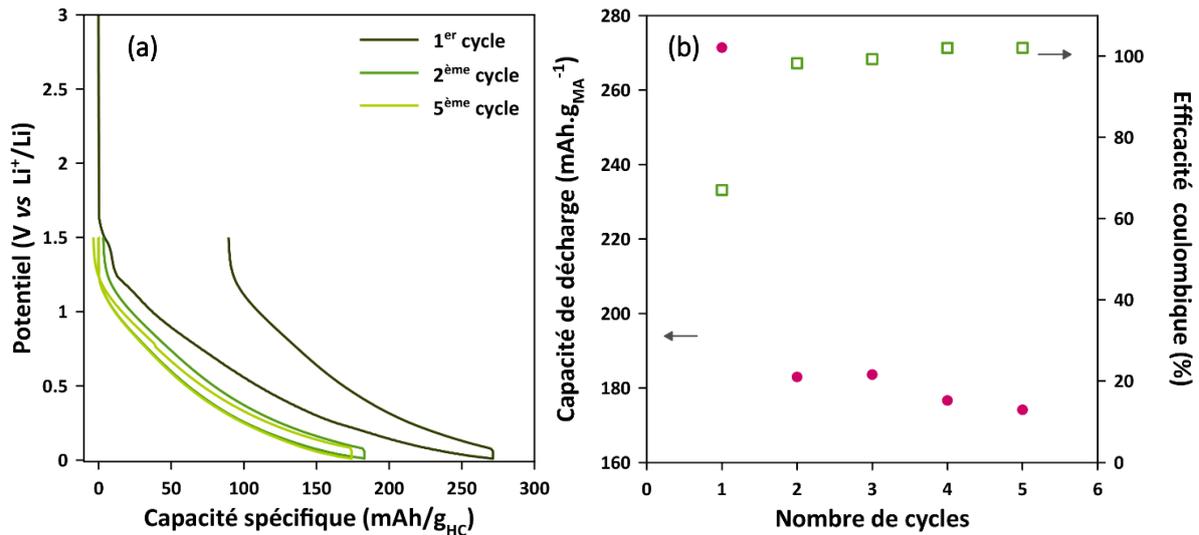


Figure III-26. Courbes de polarisation du 1^{er}, 2nd et 5^{ème} cycles d'une cellule pile bouton carbone dur/Li⁰ (a) cyclée à C/20 entre 1,5 et 0,01 V dans un électrolyte classique de batterie Li/S : 1M LiTFSI + 0,1M LiNO₃ dans TEGDME/DIOX 1/1 en volume. Evolution de la capacité récupérée en décharge et de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles (b).

Le profil d'insertion des ions lithium dans la structure du carbone dur dans un électrolyte éther est présenté en Figure III-26 (a) et montre une allure similaire à celle obtenue dans un électrolyte de type carbonates^{42,43}. Une capacité proche de la valeur théorique du carbone dur en question (280 mAh/g) est obtenue en 1^{ère} décharge, 272 mAh/g est ainsi récupérée, avec une forte polarisation entre la décharge et la charge. Une fin de charge effectuée en mode potentiostatique (potentiel constant) aurait sans doute pu permettre de récupérer l'entièreté de la capacité théorique du matériau. En revanche, ces performances chutent rapidement dès le second cycle où la capacité du matériau n'est plus que de 180 mAh/g (Figure III-26 (b)). Cette chute de capacité est classiquement observée pour ce type de matériau, de même que le fort irréversible du premier cycle attribué dans la littérature à la formation d'une SEI⁴³. Par ailleurs, il faut noter que pour permettre un équilibrage des capacités face à Li₂S, le grammage de l'électrode de carbone dur est très élevé et donc l'épaisseur du dépôt également. Cette épaisseur importante rend l'électrode très contrainte (collecteur courbé) et le dépôt peu adhérent au collecteur. Il est donc possible que le dépôt se détache du collecteur au fur et à mesure des cycles entraînant une déconnection de la matière active du collecteur et donc une perte de capacité. La caractérisation en DRX (Figure III-27) de la structure de l'électrode à base de carbone dur avant et après cyclage montre une diminution de l'intensité des pics à ~22° et ~26°, signature du noir de carbone associée à une perte de matière probablement due à la mauvaise adhésion du dépôt sur

le collecteur. Après 5 cycles et démontage de la pile, quelques craquelures ont été observées sur l'électrode.

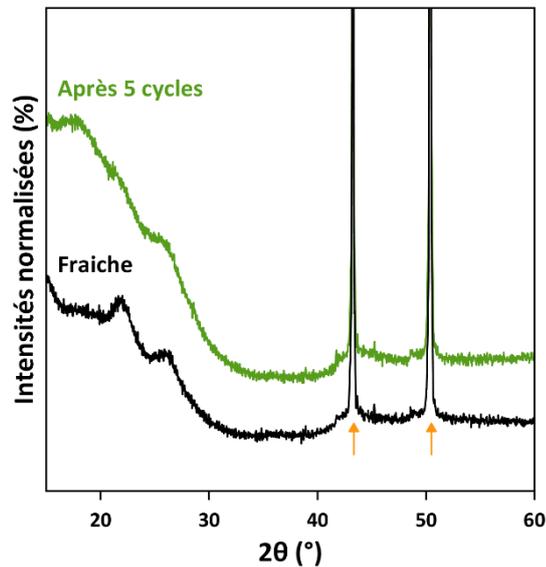


Figure III-27. Comparaison des diffractogrammes RX d'une électrode à base de carbone dur avant et après 5 cycles (état délithié). Les flèches en orange correspondent aux pics du collecteur cuivre utilisé pour l'électrode à base de carbone dur.

Même si les capacités récupérées sont limitantes par rapport à Li_2S , il est intéressant de voir qu'un carbone dur peut être cyclé dans un électrolyte à base d'éthers, et donc peut être envisagé en électrode négative de cellule complète face à une électrode positive de Li_2S pour démontrer une preuve de concept.

III.4.3.2. Cellules complètes Li-ion/soufre

Les électrodes caractérisées dans le paragraphe précédent ont permis de réaliser des cellules complètes en format pile bouton CR2032 ayant pour électrode positive une électrode à base de Li_2S commercial/Super C65®/PEO = 70/20/10 %m et une électrode négative à base de carbone dur élaborée selon la formulation mentionnée ci-dessus. L'équilibrage entre les électrodes positive et négative (rapport de la capacité spécifique de la positive sur celle de la négative) est fixé à $\sim 0,75$ pour la cellule Li_2S /carbone dur. La cellule est montée selon la méthode décrite au paragraphe III.2.2.1. et cyclée à un régime de C/20 (courant calculé par rapport à l'électrode

de Li_2S correspondant à $\sim 134 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, $g = 2,3 \text{ mg}_{\text{Li}_2\text{S}}\cdot\text{cm}^{-2}$). Les résultats des courbes de cyclage des 1^{ers}, 2^{èmes} et 10^{èmes} cycles ainsi que l'évolution en cyclage de la rétention de capacité et de l'efficacité coulombique sont présentés en Figure III-28.

La première charge est très polarisée (Figure III-28 (a)) ce qui est lié au comportement en 1^{ère} charge du Li_2S commercial (cf III.4.1.). Une zone chaotique en potentiel est observée au milieu de la charge, et semble s'apparenter à des micro-courts circuits. Une capacité irréversible importante est observée au premier cycle où l'efficacité coulombique n'est que d'environ 29 %, sans doute imputable aux deux matériaux d'électrodes négative et positive qui présentent chacun de forts irréversibles au premier cycle. A partir du 2^{ème} cycle, une allure en potentiel beaucoup plus semblable à celle attendue pour une cellule Li-ion/S est observée, avec cependant des plateaux en potentiel moins distincts du fait de la contribution en potentiel du carbone dur. La capacité restituée chute progressivement jusqu'au 35^{ème} cycle (Figure III-28 (b)), puis se stabilise, diminution imputable au deux matériaux d'électrodes : perte de matière active soufrée (navette rédox, réaction avec la négative...) mais également perte d'ions Li^+ dans la formation de la SEI sur la structure du carbone dur⁴² voire possiblement insertion irréversible de polysulfures dans les micro-vides de la structure du carbone dur.

La chute brutale observée à partir du 35^{ème} cycle est quant à elle difficile à expliquer, surtout qu'elle est suivie d'une stabilisation de la capacité sans impact sur l'efficacité coulombique. D'autres cellules, avec d'autres grammages, équilibrages, types de carbone dur..., devraient être testées pour comprendre ce système complexe mais ces mesures montrent néanmoins la possibilité de faire cycliser une cellule Li-ion/soufre.

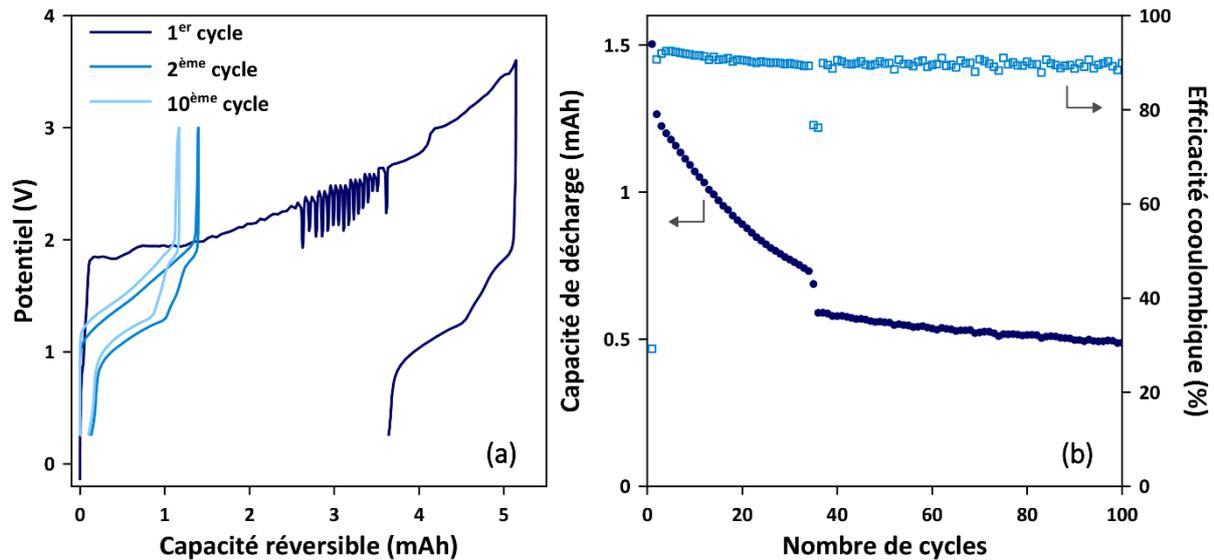


Figure III-28. Evolution des courbes de polarisation du 1^{er}, 2^{ème} et 10^{ème} cycles d'une cellule complète Li₂S/carbone dur (capacité surfacique de l'électrode positive = 2,7 mAh/cm² et de l'électrode négative = 3,6 mAh/cm²). Les bornes de cyclage sont fixées entre 0,25 V et 3,6 V pour le premier cycle (à cause du comportement en 1^{ère} charge de Li₂S) puis 0,03 V et 3,0 V ensuite (a). Evolution de la capacité de la cellule et de l'efficacité coulombique au cours du cyclage (b).

III.5. Conclusions

Deux résultats principaux ont été présentés au cours de ce chapitre. Dans un 1^{er} temps, la formulation des électrodes a permis de mettre en évidence le défi du passage à l'échelle nanométrique du Li₂S. Le caractère nanométrique du Li₂S exacerbe en effet sa forte réactivité vis-à-vis du PVdF, ce qui induit l'impossibilité d'utiliser ce polymère comme liant d'électrode. Le couplage de techniques de caractérisation a permis d'avancer dans la compréhension des mécanismes de dégradation du polymère où une défluorination du PVdF est observée et entraîne la création de liaisons C=C mises en évidence par FTIR et XPS. Cette défluorination est suivie d'une gélification du polymère sans doute par formation de ponts sulfures. L'impossibilité d'utiliser le PVdF a nécessité le choix d'une nouvelle formulation à base de poly(oxyde d'éthylène) (PEO) dissous dans le 1,4 dioxane.

Dans une deuxième partie, l'influence du liant sur les performances électrochimiques des matériaux a montré que le PEO pouvait remplacer le PVdF sans compromettre le comportement électrochimique du matériau. Par ailleurs, la réactivité du PVdF avec Li₂S lors de l'enduction conduit à une faible reproductibilité des profils de potentiel, reproductibilité qui est améliorée

lorsqu'une formulation inerte à base de PEO est utilisée. Une optimisation pour améliorer à la fois la souplesse de l'électrode mais également la tenue en cyclage serait à envisager (en le mélangeant à la PVP par exemple).

L'étude de l'influence de la taille des cristallites du Li_2S sur le mécanisme de première charge a été menée par cyclage galvanostatique. Les performances de trois matériaux, deux Li_2S nanométriques et un micrométrique commercial, ont été comparées. Ainsi, une taille de cristallites nanométrique conduit à la réduction à la fois de la barrière d'activation initiale en charge, mais également à la polarisation globale de l'électrode tout au long de la charge, confirmant l'impact de la taille des cristallites sur l'activation du matériau.

Enfin, une preuve de concept de cellules complètes à base de Li_2S à l'électrode positive et de carbone dur à l'électrode négative, le tout dans un électrolyte à base d'éthers, s'est révélée encourageante. En effet, malgré des performances en cyclage faibles, l'allure des courbes de potentiel montre un mécanisme de charge/décharge cohérent avec celui du système $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$. Une optimisation des matériaux d'anode mais également de l'électrolyte serait nécessaire, entre autres, afin d'augmenter la capacité restituée et de limiter les pertes au cours du cyclage.

Références bibliographiques

1. Walus, S. Accumulateur Lithium / Soufre : développement et compréhension des mécanismes électrochimiques. *Thèse, Université Grenoble Alpes* (2015).
2. Waluś, S. *et al.* Investigation of non-woven carbon paper as a current collector for sulfur positive electrode - Understanding of the mechanism and potential applications for Li/S batteries. *Electrochim. Acta* **211**, 697–703 (2016).
3. Waluś, S., Robba, A., Bouchet, R., Barchasz, C. & Alloin, F. Influence of the binder and preparation process on the positive electrode electrochemical response and Li/S system performances. *Electrochim. Acta* **210**, 492–501 (2016).
4. Barchasz, C., Lepretre, J.-C., Patoux, S. & Alloin, F. Revisiting TEGDME/DIOX Binary Electrolytes for Lithium/Sulfur Batteries: Importance of Solvation Ability and Additives. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A430–A436 (2013).
5. Zhang, S. S. A new finding on the role of LiNO_3 in lithium-sulfur battery. *J. Power Sources* **322**, 99–105 (2016).
6. Zhang, S. S. Role of LiNO_3 in rechargeable lithium/sulfur battery. *Electrochim. Acta* **70**, 344–348 (2012).
7. Jaumann, T. *et al.* Role of 1,3-Dioxolane and LiNO_3 Addition on the Long Term Stability of Nanostructured Silicon/Carbon Anodes for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A557–A564 (2016).
8. Aurbach, D. *et al.* On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A694–A702 (2009).
9. Waluś, S. *et al.* Non-woven carbon paper as current collector for Li-ion/ Li_2S system: Understanding of the first charge mechanism. *Electrochim. Acta* **180**, 178–186 (2015).
10. Marchand-brynaert, J., Jongen, N. & Dewez, J. Surface Hydroxylation of Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) Film. *J. Polym. Sci.* **35**, 1227–1235 (1997).
11. Crowe, R. & Badyal, J. P. S. Surface Modification of Poly(Vinylidene Difluoride) (PVDF) by $\{\text{LiOH}\}$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **0**, 958–959 (1991).
12. Ross, G. J., Watts, J. F., Hill, M. P. & Morrissey, P. Surface modification of poly (vinylidene fluoride) by alkaline treatment 1 . The degradation mechanism. **41**, 1685–1696 (2000).
13. Zhang, Q., Lu, J., Saito, F. & Baron, M. Mechanochemical solid-phase reaction between polyvinylidene fluoride and sodium hydroxide. *J. Appl. Polym. Sci.* **81**, 2249–2252 (2001).
14. Barchasz, C. *et al.* Lithium/sulfur cell discharge mechanism: An original approach for intermediate species identification. *Anal. Chem.* **84**, 3973–3980 (2012).
15. Leghie, P., Levillain, E., Lelieur, J. P. & Lorriaux, A. Spectroscopic study of lithium hexasulfide solutions in DMF. *New J. Chem.* **20**, 1121–1130 (1996).
16. Zou, Q. & Lu, Y.-C. Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV–vis Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, 1518–1525 (2016).
17. Levillain, E., Gaillard, F., Demortier, A. & Lelieur, J. P. Electrochemical and spectroelectrochemical study of the oxidation of S_4^{2-} and S_6^{2-} ions in liquid ammonia. **405**, 85–94 (1996).
18. Levillain, E., Gaillard, F. & Lelieur, J. P. Polysulfides in dimethylformamide : only the redox couples $\text{S}_n/\text{S}_n^{2-}$ are involved. *J. Electroanal. Chem.* **440**, 243–250 (1997).
19. Wujcik, K. H. *et al.* Lithium Polysulfide Radical Anions in Ether-Based Solvents. *J. Phys. Chem. C* **120**, 18403–18410 (2016).
20. Tobishima, S.-I., Yamamoto, H. & Matsuda, M. Study on the reduction species of sulfur by alkali metals in nonaqueous solvents. *Electrochim. Acta* **42**, 1019–1029 (1996).
21. Goslar, J., Lijewski, S., Hoffmann, S. K., Jankowska, A. & Kowalak, S. Structure and dynamics of S_3^- radicals in ultramarine-type pigment based on zeolite A: electron spin resonance and electron spin echo studies. *J. Chem. Phys.* **130**, 1-11 (2009).
22. Arieli, D., Vaughan, D. E. W. & Goldfarb, D. New Synthesis and Insight into the Structure of Blue Ultramarine Pigments. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5776–5788 (2004).
23. Fehrmann, R., Winbush, S. V. O. N., Papatheodorou, G. N., Berg, R. W. & Bjerrum, N. J. Negative Oxidation States of Chalcogens in Molten Salts . 2. Raman Spectroscopic , Spectrophotometric , and Electron Spin Resonance Studies on Chloroaluminate Solutions Containing an S f Entity. *Inorg. Chem.* **21**, 3396–3400 (1982).
24. Akiba, M. & Hashim, S. Vulcanization and crosslinking in elastomers. *Prog. Polym. Sci.* **22**, 475–521 (1997).
25. Krejsa, M. R. & Koenig, J. L. A Review of Sulfur Crosslinking Fundamentals for Accelerated and Unaccelerated Vulcanization. *Rubber Chem. Technol.* **66**, 376–410 (1993).

26. Barchasz, C. Développement d'accumulateurs lithium/soufre. *Thèse, Université Grenoble Alpes* (2011).
27. Yang, Y. *et al.* High-capacity micrometer-sized Li₂S particles as cathode materials for advanced rechargeable lithium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15387–15394 (2012).
28. Ji, X., Lee, K. T. & Nazar, L. F. A highly ordered nanostructured carbon-sulphur cathode for lithium-sulphur batteries. *Nat. Mater.* **8**, 500–506 (2009).
29. Urbonaite, S. & Novák, P. Importance of 'unimportant' experimental parameters in Li–S battery development. *J. Power Sources* **249**, 497–502 (2014).
30. Lacey, M. J., Jeschull, F., Edström, K. & Brandell, D. Functional, water-soluble binders for improved capacity and stability of lithium–sulphur batteries. *J. Power Sources* **264**, 8–14 (2014).
31. Zhou, G., Zhao, Y., Zu, C. & Manthiram, A. Free-standing TiO₂ nanowire-embedded graphene hybrid membrane for advanced Li/dissolved polysulfide batteries. *Nano Energy* **12**, 240–249 (2015).
32. Chen, L., Liu, Y., Zhang, F., Liu, C. & Shaw, L. L. PVP-Assisted Synthesis of Uniform Carbon Coated Li₂S/CB for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 25748–56 (2015).
33. Liu, J., Nara, H., Yokoshima, T., Momma, T. & Osaka, T. Li₂S cathode modified with polyvinylpyrrolidone and mechanical milling with carbon. *J. Power Sources* **273**, 1136–1141 (2015).
34. Thieme, S. *et al.* Tailoring Commercially Available Raw Materials for Lithium-Sulfur Batteries with Superior Performance and Enhanced Shelf Life. *Energy Technol.* **3**, 1007–1013 (2015).
35. Peled, E. *et al.* The Effect of Binders on the Performance and Degradation of the Lithium/Sulfur Battery Assembled in the Discharged State. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A5001–A5007 (2017).
36. Tonin, G. *et al.* Multiscale characterization of a lithium/sulfur battery by coupling operando X-ray tomography and spatially-resolved diffraction. *Sci. Rep.* **7**, 1–8 (2017).
37. Chen, L. *et al.* Directly Formed Alucone on Lithium Metal for High Performance Li Batteries and Li-S Batteries with High Sulfur Mass-loading. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 7043–7051 (2018).
38. Aurbach, D., Zinigrad, E., Teller, H. & Dan, P. Factors Which Limit the Cycle Life of Rechargeable Lithium (Metal) Batteries. **147**, 1274–1279 (2000).
39. Agostini, M. *et al.* A lithium-ion sulfur battery based on a carbon-coated lithium-sulfide cathode and an electrodeposited silicon-based anode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 10924–10928 (2014).
40. Hassoun, J. *et al.* A contribution to the progress of high energy batteries: A metal-free, lithium-ion, silicon-sulfur battery. *J. Power Sources* **202**, 308–313 (2012).
41. Hassoun, J., Sun, Y.-K. & Scrosati, B. Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery. *J. Power Sources* **196**, 343–348 (2011).
42. Simone, V. Développement d'accumulateurs sodium-ion. *Thèse, Université Grenoble Alpes* (2016).
43. Irisarri, E., Ponrouch, A. & Palacin, M. R. Review—Hard Carbon Negative Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2476–A2482 (2015).
44. Palomares, V., Casas-Cabanas, M., Castillo-Martínez, E., Han, M. H. & Rojo, T. Update on Na-based battery materials. A growing research path. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2312–2337 (2013).
45. Barchasz, C., Leprêtre, J.-C., Patoux, S. & Alloin, F. Electrochemical properties of ether-based electrolytes for lithium/sulfur rechargeable batteries. *Electrochim. Acta* **89**, 737–743 (2013).
46. Balogun, M. S., Luo, Y., Qiu, W., Liu, P. & Tong, Y. A review of carbon materials and their composites with alloy metals for sodium ion battery anodes. *Carbon* **98**, 162–178 (2016).
47. Mochida, I., Ku, C.-H. & Korai, Y. Anodic performance and insertion mechanism of hard carbons prepared from synthetic isotropic pitches. *Carbon N. Y.* **1000**, 788–789 (2001).

**CHAPITRE IV : Compréhension des
mécanismes – Etude par Diffraction des
Rayons X (DRX) *operando***

IV.1. Motivation du travail

Comme cela a été discuté au chapitre I, peu d'études *operando* du système $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$ ont été reportées dans la littérature. L'objectif de ce chapitre est de mieux comprendre le mécanisme de première charge d'une électrode à base de Li_2S du point de vue des phases solides cristallisées. La Diffraction des Rayons X (DRX) enregistrée en mode *operando* est la technique de choix pour suivre l'évolution au cours du cyclage des phases solides Li_2S et S_8 . Le recours à un rayonnement synchrotron s'est avéré indispensable pour obtenir des données résolues en temps et quantitatives. Aussi, lors d'une session au synchrotron SOLEIL à Saclay, les trois types de matériaux Li_2S présentés au chapitre II ont pu être analysés afin d'observer l'influence de la taille des cristallites sur le mécanisme de première charge.

IV.2. Partie expérimentale

IV.2.1. Caractéristiques de la ligne synchrotron et descriptif de l'expérience

Cette étude *operando* par Diffraction des Rayons X en transmission a été menée au synchrotron SOLEIL à Saclay sur la ligne CRISTAL. L'énergie fixée par le monochromateur (silicium (111) et (311)) était de 18,47 keV correspondant à une longueur d'onde de faisceau de 0,67126 Å pour une taille de faisceau de 300 x 300 μm^2 .

La ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL dispose d'un diffractomètre 2 cercles permettant de parcourir une gamme angulaire allant de -20° à 130° (en 2θ) à une vitesse maximale de $0,2^\circ$ par seconde. La gamme angulaire choisie pour nos études étant située entre 0° et 32° , le temps d'acquisition d'un diffractogramme était d'environ trois minutes.

Pour notre étude *operando*, nous avons choisi de privilégier la résolution temporelle à la résolution spatiale, avec des acquisitions fréquentes. Aussi le détecteur adapté était un MAR345 particulièrement conçu pour des poudres analysées avec de basses énergies. Ce détecteur est du

type plan 2D avec une résolution spatiale de 100 μm (taille des pixels : 100 x 100 μm^2), une résolution angulaire inférieure à 0,0006° et un temps de lecture de l'ordre de la minute.

Un dispositif installé sur la platine du diffractomètre, et mobile horizontalement, nous a permis d'analyser deux cellules simultanément (Figure IV-1). Le temps moyen de changement de position de la platine pour passer d'un échantillon à un autre est d'environ 3 minutes. Chaque diffractogramme d'une même cellule a ainsi pu être enregistré toutes les 7,3 minutes, soit un diffractogramme tous les 7,3 mAh/g_{Li₂S}, pour un régime de cyclage à C/20.

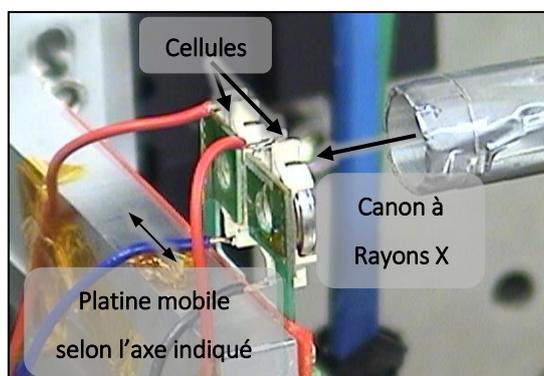


Figure IV-1. Photographie du dispositif d'installation des cellules.

Les caractéristiques de la ligne et de l'enregistrement des données sont résumées dans le Tableau IV-1.

Tableau IV-1. Résumé des caractéristiques de la ligne CRISTAL du synchrotron SOLEIL.

Faisceau		Diffractomètre		Déecteur				Nombre points/heure
Taille	Type	Temps acquisition	Temps changement de position	Type	Temps de lecture	Taille des pixels	Distance à l'échantillon	8,2 (toutes les 7,3 min)
300 x 300 μm^2	2 cercles	~ 3 min	~ 3 min	MAR 345	~1 min	100 x 100 μm^2	491,4016 mm	

Trois cellules Li₂S/Li différentes ont été étudiées avec des caractéristiques qui sont répertoriées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2. Caractéristiques des différentes cellules analysées par DRX *operando*.

N° cellule	Echelle taille des particules primaires	Type de Li ₂ S	Grammage de l'électrode (mg _{Li₂S} /cm ²)
1 [§]	« Nanométrique »	Li ₂ S réduction	1,5
2 [†]		Li ₂ S dissolution	1,9
3 [‡]	« Micrométrique »	Li ₂ S commercial	1,5

§ Coupure de l'électrochimie en décharge ⇔ Coupure détecteur ou perte faisceau.

† Coupure de l'électrochimie en charge ⇔ Coupure détecteur ou perte faisceau.

‡ Données DRX incomplètes (en décharge dans notre cas).

Chacune des cellules a été cyclée à un régime de C/20 pendant un cycle complet de charge et décharge entre 1,5 et 3,6 V vs Li⁺/Li. Comme cela est indiqué dans le Tableau IV-2, des problèmes techniques (déconnexion du détecteur, coupure du faisceau...), nous ont contraint à stopper l'électrochimie plusieurs fois, la plupart du temps sans perte de données DRX.

Les propriétés des différents matériaux analysés dans ce chapitre et caractérisés au chapitre II sont rappelées ci-dessous dans le Tableau IV-3. Les principaux paramètres à prendre en compte sont ici la taille des cristallites (déterminée par un calcul de Scherrer et Williamson-Hall), la surface développée (déterminée par BET) et le taux de phase amorphe. Les deux Li₂S nanométriques possèdent chacun une surface développée BET beaucoup plus élevée que le Li₂S commercial micrométrique et une taille de cristallites beaucoup plus faible. Ces deux paramètres sont donc prépondérants dans la différenciation des matériaux. De plus, le taux de phase amorphe est très élevé dans les matériaux nanométriques (85 % pour le Li₂S « dissolution » et 63 % pour le « réduction »), ce taux relève d'une importance non négligeable lorsqu'il s'agit, comme ici, d'une analyse par DRX. Il faut ainsi noter que seule la phase cristalline sera analysée, soit 15 %m du Li₂S « dissolution », 37 %m du Li₂S « réduction » et 82 %m du Li₂S commercial. Par ailleurs, deux tailles de cristallites sont indiquées pour le Li₂S « dissolution » dans le tableau ci-dessous car les cristallites de ce matériau sont non isotropes en forme de plaquettes/aiguilles, donc avec deux dimensions caractéristiques (*cf* chapitre II).

Tableau IV-3. Tableau récapitulatif et comparatif des propriétés physico-chimiques et morphologiques des matériaux Li₂S.

Matériau	d _{MEB} (μm)	d _{Scherrer} (nm)	ε _S (%)	d _{w-H} (nm)	Phase amorphe (%)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	d _{BET} (nm)
Li ₂ S commercial	> 30 μm	145 ± 5	~0	155 ± 5	~ 18 (I)*	2,0	900
Li ₂ S « dissolution »	> 30 μm	{ 18 ± 5 6 ± 5 }	{ 0,45 1 }	{ 68 ± 5 12 ± 5 }	~ 85 (NI)*	140	13
Li ₂ S « réduction »	> 30 μm	9 ± 5	0,22	11 ± 5	~ 63 (I)*	159	11

*I = *Isotrope* et NI = *Non Isotrope*

IV.2.2. Design de la cellule *operando*

Tous les tests évoqués précédemment ont été réalisés avec des cellules de type pile bouton CR2032. Ce choix de design, inspiré de celui de la cellule *operando* de Cuisinier *et al.*¹, fait écho à une volonté de rester proche de la majorité des tests électrochimiques réalisés au cours de cette thèse. Contrairement à une configuration de cellule de type « pouch cell » plus volumineuse, le format de la pile bouton nous a permis de positionner deux échantillons en parallèle sur la platine mobile du détecteur, et donc d'augmenter le nombre de tests (avec une résolution temporelle restant tout de même largement suffisante). Toutes les électrodes et les piles bouton ont été préparées de la même façon comme cela a déjà été décrit dans le chapitre III.

Ainsi, les piles bouton ont été préparées en boîte à gants sous atmosphère d'argon selon la même procédure que décrite au chapitre III. Ces électrodes composites ont été élaborées à partir des différentes poudres de Li₂S évoquées précédemment, de carbone et d'un liant polymère (poly)oxyde d'éthylène (PEO) selon la formulation 70/20/10 %m en Li₂S/Super C65®/PEO. Le grammage moyen des électrodes est de ~1,5-1,9 mg_{Li₂S}.cm⁻² soit ~1,7-2,2 mAh/cm².

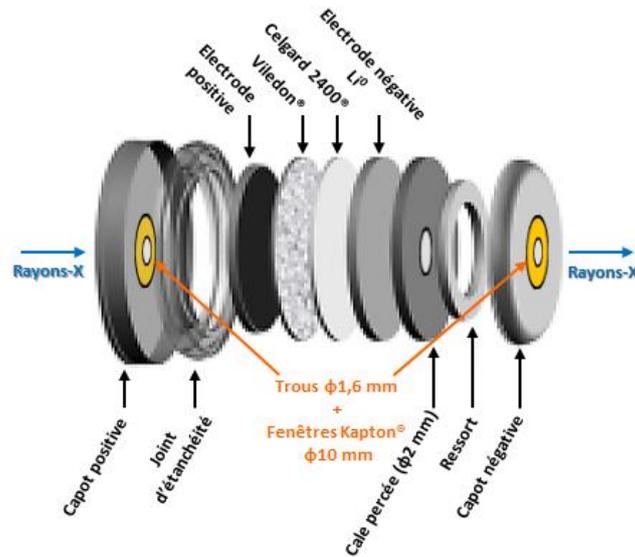


Figure IV-2. Schéma du montage de la cellule utilisée au synchrotron pour les mesures de DRX *operando* en transmission.

Comme présenté sur le schéma de la Figure IV-2, les éléments de la pile bouton ont dû être adaptés à l'analyse synchrotron par DRX *operando* en transmission. Chaque capot (en contact avec les électrodes négative et positive) est percé d'un trou de 1,6 mm de diamètre pour permettre la transmission du faisceau X. Les fenêtres ainsi formées sont étanchéifiées par des disques de scotch Kapton® (épaisseur 60 μm), un film en polyimide, de diamètre 10 mm, positionnés à l'intérieur de la cellule et perméable aux rayons X. L'étanchéité des fenêtres est renforcée à l'extérieur, de part et d'autre de la pile, par des disques de scotch Kapton® de 14 mm de diamètre. De la même façon et afin de permettre la transmission des rayons X, la cale interne en Inox® d'épaisseur 0,5 mm ($\text{Ø}16$ mm) est percée d'un trou de 2 mm de diamètre, légèrement plus grand que celui des capots afin de pallier un éventuel désalignement de la cale, et donc des trous, pendant le montage de la cellule. Un joint permet d'assurer l'étanchéité de la pile et un ressort positionné derrière la cale assure le maintien du système en pression.

La pile après assemblage est visible sur les photographies de la Figure IV-3. Le porte-pile bouton est également percé afin de permettre la collecte du courant sans entraver la transmission des rayons X.

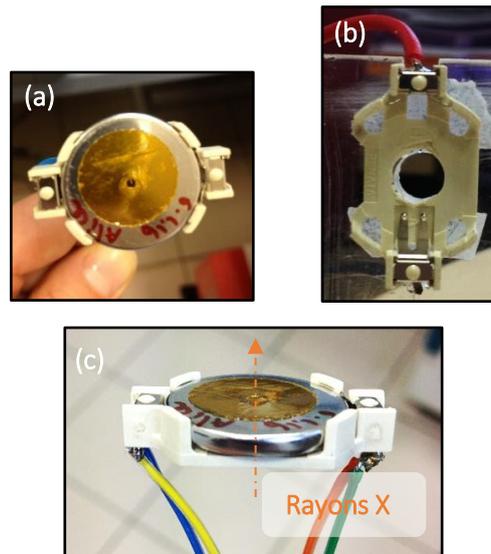


Figure IV-3. Photographies de la cellule synchrotron après assemblage (a), du porte pile modifié (b), de l'ensemble pile bouton et porte pile (c).

Les tests préliminaires au laboratoire ont prouvé que ce design de pile bouton ne perturbe pas l'électrochimie en cyclage. La Figure IV-4 (a) montre la comparaison du profil électrochimique du 2nd cycle (pour s'affranchir des problèmes d'irreproductibilité du 1^{er} cycle) obtenu à C/20 de deux électrodes de Li₂S micrométrique ; l'une cyclée en pile bouton avec une configuration classique (sans trous), et l'autre cyclée en pile bouton modifiée pour l'analyse DRX *operando* au synchrotron (avec trous recouverts de Kapton®). Les deux électrodes présentent des profils de tension et des capacités similaires, chacune avec une efficacité coulombique de 94 % et 95 % respectivement (Figure IV-4 (a)). La cyclabilité de ces cellules est équivalente pour les premiers cycles, mais se dégrade plus rapidement pour la pile en configuration synchrotron du fait sans doute de la perte d'étanchéité de la pile *via* le scotch Kapton® (Figure IV-4 (b)). Cependant, cela n'est pas problématique pour l'analyse du premier cycle où la présence des trous n'influence pas le comportement global de la pile et n'induit pas une perte d'électrolyte ou de conduction électronique au cœur du système.

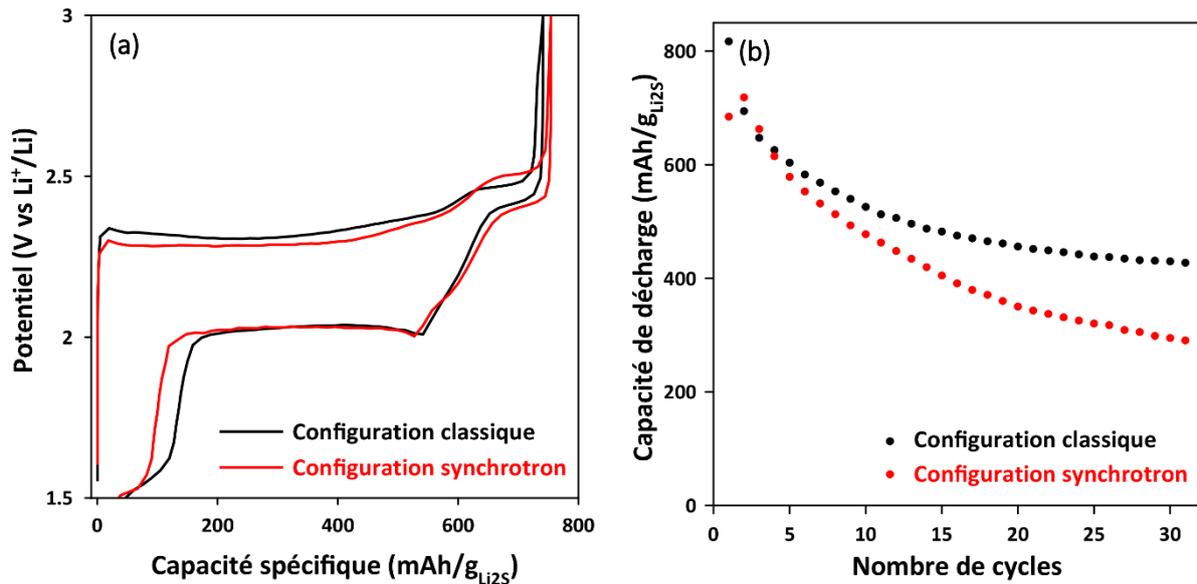


Figure IV-4. Comparaison des profils électrochimiques à C/20 (a) et de la cyclabilité (b) d'électrodes à base de Li₂S cyclées en pile bouton avec une configuration « classique » (sans trous) et une configuration « synchrotron » (avec trous).

IV.2.3. Méthodologie employée pour le traitement des données DRX

Les matériaux pristines analysés sont constitués de poudres polycristallines, donc d'une infinité de cristallites qui peuvent prendre toutes les orientations possibles de manière aléatoire. Les plans (hkl) qui remplissent les conditions de Bragg diffractent selon un cône dont l'intersection avec le plan du détecteur forme un cercle de diffraction. Ce cercle rassemble toutes les tâches de diffraction correspondant à un plan (hkl) donné, en fonction de l'infinité d'orientations que peuvent prendre les cristallites. Il donne lieu aux pics de Bragg sur les diffractogrammes 1D après intégration azimutale. L'intensité de ces pics est pondérée par rapport à l'ensemble des points de la section angulaire du cliché.

Cependant, au cours de la charge, le soufre formé ne semble pas être orienté de façon aléatoire et seules quelques tâches de diffraction sont visibles sans définir nettement des cercles de diffraction. Cela est par exemple le cas sur le cliché de fin de charge de la cellule à base de Li₂S micrométrique (Figure IV-5). Cela pourrait être dû à un manque de statistique de particules

sondées ou bien au fait que le soufre croît selon une orientation préférentielle autour des fibres de non tissé par exemple.

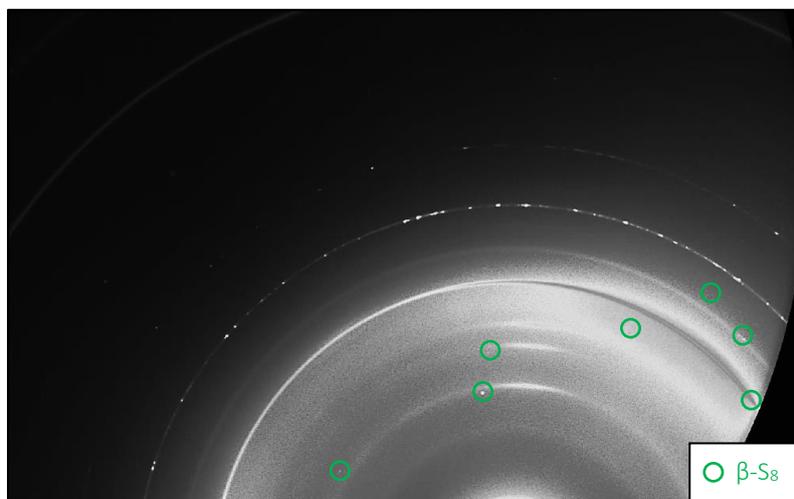


Figure IV-5. Clichés de diffraction en charge d'une cellule Li_2S micrométrique/Li. Les tâches de diffraction de la phase $\beta\text{-S}_8$ sont entourées en vert sur cliché.

Après intégration azimutale des clichés de diffraction, les intensités des pics du soufre se retrouvent écrasées par les intensités plus fortes des composés isotropes tels que le Li_2S . Cela rend le soufre parfois artificiellement invisible sur les diffractogrammes. Or, il est important pour notre étude de déterminer précisément le moment d'apparition du soufre lors de la 1^{ère} charge. Des masques sélectionnant la section du cliché où les tâches du soufre sont visibles ont donc été appliqués afin de réaliser des intégrations localisées et exalter son signal (Figure IV-6 (b)). Un exemple de comparaison des diffractogrammes obtenus après intégration d'un même cliché sans masque (Figure IV-6 (a)) et avec masque centré sur le soufre (Figure IV-6 (b)) est présenté en Figure IV-6 (c). Il est clairement visible que l'intensité du pic (-221) du soufre est exalté avec cette méthode d'intégration. Le Li_2S a été utilisé comme référence pour s'assurer de la pertinence de la méthode car son évolution au cours de la charge est connue (décroissance continue). Si son évolution est comparable à celle obtenue avec la méthode d'intégration globale alors la méthode des masques peut être considérée comme pertinente.

La Figure IV-6 (d) présente les évolutions des aires normalisées du pic (111) du Li_2S obtenus à partir des diffractogrammes issus des clichés de diffraction intégrés en sélectionnant les zones correspondant à des pics du soufre (mentionnés dans la légende).

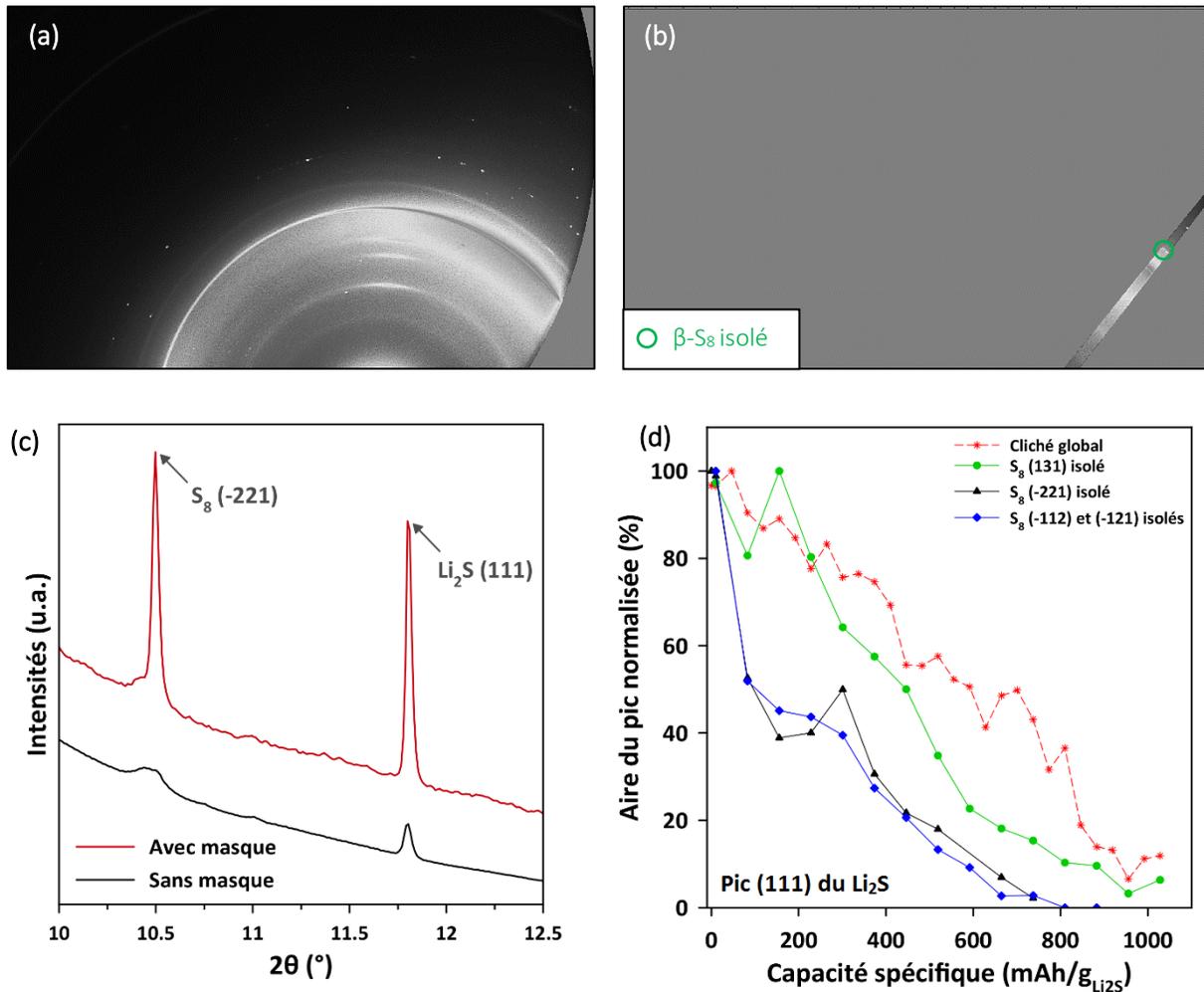


Figure IV-6. Cliché de diffraction à mi-charge d'une cellule Li₂S micrométrique/Li avec masque global (a), avec masque centré sur le pic (-221) du β-S₈ (b) et comparaison des diffractogrammes intégrés avec et sans masque (c). Evolution, en fonction de la capacité, des aires normalisées du pic (111) du Li₂S intégrées à partir des diffractogrammes obtenus après isolement sur les clichés de diffraction des zones des pics (131), (-221) et (-112)/(-121) – Comparaison avec l'évolution de l'aire normalisée du pic (111) du Li₂S obtenue après intégration du cliché de diffraction dans sa **globalité** (intégration azimutale) (d).

Sur la Figure IV-6 (d), les évolutions du pic (111) du Li₂S en fonction de la capacité pour les différentes zones d'intégration du cliché de diffraction sont comparées à celle obtenue lors de l'intégration globale. Les aires sont normalisées pour être comparées entre elles, et suivent quasiment la même décroissance quelle que soit la zone d'intégration sélectionnée, les résultats les plus cohérents étant ceux obtenus avec le masque de la zone du pic S₈ (131). Les différences

observées sur le pic (111) du Li_2S suggèrent cependant que la répartition des tâches du Li_2S n'est pas parfaitement isotrope non plus et donc que la statistique des particules sondées pourrait être insuffisante. La méthode de traitement utilisée modifie les intensités relatives des pics du Li_2S , mais ne change pas fondamentalement leur évolution en fonction de la capacité. La pertinence de la méthode à des fins qualitatives est validée, même si en toute rigueur elle suppose des cercles de diffraction uniformes sur tout leur périmètre.

Finalement, la stratégie employée pour le traitement des données a été de combiner à la fois les informations des clichés de diffraction et celles des diffractogrammes. Les clichés de diffraction avec application de masques isolant le soufre ont permis de déterminer précisément son moment d'apparition lors de la charge, tandis que les diffractogrammes intégrés avec la méthode globale (pics de Bragg des différentes phases) ont permis de suivre quantitativement la disparition et l'apparition du Li_2S et du S_8 .

La méthode employée pour intégrer les diffractogrammes est précisée par la suite chaque fois que nécessaire, selon qu'il s'agisse d'une intégration globale (*i.e.* par rapport à toute la section du cliché) ou d'une intégration focalisée sur les tâches du soufre (*i.e.* en masquant une partie du cliché).

IV.3. Etude du matériau Li_2S micrométrique

IV.3.1. Analyse qualitative : caractérisations DRX et électrochimiques

La Figure IV-7 (a) montre la première charge galvanostatique à C/20 d'une électrode à base de Li_2S micrométrique. A nouveau, après une barrière d'activation importante en début de charge ($\Delta E > 1 \text{ V}$), le potentiel de l'électrode de Li_2S reste élevé tout au long de la charge ($> 3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). La capacité récupérée en première charge est de $1032 \text{ mAh/g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ soit 88,5 % de la valeur théorique.

En Figure IV-7 (b), trois pics du Li_2S sont identifiables : (111), (200) et (220) à $11,8^\circ$, $13,6^\circ$ et $19,3^\circ$ respectivement. Ce matériau ne contient que 18 ± 10 %m de phase amorphe, ce qui est très peu en comparaison des Li_2S « dissolution » et « réduction » (cf chapitre II), le Li_2S micrométrique est donc plutôt bien cristallisé avec des cristallites de taille supérieure à 100 nm, et ses pics en diffraction sont fins et intenses.

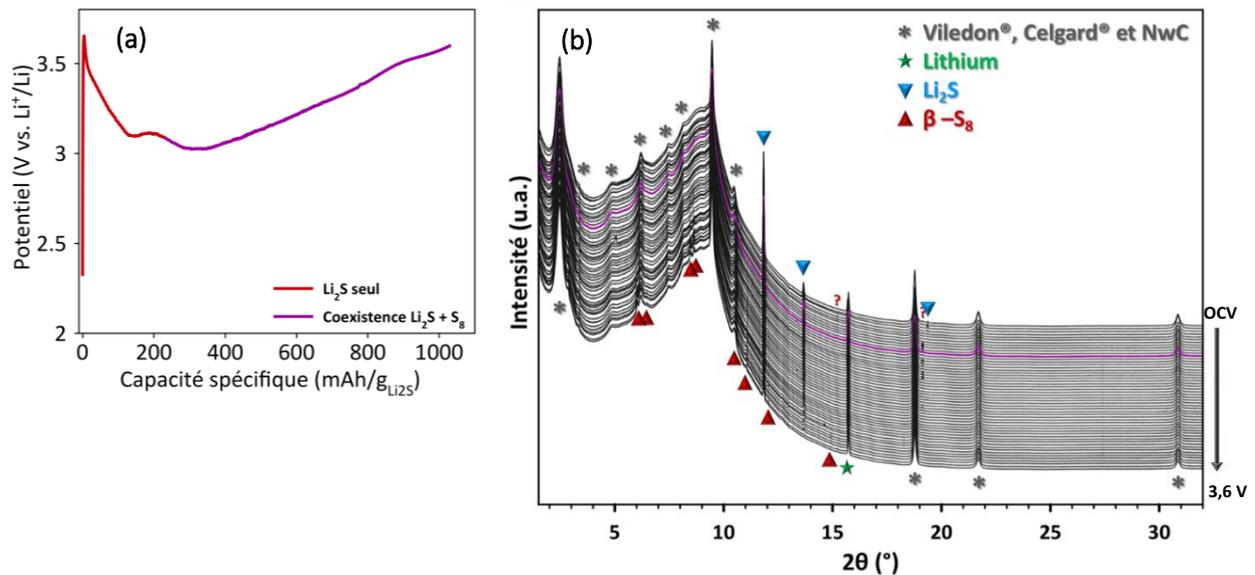


Figure IV-7. Profil électrochimique de la 1^{ère} charge à C/20 de la cellule Li_2S micrométrique/Li associée (a). Diffractogrammes RX correspondant. Le diagramme surligné en **violet** indique l'**apparition du soufre** (b).

Un zoom sur la gamme angulaire 6° - 15° (Figure IV-8) permet d'identifier sept pics de la forme allotropique bêta du soufre : (-111), (111), (-112), (-121), (-221), (221) et (131) à 6° , $6,4^\circ$, $8,5^\circ$, $8,6^\circ$, $10,5^\circ$, $11,0^\circ$ et $12,0^\circ$ respectivement. D'après ces diffractogrammes, le soufre bêta apparaît donc très tôt au cours de la charge, vers $230 \text{ mAh/g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ (soit à ~ 22 % de SoC pour « State Of Charge », état de charge en français).

Deux pics restent non identifiés, à $15,2^\circ$ et $19,05^\circ$ probablement attribuables à une impureté dans l'électrode (possiblement Li_2SO_4 comme constaté au chapitre II). La diminution des intensités des pics du Li_2S montre sa consommation progressive au cours de la charge, mais

également le fait qu'il n'est pas totalement consommé en fin de charge puisque des pics associés au Li_2S sont toujours visibles (Figure IV-8).

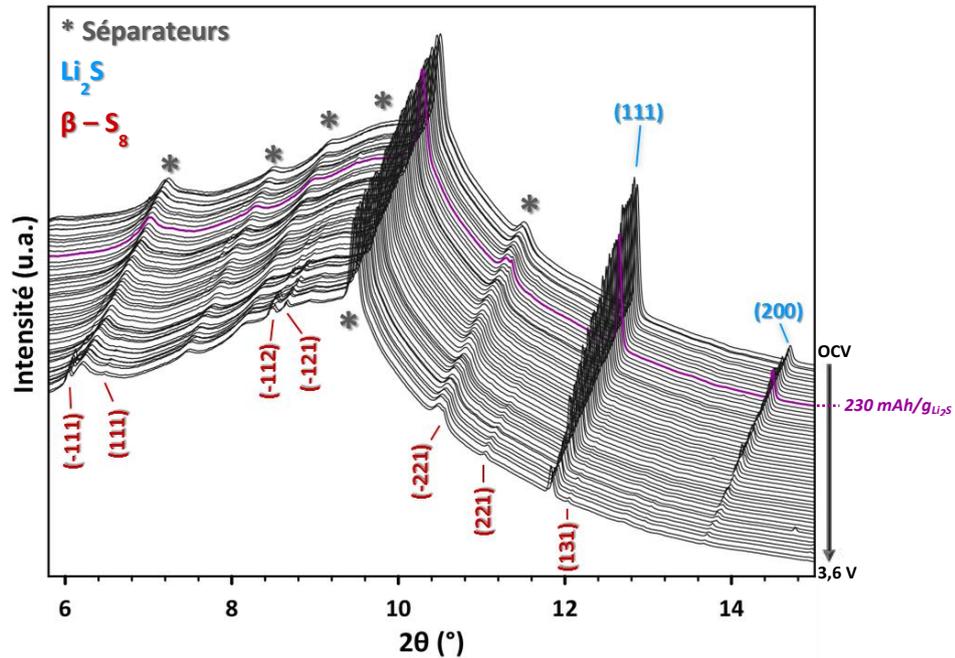


Figure IV-8. Zoom sur les zones d'intérêt entre 6° et 15° avec identification des plans de diffraction de chacune des espèces solides : Li_2S , $\beta\text{-S}_8$ et séparateurs.

Il y a donc coexistence entre la phase réduite Li_2S et la phase oxydée S_8 au cours de la charge. Comme présenté au chapitre bibliographie ce comportement a déjà été rapporté par Vizintin *et al.*². Ils montrent que le soufre apparaît au tout début de la 1^{ère} charge d'une électrode de Li_2S qui est par ailleurs fortement polarisée. Or le comportement lors des cycles suivants est celui classiquement observé dans les systèmes Li/S (apparition du soufre en fin de charge). Leur travail, notamment par Spectroscopie d'Absorption X, suggère ainsi un équilibre solide/solide pour ce type d'électrode où le Li_2S serait directement converti en soufre sans intermédiaires polysulfures.

IV.3.2. Analyse quantitative : disparition du Li_2S vs apparition du soufre

IV.3.2.1. Particularité de l'oxydation du Li_2S en 1^{ère} charge

Sur les clichés de diffraction de l'état initial, les anneaux des réflexions de Bragg des plans (111) et (200) du Li_2S sont bien visibles (Figure IV-9 (a)). Ces anneaux ne sont pas continus et des tâches dans les anneaux sont visibles. La statistique des particules sondées ne semble pas être suffisante pour avoir une représentation complète de toutes les orientations des cristallites. Cette statistique s'évalue en connaissant le grammage en Li_2S de l'électrode ($\sim 1,5 \text{ mg}_{\text{Li}_2\text{S}}/\text{cm}^2$) et la surface du détecteur ($1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$) pour calculer la masse de matière active sondée par le faisceau à environ $0,15 \text{ } \mu\text{g}$. La masse d'une particule hypothétiquement sphérique de Li_2S de rayon $\sim 5 \text{ } \mu\text{m}$ (d'après les images MEB du chapitre II), est déterminée comme le produit de son volume avec la densité du matériau Li_2S ($1,66 \text{ g}/\text{cm}^3$) et est égale à environ $9 \cdot 10^{-4} \text{ } \mu\text{g}$. On en déduit le nombre de particules sondées par le faisceau comme étant le rapport de la masse de matière active sondée, divisée par la masse d'une particule de Li_2S . Ainsi environ 170 particules sont sondées ce qui correspond à une moyenne de 50 millions de cristallites (de forme sphérique et de rayon 75 nm , cf chapitre II). Cela ne semble cependant pas suffisant pour obtenir des anneaux de diffraction continus sur les clichés de diffraction.

Après intégration azimutale, ces anneaux donnent des pics de diffraction intenses et fins comme attendu pour un matériau avec des cristallites supérieures à 100 nm (Figure IV-9 (b)). Ce n'est pas le cas pour le soufre qui apparaît sous forme de tâches (Figure IV-9 (c)) et donc par des pics très peu intenses sur les diffractogrammes (Figure IV-9 (d)).

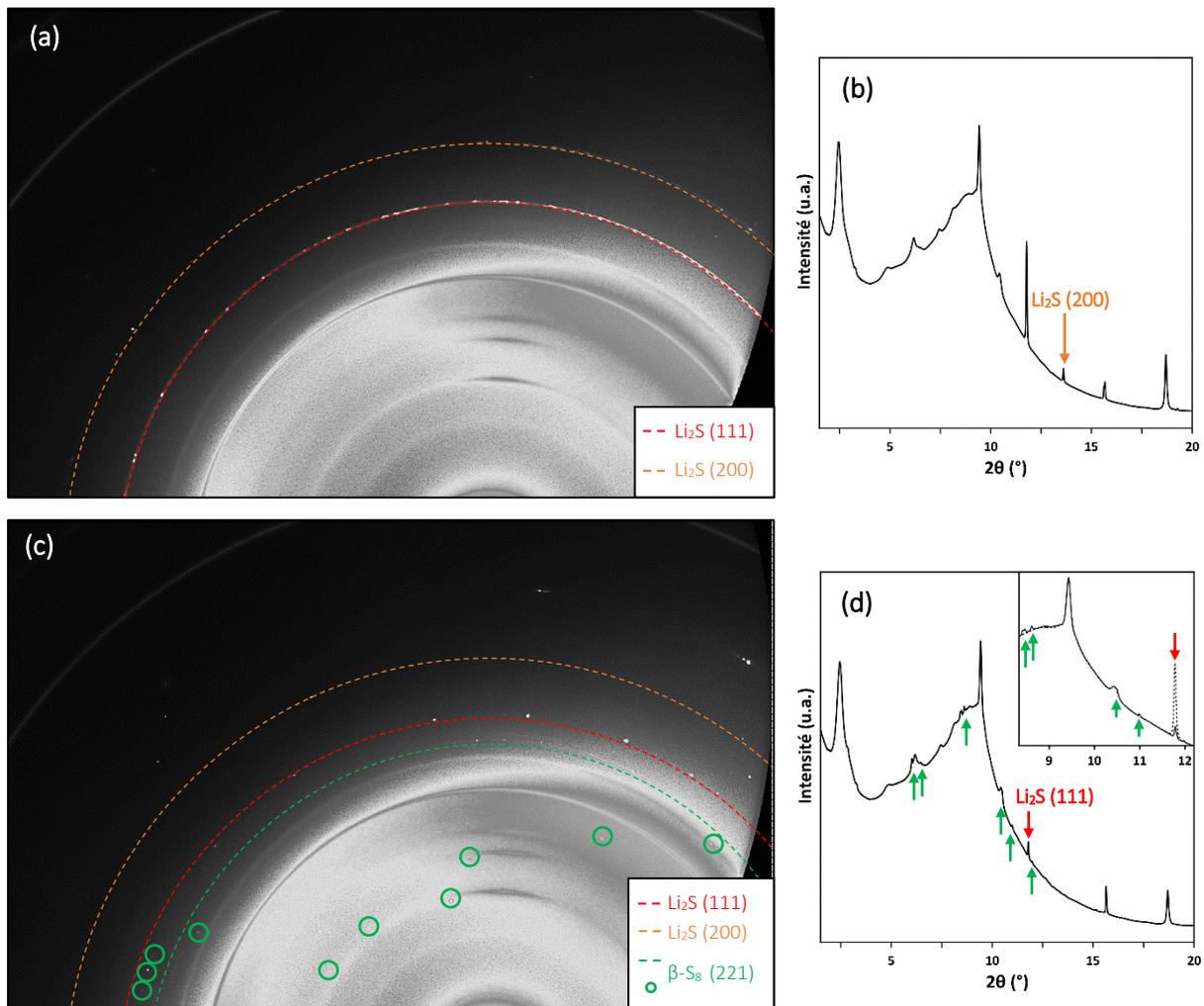


Figure IV-9. Clichés de diffraction à l'état initial **(a)** et en fin de charge **(c)** d'une électrode à base de Li_2S micrométrique avec les diffractogrammes intégrés correspondant au début de charge **(b)** et à la fin de charge **(d)** – Encadré : superposition des diffractogrammes de début (---) et de fin de charge. Les arcs de cercle surlignent les réflexions de Bragg **(111)** et **(200)** du Li_2S et **(221)** du $\beta\text{-S}_8$. Les autres réflexions mal définies du soufre sont seulement représentées par des tâches entourées en vert.

Trois types de masques ont permis d'isoler les réflexions (-221) , (-121) , (-112) et (131) du soufre et les évolutions des aires des pics correspondant sont présentées en Figure IV-10. Les encadrés présents sur les Figures IV-10 (b), (c) et (d), permettent de comparer les deux méthodes d'intégration des clichés de diffraction et confirment l'intérêt d'appliquer la méthode d'intégration sélective des clichés (avec les masques) pour améliorer la résolution de détection du soufre. Le soufre apparaît bien au tout début de la charge avec les pics (131) et (-221) ce qui montre la coexistence des deux phases solides, Li_2S et soufre, dès la mise sous courant de l'électrode.

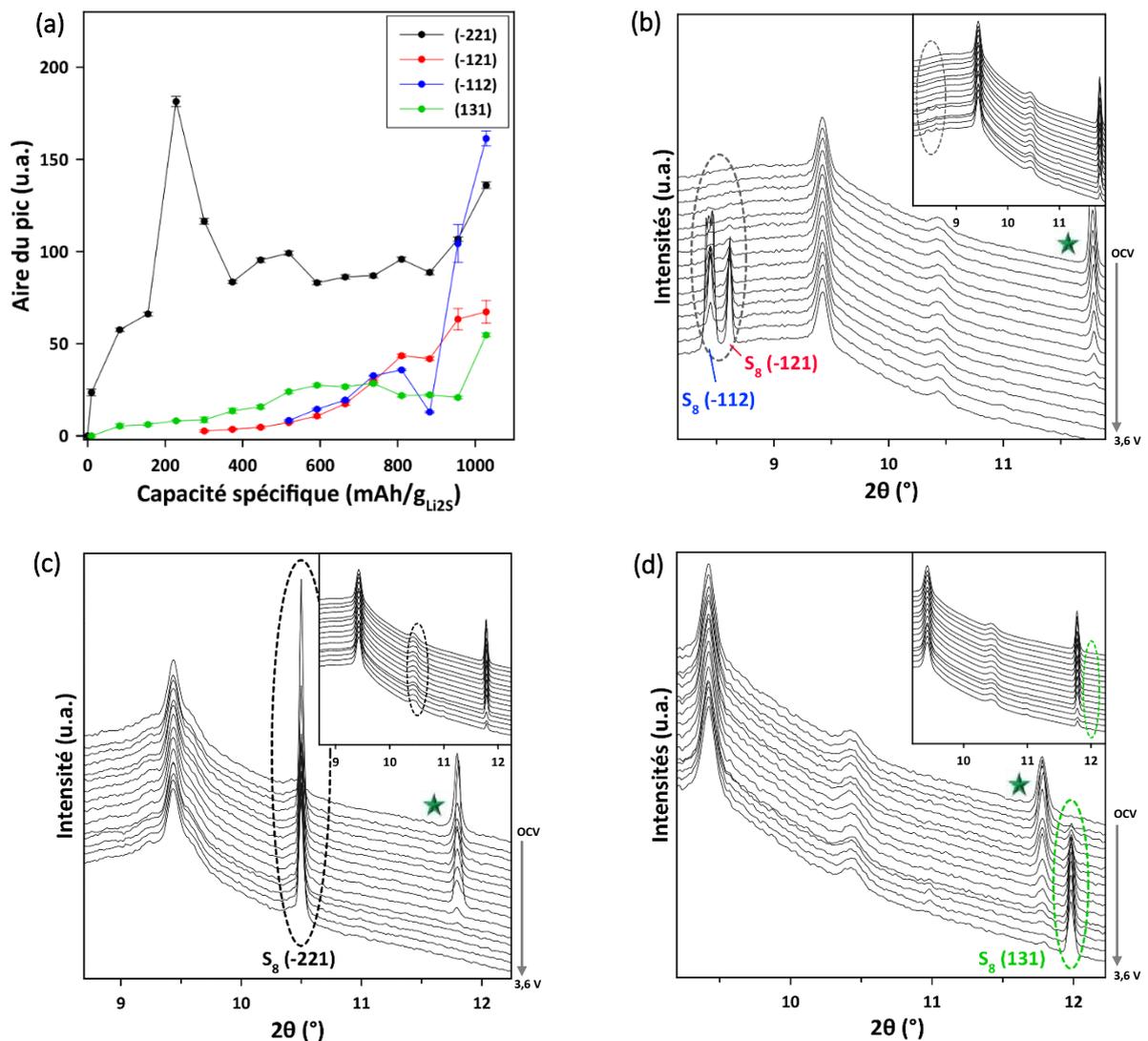


Figure IV-10. Evolution des aires des pics (-221), (-121), (-112) et (131) du β -S₈ en fonction de la capacité (a) – Série de diffractogrammes issus d’une intégration des clichés centrée sur les pics du β -S₈ (-112) et (-121) (b), le pic (-221) (c) et le pic (131) (d) – Le symbole ★ signale le pic (111) du Li₂S. Encadrés : Comparaison des séries de diffractogrammes obtenus par intégration globale des clichés de diffraction.

IV.3.2.2. Oxydation du Li₂S et formation du soufre au cours de la 1^{ère} charge

La Figure IV-11 présente l’évolution de l’aire des pics (111) du Li₂S et (221) du soufre après intégration des pics de Bragg selon la méthode globale azimutale.

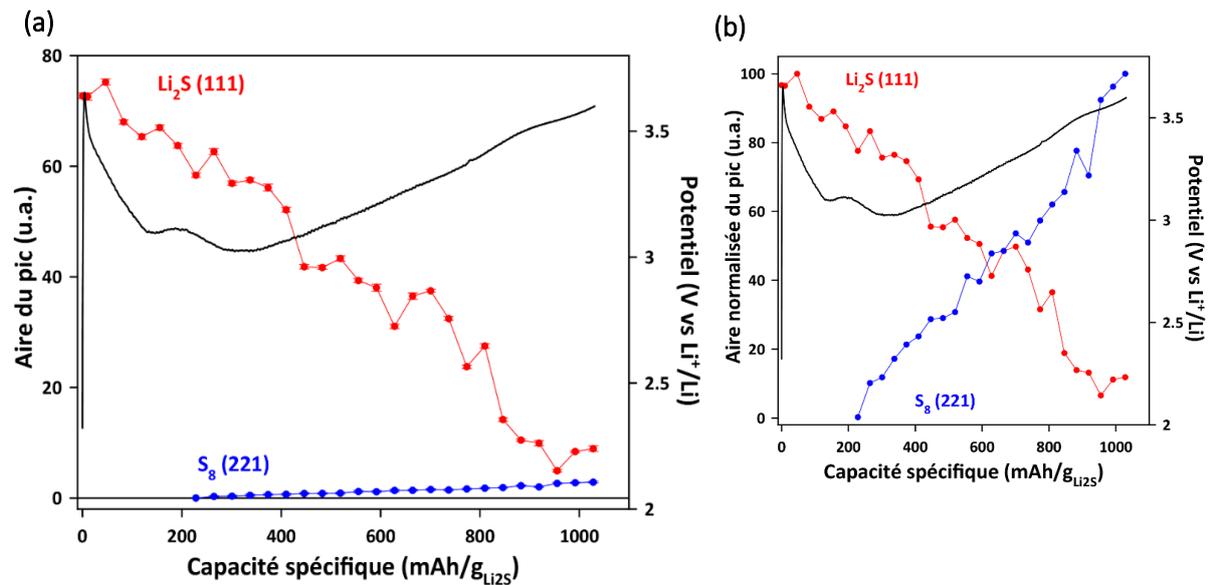


Figure IV-11. Résumé de l'évolution des aires intégrées des pics parmi les plus intenses (pic (111) du Li_2S et (221) du $\beta\text{-S}_8$) en fonction de la capacité récupérée, superposées au profil électrochimique de la 1^{ère} charge galvanostatique à $C/20$. Disparition de Li_2S (rouge) et apparition de $\beta\text{-S}_8$ (bleu) au cours de la 1^{ère} charge d'une cellule Li_2S micrométrique/Li. (a) – Aires normalisées en fonction de la capacité récupérée en 1^{ère} charge (b).

Le pic (111) du Li_2S décroît dès le début de la charge avec une pente quasi-constante indiquant une vitesse de consommation de Li_2S et un nombre d'électrons échangés constants. Cette évolution est également observée sur le pic (200) du Li_2S et est confirmée par la normalisation en Figure IV-11 (b), l'oxydation du Li_2S est donc isotropique. Cependant, il n'est jamais totalement consommé. Un pic bien visible persiste en fin de charge dont l'aire correspond à environ 11 % de Li_2S résiduel. Or 88,5 % de la capacité théorique du Li_2S est récupérée au cours de cette première charge, ce qui est cohérent avec 11,5 % de Li_2S n'ayant pas réagi (aux erreurs de calcul près). Par ailleurs, ces résultats montrent que le Li_2S amorphe (18 %) a réagi de manière équivalente au Li_2S cristallin.

De la même façon, le pic (221) du $\beta\text{-S}_8$, le plus intense, croît selon une pente quasi-constante traduisant également une vitesse de formation et un nombre d'électrons impliqués constants tout au long de la charge. Les deux espèces solides Li_2S et S_8 coexistent dès le début de la charge ce qui montre une conversion globale de Li_2S à S_8 soit directement à l'état solide, soit par le biais d'intermédiaires réactionnels polysulfures à la durée de vie très courte. En effet, la charge du Li_2S micrométrique s'opérant à un potentiel supérieur à 3,0 V vs Li^+/Li , si des polysulfures sont produits, ils sont thermodynamiquement instables à ce potentiel et donc

immédiatement oxydés en soufre (d'où une apparition dès le début de la charge). Dans les deux hypothèses, le mécanisme de navette rédox est absent (88,5 % de la capacité théorique obtenue pour 88,5 % de Li_2S consommé). L'augmentation du potentiel étant progressive, il est probable que l'oxydation du Li_2S aurait pu être totale si la borne en potentiel de fin de charge avait été augmentée.

IV.3.2.3. Evaluation de la largeur à mi-hauteur

Afin d'étudier la croissance des phases, les évolutions de la taille des cristallites obtenues pour le Li_2S et le soufre par la loi de Scherrer ont été tracées au cours de la charge et sont présentées en Figure IV-12. Pour chacune des deux phases, la taille des cristallites est constante et ce pour chacune des réflexions observées. Cette observation suggère que la nucléation des grains de soufre est favorable face à leur croissance et que le Li_2S micrométrique est oxydé cristallite par cristallite sans que celles-ci soient « rognées ». Cependant la taille des cristallites ne doit pas être confondue avec la taille des particules, une particule étant composée de plusieurs cristallites, il se peut qu'une fois nucléées, les cristallites restent de taille constante alors que la taille des particules augmente du fait de l'accumulation de cristallites.

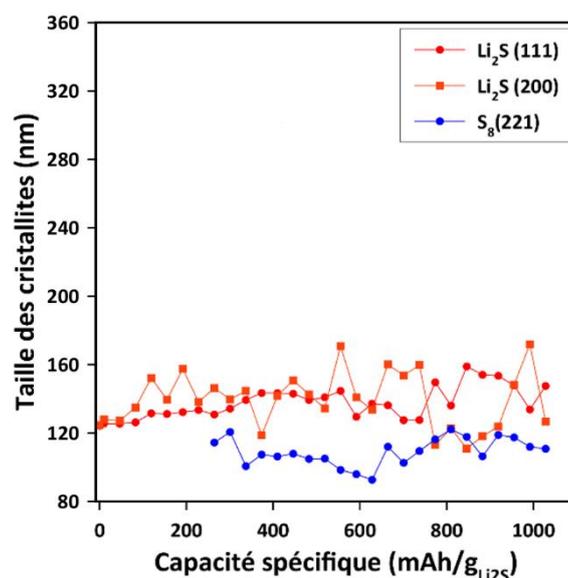


Figure IV-12. Evolution de la largeur à mi-hauteur en fonction de la capacité pour les pics (111) et (200) du Li_2S et (221) du soufre. Ces données sont obtenues après une intégration globale des clichés de diffraction.

Par ailleurs, la taille moyenne de cristallites du Li_2S est d'environ 140 nm pour les deux pics observés (la phase étant cubique) ce qui est en accord avec les mesures DRX *ex-situ*. Quant au soufre, il présente une taille moyenne de cristallites de 110 nm d'après le pic (221).

IV.3.3. Cinétique de disparition du Li_2S et d'apparition du soufre

L'objectif est ici de quantifier les vitesses de consommation/production du Li_2S /Soufre et de proposer un mécanisme réactionnel cohérent avec la réponse électrochimique des cellules. Connaissant la quantité de Li_2S initialement présente, la quantité de soufre attendue peut être déterminée. L'aire des pics est reliée aux cinétiques de disparition et d'apparition des espèces ce qui permet de déterminer les quantités réelles de matière produites et consommées au cours de la charge. Le nombre d'électrons impliqués dans la conversion du Li_2S en soufre permet alors de dégager un mécanisme réactionnel.

IV.3.3.1. Compléments des données par DRX *ex-situ* et méthodologie

Pour mener cette approche quantitative, il est nécessaire de relier l'aire d'un pic du Li_2S avec celle d'un pic du $\beta\text{-S}_8$ formé en charge. Le lien entre les quantités de moles des phases $\text{Li}_2\text{S}/\beta\text{-S}_8$ et les aires des pics est établi *via* le lien entre les quantités de matière et les aires des pics de $\text{Li}_2\text{S}/\alpha\text{-S}_8$ (issu des travaux de Walus *et al.*^{3,15}) et celui des phases α et β du soufre selon :

$$\frac{\text{Aire du pic (111) du } Li_2S}{\text{Aire du pic (hkl) du } \beta - S_8} \propto \frac{\text{Quantité de moles de } Li_2S \text{ consommée}}{\text{Quantité de moles de } \beta - S_8 \text{ produite}}$$

$$\underbrace{\frac{\text{Aire du pic (111) du } Li_2S}{\text{Aire du pic (hkl) du } \beta - S_8}}_{\gamma} \propto \underbrace{\frac{\text{Aire du pic (111) du } Li_2S}{\text{Aire du pic (222) du } \alpha - S_8}}_{= 0,885} * \underbrace{\frac{\text{Aire de } \alpha - S_8(222)}{\text{Aire du pic (hkl) } \beta - S_8}}_{a}$$

\rightarrow Déterminé par Walus et al. à partir d'un mélange de Li_2S et de soufre $\alpha^{3,15}$

Ratio déterminé expérimentalement à partir d'un mélange de soufre α et β

Avec $(hkl) = (221) \text{ ou } (113)$
 $\alpha = \ll \text{proportionnel à} \gg$

Malheureusement, la forme bêta du soufre est métastable dans les conditions standard de température et de pression, il n'est donc pas possible de l'isoler pour la caractériser *ex-situ* et en déduire les paramètres a et γ . L'astuce consiste alors à passer par l'intermédiaire de la phase α du soufre, qui elle, est stable.

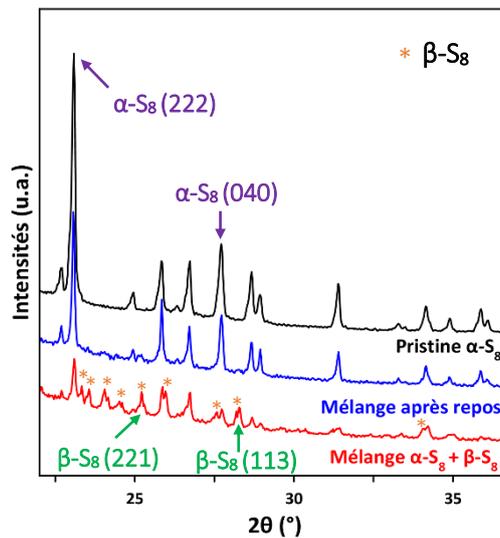


Figure IV-13. Diffractogrammes *ex-situ* du mélange de soufre α et β obtenu *ex-situ*, du mélange après 72h de repos et de la phase α - S_8 pure. Les symboles * indiquent les réflexions appartenant à la phase β tandis que les flèches mentionnent les pics utilisés pour le calcul du ratio α/β .

Les différentes étapes de la méthodologie sont les suivantes :

- 1) Un mélange de phase α et β est obtenu en chauffant à 100 °C en boîte à gants, une quantité connue de soufre α (-325 mesh, 99,5 %, Alfa Aesar, préalablement séché sous vide). En effet, la température de transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ est de 96°C^{4,5} : le α -soufre va donc se transformer en β -soufre à partir de 96°C. La phase β étant métastable, un mélange de α et β -soufre est obtenu. Le mélange est caractérisé en DRX (en **rouge** sur la Figure IV-13) et les aires des pics de chaque phase ((222) et (040) pour α -S₈ ; (221) et (113) pour β -S₈) sont mesurées.
- 2) La composition du mélange (proportion de phase α et β) est déterminée en laissant relaxer l'échantillon afin d'obtenir 100 % de phase α . Le même échantillon contenant le mélange α/β est donc stocké 72h pour permettre à la phase métastable β de se transformer complètement en phase α , tout en conservant la même quantité de matière pour l'analyse DRX et donc les mêmes conditions d'acquisition du diffractogramme (en **bleu** sur la Figure IV-13). Les aires des mêmes pics (hkl) de la phase α mesurés dans le mélange sont remesurées dans l'échantillon à 100 % α et comparées : la proportion de phase α dans le mélange avant repos est déduite puis celle de la phase β ce qui donne : **43 %m de α -S₈ et 57 %m de β -S₈.**
- 3) Enfin, connaissant l'aire des pics de la phase β en proportion de 57 %, la valeur à 100 % de phase β est extrapolée et **les coefficients a et γ sont calculés**. Le pic (221) du β -S₈ a été utilisé pour le calcul suivant :

$$\gamma(221) = \frac{\text{Aire du pic (111) du } Li_2S}{\text{Aire du pic (221) du } \beta - S_8} = 3,08 \pm 0,02$$

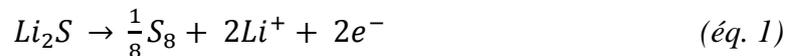
Ces coefficients représentent la corrélation entre les aires des pics du Li₂S et du β -S₈ théoriques. Ils sont à comparer aux coefficients calculés à partir des données expérimentales *in-situ* pour pouvoir estimer la proportion des phases en présence Li₂S par rapport à β -S₈.

IV.3.3.2. Résultats du Li₂S micrométrique

Une méthode quantitative permet d'évaluer l'efficacité de la transformation du Li₂S en soufre au cours de la charge d'une électrode à base de Li₂S micrométrique. Deux étapes de calcul sont menées : une première permet de relier théoriquement les aires des pics des phases à la cinétique de disparition/formation des espèces comme cela a été présenté au paragraphe précédent, et la seconde étape utilise les données expérimentales pour établir le même lien entre aires et cinétique de réaction. La comparaison des données obtenues entre les deux étapes permet d'isoler un mécanisme réactionnel.

- 1^{ère} étape :

Pour ces calculs, les pic (111) du Li₂S (le plus intense) et (221) du β-S₈ (le mieux défini) sont utilisés. Les résultats précédents ont montré que l'oxydation du Li₂S en β-S₈ s'opérait sans passage par des intermédiaires polysulfures ou tout du moins par des intermédiaires à la durée de vie très courte. La réaction associée à la charge de cette électrode peut donc être considérée comme globalement directe selon :



L'oxydation d'une mole de Li₂S produit 2 moles d'électrons, et conduit à la formation de 1/8 mole de soufre S₈. Le rapport entre la quantité d'électrons échangés et la quantité de matière formée, $R_{théo, micro}$, peut donc être exprimé comme :

$$\frac{\text{Disparition de } Li_2S}{\text{Formation de } \beta - S_8} \leftrightarrow \frac{2 e^- / 1 \text{ mole}}{2 e^- / 1/8 \text{ mole}} = 8 = R_{théo, micro}$$

Il s'agit d'une valeur théorique obtenue à partir du mécanisme supposé de l'équation 1 (éq. 1).

Le rapport des aires du pic (111) du Li_2S et (221) du $\beta\text{-S}_8$ est ensuite introduit pour relier la disparition du Li_2S à la formation du soufre en termes de capacité échangée et d'aires de pics :

$$\frac{\text{Disparition de } \text{Li}_2\text{S}}{\text{Formation de } \beta\text{-S}_8} \times \frac{\text{Aire du pic (111) du } \text{Li}_2\text{S}}{\text{Aire du pic du } \beta\text{-S}_8 (221)} \leftrightarrow 8 \times \gamma_{(221)} = 24,7 \pm 0,2 = R'_{\text{théo,micro}}$$

• 2^{ème} étape :

Ce coefficient $R'_{\text{théo,micro}}$ est relié aux données expérimentales au moyen des pentes des droites expérimentales de disparition du Li_2S et de formation du soufre en fonction de la capacité échangée obtenues en DRX (Figure IV-14). Un rapport de pente expérimental de $R'_{\text{exp,micro}} \approx 23,3 \pm 0,6$ est alors obtenu selon :

$$\frac{\text{Pente de la disparition du } \text{Li}_2\text{S}}{\text{Pente de la formation du } \beta\text{-S}_8} \approx \frac{0,07}{0,003} \approx 23,3 = R'_{\text{exp,micro}}$$

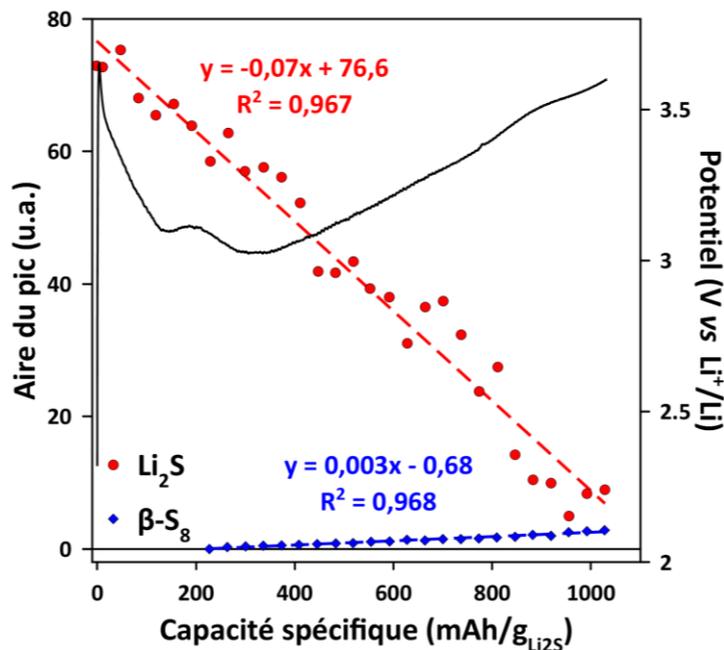


Figure IV-14. Evolution de la consommation de Li_2S (111) et de la formation du $\beta\text{-S}_8$ (221) au cours de la première charge d'une électrode à base de Li_2S micrométrique. Détermination des coefficients de corrélation entre la capacité échangée et les vitesses de consommation/production (aires des pics).

Cette valeur de coefficient expérimental est en excellent accord avec celle théorique calculée en considérant une conversion directe (éq. 1) ce qui confirme le mécanisme global de l'équation 1 lorsque le Li_2S micrométrique est utilisé.

IV.4. Etude du matériau Li_2S nanométrique

IV.4.1. Analyse qualitative des caractérisations DRX et électrochimiques

Dans un premier temps, la cellule préparée à base de poudre de Li_2S « réduction » a été étudiée. Ce matériau présente la taille de cristallites la plus petite (~ 9 nm) et est donc le plus adapté à la comparaison avec le Li_2S micrométrique. La Figure IV-15 (a) présente le profil électrochimique obtenu pour la charge initiale à C/20 en parallèle avec l'évolution des diffractogrammes RX des phases solides au cours de cette charge (Figure IV-15 (b)). Le profil de charge initiale obtenu est caractéristique pour un Li_2S nanométrique, et est beaucoup moins polarisé que celui du Li_2S micrométrique. Trois zones se distinguent : un léger saut en potentiel correspondant à la barrière d'activation du Li_2S en début de charge (à ~ 2,6 V vs Li^+/Li) suivi d'un premier pseudo-plateau à ~2.45 V vs Li^+/Li caractéristique de l'oxydation des polysulfures à chaînes courtes en chaînes longues^{6,7} et d'un second pseudo-plateau à haut potentiel (> 3,0 V vs Li^+/Li). La capacité spécifique récupérée en première charge est de 915 mAh/g Li_2S (~ 78 % de la capacité théorique du Li_2S). Cette allure de courbe est similaire à celle observée par Waluś *et al.* dans l'étude GITT du système $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$ ⁶. La différence de capacité par rapport à la valeur théorique s'expliquerait par le fait que la phase amorphe participe probablement à la réaction. La part d'amorphe du matériau actif est très importante (~ 63 %m), seulement 37 %m de la matière est visible en DRX (soit 431 mAh/g Li_2S). Or la capacité récupérée en fin de charge est de 915 mAh/g Li_2S (~ 78 % de la capacité théorique), ainsi environ 41 % du Li_2S amorphe participe donc forcément à la réaction électrochimique soit quasiment autant que le Li_2S cristallisé (d'où un comportement équivalent en oxydation).

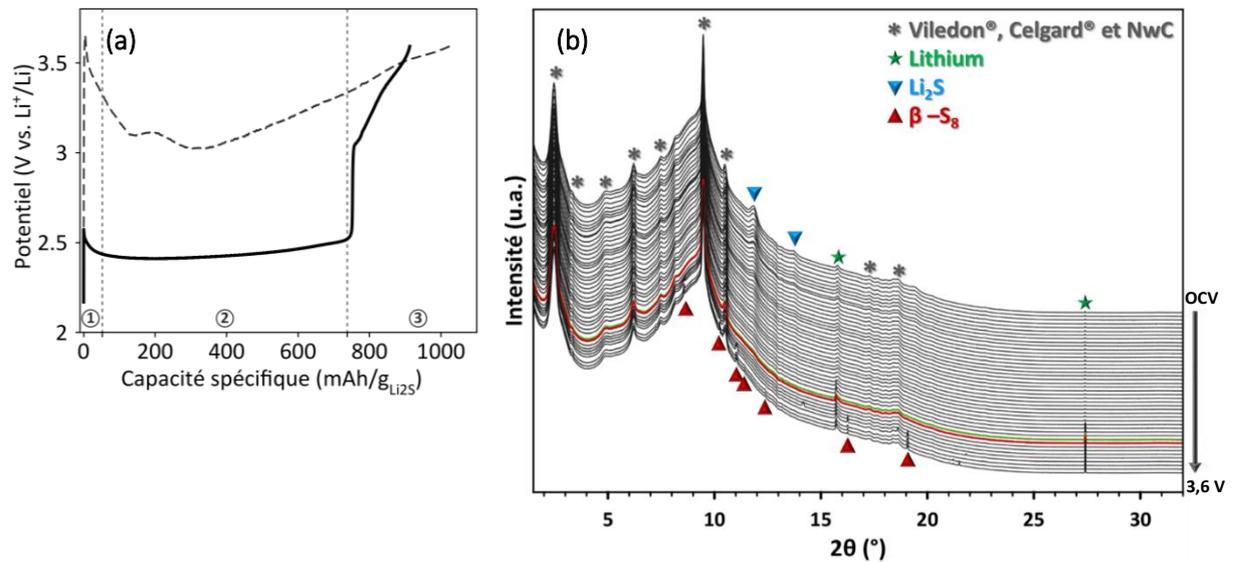


Figure IV-15. Profil électrochimique de la 1^{ère} charge de la cellule Li₂S « réduction »/Li où trois zones sont distinguées - La courbe de la cellule Li₂S micrométrique/Li est ajoutée en pointillés pour comparaison (a). Diffractogrammes RX associés. Les diffractogrammes surlignés en couleur indiquent les transitions solide/liquide (**présence de Li₂S** et **présence du soufre**) (b).

Un fond continu assez intense dû aux éléments électrochimiquement inactifs (séparateurs, collecteur en fibres de carbone non tissées...) est présent sur les diffractogrammes (Figure IV-15 (b)). Pour faciliter la lecture, un zoom entre 8° et 19° (présence des pics caractéristiques des phases Li₂S et β-S₈) est présenté en Figure IV-16.

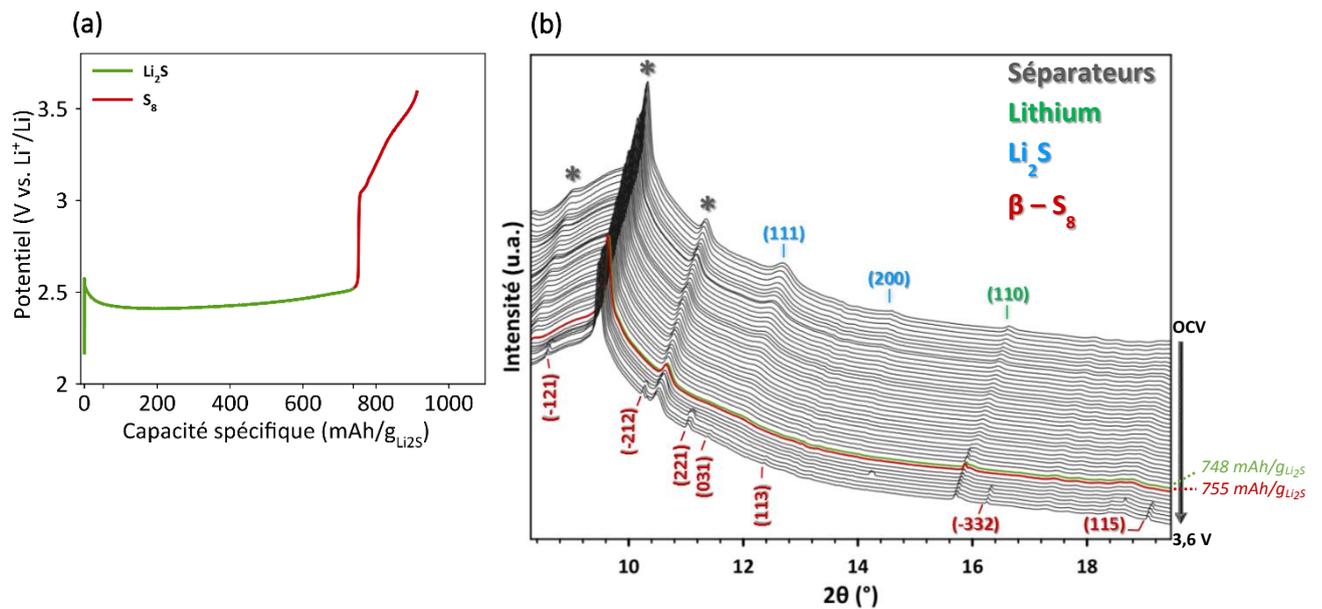


Figure IV-16. Profil électrochimique de la 1^{ère} charge de la cellule Li₂S « réduction »/Li où les régions de **présence de Li₂S** et **du soufre** sont identifiées (a). Zoom sur les zones d'intérêt entre 8° et 19° avec identification des plans de diffraction de chacune des espèces solides : **Li₂S**, **β-S₈**, **Li⁰** et **séparateurs** (b).

La poudre de Li₂S « réduction » est amorphe à hauteur d'environ 63 % avec une petite taille de cristallites, sa signature en DRX est donc peu intense avec des pics larges. Seuls deux pics de Bragg sont détectables : le pic (111) à 11,8°, le plus intense et le pic (200) à 13,6° (signalés en bleu sur la Figure IV-16). Leur intensité, en particulier du pic (111) le plus intense, diminue progressivement dès le début de la charge, du fait de la consommation (oxydation) de Li₂S. Les pics de Li₂S sont présents tout au long du premier plateau de la charge (à ~ 2,5 V vs Li⁺/Li), jusqu'à environ 748 mAh/g_{Li₂S}. Cette valeur du potentiel du plateau peut être reliée à des réactions électrochimiques mettant en jeu la formation et l'oxydation des polysulfures à chaînes longues. L'étude GITT réalisée sur le système Li₂S/Li par Waluś *et al.* a montré qu'à ce niveau de plateau de charge, la polarisation de l'électrode est faible et indique une cinétique de réaction rapide où l'oxydation des polysulfures est favorable et fixe le potentiel⁶. A cet état de charge, il y a donc coexistence de Li₂S solide et de polysulfures à chaînes longues et mise en place d'équilibres compétitifs solide/liquide (oxydation lente du Li₂S en polysulfures solubles) et liquide/liquide (oxydation rapide des polysulfures à chaînes longues, *i.e.* S₄²⁻, S₆²⁻, S₈²⁻). Cependant, la diffraction des rayons X ne s'appliquant qu'aux phases cristallisées, il est impossible de connaître la nature exacte des polysulfures formés, ceux-ci existant à l'état soluble.

Seuls huit pics de Bragg du soufre bêta sont visibles : les pics (-121), (-212), (221) (pic le plus intense), (031), (131), (113), (-332) et (115) ; à $8,5^\circ$, $10,2^\circ$, $10,9^\circ$, $11,2^\circ$, $12,0^\circ$, $12,2^\circ$, $16,2^\circ$ et $19,0^\circ$ respectivement. A la différence du Li_2S micrométrique, le soufre apparaît à la fin de la charge, à une capacité de $755 \text{ mAh/g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ et un potentiel d'environ $3,2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Cette valeur de potentiel d'apparition du soufre est bien supérieure à celle attendue pour la formation de cette espèce qui est plutôt de $2,45 - 2,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ ^{1,3,8-10}. L'apparition du soufre s'accompagne d'une forte polarisation de l'électrode, ce qui indique une réaction électrochimique cinétiquement lente. Or les polysulfures étant des espèces solubles, leur oxydation en polysulfures à chaînes longues et en S_8 est sensée être rapide, et ne peut expliquer l'augmentation soudaine du potentiel. L'étude GITT menée par Waluś *et al.* a permis de montrer qu'au cours de cette étape, le potentiel thermodynamique de l'électrode reste le même qu'au niveau du plateau (*i.e.* $\sim 2,4 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$) et est donc lié à l'oxydation des polysulfures à chaînes longues⁶. Par contre, l'oxydation de Li_2S résiduel difficile à activer pourrait induire une telle polarisation. Or, comme cela a été vu au chapitre II, la poudre de Li_2S « réduction » contient $\sim 63 \%$ de phase amorphe, invisible au rayons X mais toujours présente à l'électrode et qui pourrait être responsable de la limitation cinétique en fin de charge.

Cette première analyse qualitative montre des similarités avec la première charge électrochimique d'une batterie Li/S : plateau à $\sim 2,45 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, apparition du $\beta\text{-S}_8$ au niveau d'un saut de potentiel d'environ $0,5 \text{ V}$ en fin de charge.

IV.4.2. Analyse quantitative : disparition du Li_2S vs apparition du soufre

IV.4.2.1. Oxydation du Li_2S au cours de la 1^{ère} charge

A l'état initial (Figure IV-17 (a)), les deux anneaux de diffraction du Li_2S sont diffus, peu intenses et donc difficilement distinguables (ils sont soulignés par des anneaux en pointillés en Figure IV-17 (a)). En appliquant la même méthode de calcul que pour le Li_2S micrométrique et en considérant des particules et des cristallites sphériques de taille d'environ $1 \mu\text{m}$ et 9 nm (*cf*

chapitre II), on calcule que plus de 170 000 particules sont sondées pour plus de $1,7 \cdot 10^{11}$ cristallites. La statistique de matière sondée par le faisceau est nettement meilleure que pour le Li_2S micrométrique ce qui explique que les anneaux soient plus continus. Ils donnent lieu à deux pics de Bragg (contre 8 attendus), de coordonnées (hkl) (111) pour le plus intense et (200), larges (caractérisant le caractère nanométrique) et peu intenses (Figure IV-17 (c)). L'évolution de l'aire intégrée des deux pics du Li_2S au cours de la charge est illustrée en Figure IV-18 (a).

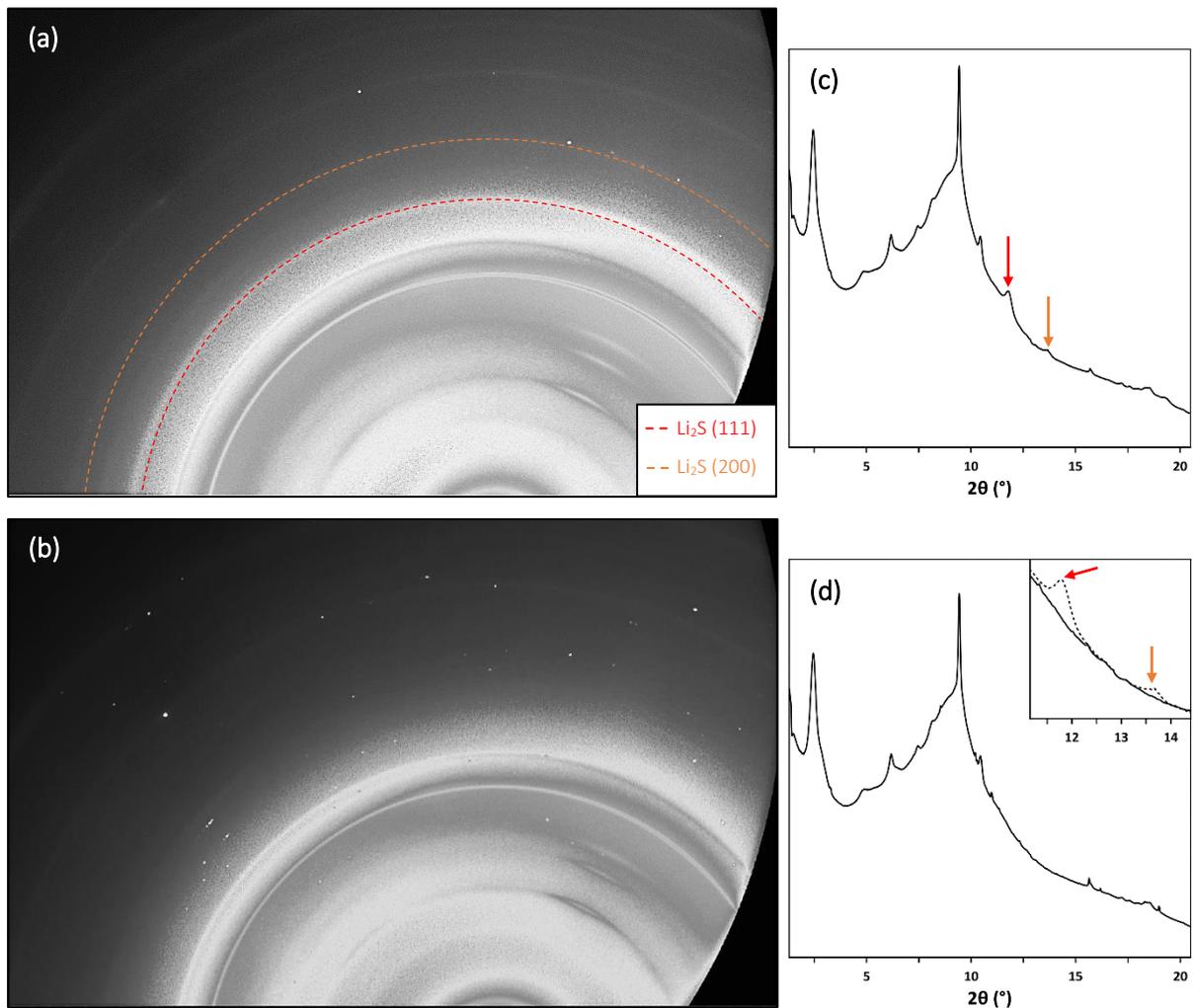


Figure IV-17. Clichés de diffraction en transmission de l'état initial (a) et en fin de charge (b) d'une cellule Li_2S « réduction »/Li. Les arcs de cercle soulignent les réflexions de Li_2S (111) et (200). Diffractogrammes intégrés avec la méthode globale et correspondant à l'état initial (c) et à la fin de charge – Encadré : Superposition des diffractogrammes de l'état initial (---) et de la fin de charge (d). Les flèches indiquent les pics de Bragg (111) et (200) du Li_2S .

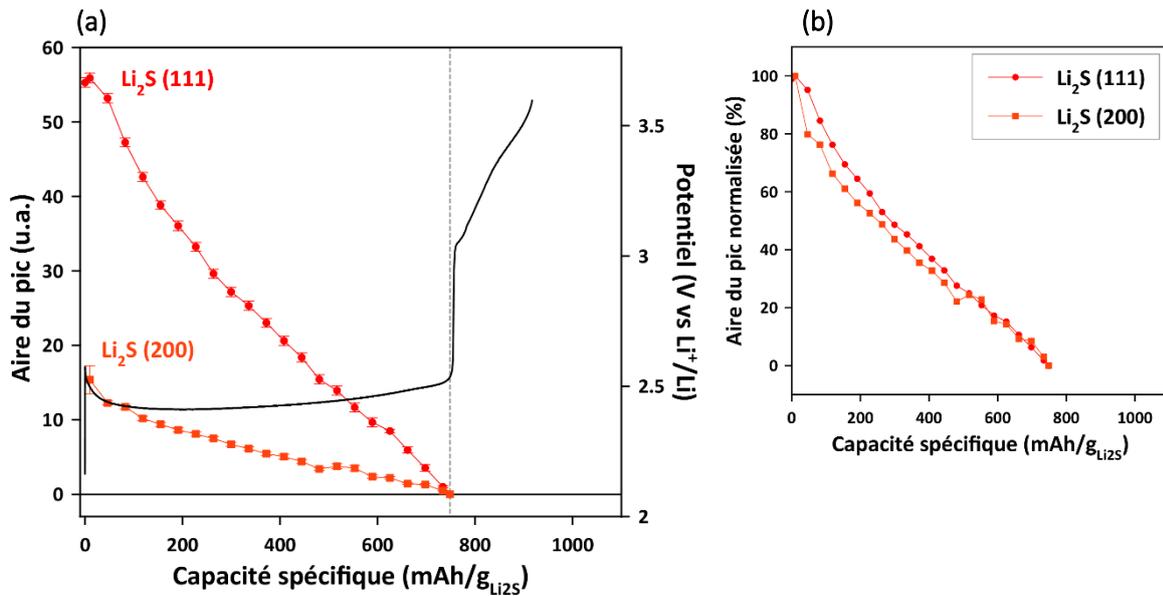


Figure IV-18. Evolution de l'aire intégrée des pics (111) et (200) du Li₂S en fonction de la capacité spécifique de 1^{ère} charge. Superposition du profil électrochimique de la 1^{ère} charge, la séparation en pointillés souligne la disparition du Li₂S cristallisé (a). Aires normalisées des pics (111) et (200) du Li₂S en fonction de la capacité spécifique (b). La méthode d'intégration employée ici est globale.

Au niveau de la barrière d'activation en début de charge, l'aire des pics du Li₂S n'évolue que très peu. Cette barrière d'activation est due au transfert de charge cinétiquement difficile du fait du caractère isolant du Li₂S. Pour expliquer cette barrière en potentiel, Yang *et al.*¹¹, proposent qu'une coquille de solution solide de type Li₂S_x se forme autour des particules de Li₂S pendant son activation. Dans notre étude, il a été observé que la position du pic (111) du Li₂S augmente au cours de cette barrière d'activation, traduisant probablement la formation d'une solution solide comme suggéré par Yang *et al.*

Sur le pseudo-plateau, l'évolution des aires du Li₂S, en particulier celle du pic le plus intense (111), n'est pas parfaitement linéaire en fonction de la capacité, mais suit une décroissance monotone jusqu'à disparition totale du Li₂S cristallisé (Figures IV-18 (a) et (b)) peu avant le saut brutal en potentiel (Figure).

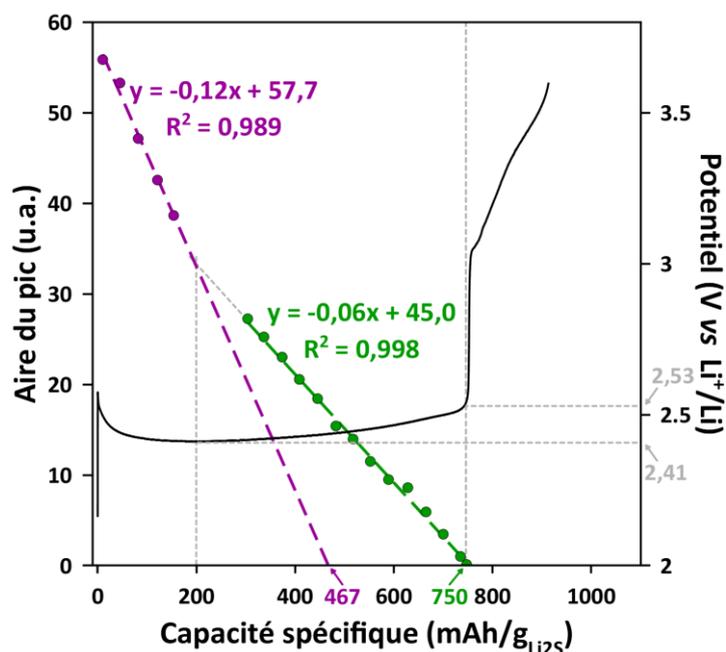
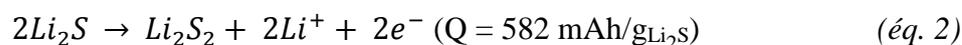


Figure IV-19. Détermination des régressions linéaires associées à l'oxydation du Li₂S en première charge d'une cellule Li₂S « réduction »/Li.

La Figure IV-19 présente les régressions linéaires de l'évolution de l'aire du pic (111) du Li₂S en fonction de la capacité. Elle permet de distinguer deux régimes avec deux pentes différentes : la première pente est plus de deux fois plus importante que la seconde : la quantité d'électrons produite par molécule de Li₂S cristallisé consommé est donc deux fois plus importante au cours du second régime. L'oxydation de Li₂S est donc plus rapide en début de charge (jusqu'à 200 mAh/g_{Li₂S}) puis se ralentit, ce qui montre qu'elle n'est sans doute plus le seul processus électrochimique en présence. D'ailleurs, ce changement de régime s'opère au moment où la valeur du potentiel ré-augmente progressivement à partir de ~2,4 V vs Li⁺/Li et jusqu'à ~2,5 V vs Li⁺/Li (au niveau de l'intersection sur la Figure IV-19) ce qui indique une compétition entre plusieurs réactions électrochimiques.

L'hypothèse avancée pour expliquer ces phénomènes se base sur le fait qu'en extrapolant la pente du premier régime, la capacité récupérée par l'oxydation totale du Li₂S est de 467 mAh/g_{Li₂S}. Or cette valeur est proche de la capacité théorique de formation de Li₂S₂ selon :



L'intersection des deux régimes intervient à une capacité d'environ 200 mAh/g_{Li₂S} soit à ~34 % de la capacité théorique de la réaction de $\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{Li}_2\text{S}_2$ (éq. 2). A ce niveau de charge, le rapport de l'aire du pic avec celle du pic initial de Li_2S indique que 39 % du Li_2S cristallin aurait été transformé en Li_2S_2 , ce qui correspond à une capacité restituée de ~84 mAh/g_{Li₂S}. La capacité restante de 116 mAh/g_{Li₂S} est donc produite par l'oxydation en Li_2S_2 de 32 % du Li_2S amorphe. Les parts de Li_2S cristallin et de Li_2S amorphe consommées sont presque égales ce qui confirme leur comportement similaire en oxydation. La pente associée à l'oxydation de Li_2S , (et donc la vitesse de réaction), notamment en début de charge où l'oxydation de Li_2S serait la seule réaction en présence, est de ce fait surestimée sur la Figure IV-19, du fait qu'une partie du Li_2S électrochimiquement actif est invisible en DRX (car amorphe) mais participe à la réaction. Par ailleurs, la valeur du potentiel du pseudo-plateau (~2,4 V vs Li+/Li) indique que des polysulfures à chaînes longues sont formés (comme Li_2S_8 par exemple).

Au fur et à mesure que la charge continue, la concentration en polysulfures à chaînes courtes dans l'électrolyte devient suffisante pour que leur oxydation en polysulfures à chaînes longues entre en compétition avec la réaction d'oxydation du Li_2S en Li_2S_2 . Les réactions d'oxydation sont alors moins en faveur de celle de Li_2S et la pente associée diminue (en vert sur la Figure IV-19) jusqu'à consommation totale du Li_2S cristallisé selon une pente quasiment constante.

D'un point de vue cinétique, ces hypothèses peuvent être validées grâce aux données obtenues avec le Li_2S micrométrique. En effet, la méthode utilisée au paragraphe IV.3.3. est beaucoup plus fiable avec le Li_2S micrométrique du fait du mécanisme global de conversion *a priori* directe en voie solide. Les calculs ont ainsi validé la conversion directe de Li_2S micrométrique vers le S_8 , ce qui est beaucoup plus difficile à obtenir avec le Li_2S nanométrique à cause de la présence d'intermédiaires réactionnels solubles (les polysulfures) dont la nature exacte est inconnue. Il est alors possible de s'appuyer sur la bonne évaluation du mécanisme de première charge du Li_2S micrométrique pour mieux interpréter celui du Li_2S nanométrique en comparant les pentes de l'évolution des aires des pics du Li_2S au cours de la première charge et donc le nombre d'électrons échangés. Pour comparer les deux matériaux, il faut au préalable normaliser les aires pour s'affranchir de leur différence de cristallinité (Figure IV-20).

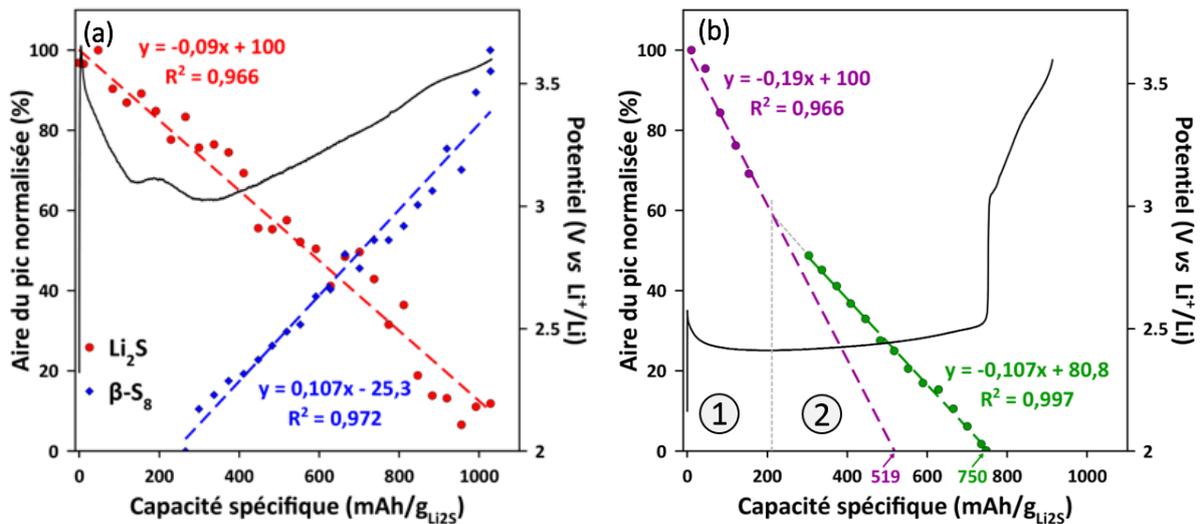
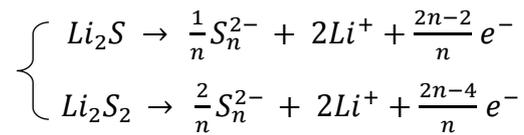


Figure IV-20. Détermination des régressions linéaires, avec les aires normalisées par rapport au maximum, associées à l'oxydation du Li₂S en première charge d'une cellule Li₂S micrométrique/Li (a) et d'une cellule Li₂S nanométrique « réduction »/Li avec distinction des deux régimes de consommation de Li₂S (1 et 2) (b).

En considérant que le mécanisme de première charge du Li₂S micrométrique est la conversion directe de Li₂S en S₈ selon : $Li_2S \rightarrow \frac{1}{8}S_8 + 2Li^+ + 2e^-$ (éq. 1), l'échange de 2 électrons par molécule de Li₂S est associé à une valeur de pente $p_1 = 0,09$ (Figure IV-20 (a)).

Comme discuté précédemment, deux régimes de consommation de Li₂S se distinguent lors de la première charge du Li₂S nanométrique (Figure IV-20 (b)). La valeur de la pente du premier régime de consommation est de $p_2 = 0,19$ soit environ deux fois la valeur p_1 . Cela signifie qu'un seul électron est échangé par molécule de Li₂S, ce qui est cohérent avec une oxydation de Li₂S en Li₂S₂ selon : $Li_2S \rightarrow \frac{1}{2}Li_2S_2 + Li^+ + e^-$ (éq. 2). Les analyses RIXS présentées au chapitre suivant ont d'ailleurs confirmé qu'au niveau de la fin du premier régime, les polysulfures majoritairement en présence sont de type Li₂S₂ (voir Annexe n°3).

Enfin, le second régime de consommation de Li₂S s'effectue selon une pente intermédiaire entre p_1 et p_2 , ce qui traduit la compétition entre deux oxydations pour former des polysulfures à chaînes longues : oxydation du Li₂S₂ formé au cours du premier régime et oxydation du Li₂S résiduel selon :



L'aire du pic (200) du Li_2S a également été intégrée en fonction de la capacité et normalisée par rapport au maximum. Le même comportement en oxydation/disparition a été obtenu pour les deux réflexions ce qui indique que l'oxydation du Li_2S est isotrope, sans consommation selon une orientation préférentielle des cristallites, et que les hypothèses formulées sont bien représentatives du système.

IV.4.2.2. Evaluation de la largeur à mi-hauteur

La Figure IV-21 montre que la taille des cristallites de Li_2S est constante au début de la charge, que ce soit selon le plan (111) ou (200), avec une moyenne centrée autour de 11,5 nm. Cette valeur est cohérente avec la valeur déterminée à partir du diffractogramme de la poudre de Li_2S (9 - 11 nm). Il semblerait ensuite que la taille des cristallites augmente en fin de charge. Cette variation contredit les études antérieures montrant une décroissance de la taille des cristallites de Li_2S pendant la charge, cohérent avec une consommation de l'espèce³. Les différences peuvent s'expliquer du fait de la différence des systèmes étudiés (Li/S_8 ou $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$), le Li_2S oxydé dans cette étude est obtenu par réduction chimique, alors que dans le système Li/S_8 , il est obtenu par réduction électrochimique. L'oxydation du Li_2S s'effectuerait ainsi en consommant les cristallites les plus petites en premier laissant les plus grosses, plus difficile à oxyder, pour la fin de la charge (ce qui pourrait expliquer l'augmentation brutale du potentiel et de la taille des cristallites). En perspective de ce travail, un suivi de la morphologie de l'électrode à l'échelle nanométrique lors de la 1^{ère} charge pourrait venir étayer cette hypothèse.

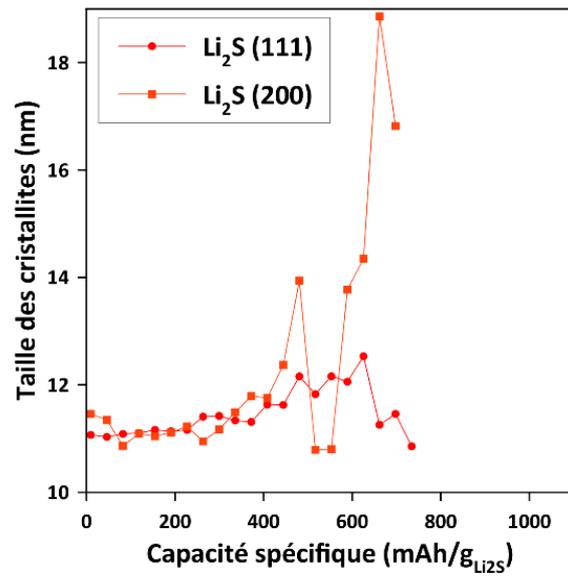


Figure IV-21. Evolution de la taille des cristallites associées aux raies (111) et (200) du Li_2S en fonction de la capacité de charge.

IV.4.2.3. Formation du $\beta\text{-S}_8$ au cours de la 1^{ère} charge

La Figure IV-22 (a) présente les diffractogrammes obtenus par la méthode des masques décrite précédemment.

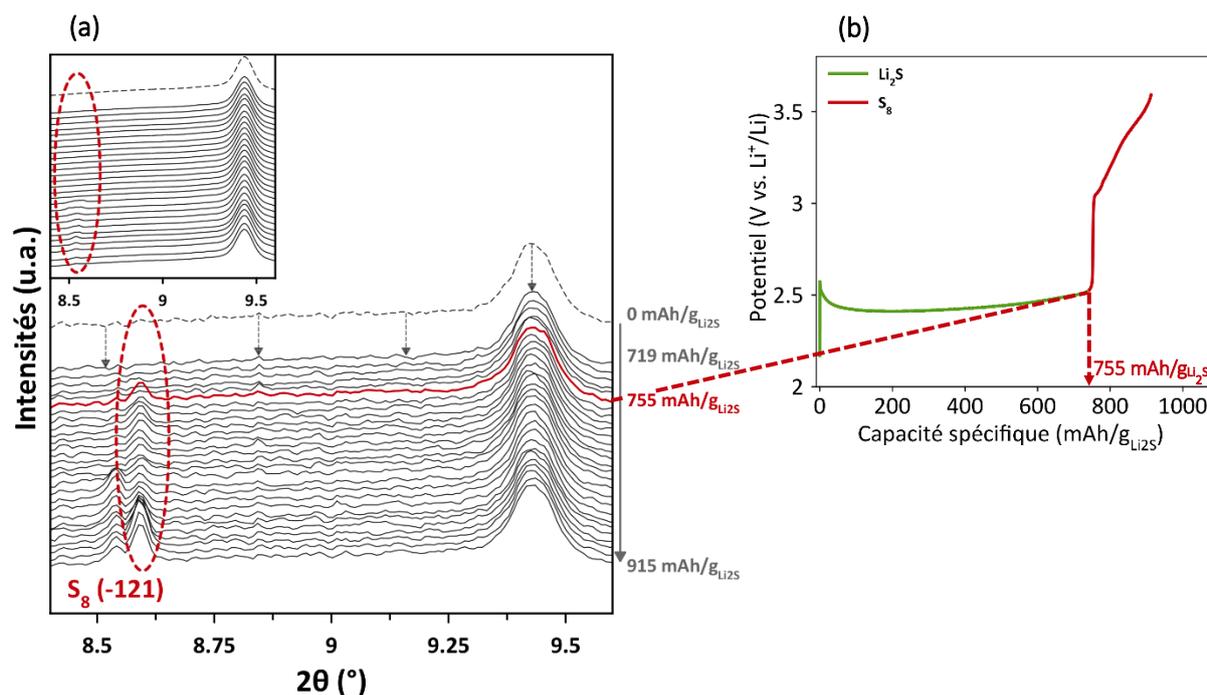


Figure IV-22. Série de diffractogrammes enregistrés au cours de la charge à C/20 d'une électrode Li_2S « réduction » (obtenus par intégration des clichés de diffraction après isolement de la réflexion (-121) du $\beta\text{-S}_8$). Le diffractogramme où le soufre apparaît est surligné en rouge. Encadré : Comparaison à la série de diffractogrammes obtenus par intégration globale sans isolement des tâches du soufre (a). Courbe de polarisation associée où l'apparition du soufre est matérialisée par la flèche (b).

Grâce à la méthode d'intégration sélective, il est possible de détecter de manière plus fine le moment d'apparition du $\beta\text{-S}_8$ à 755 $\text{mAh}/\text{g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ et environ 2,6 V vs Li^+/Li , soit juste au moment du saut en potentiel (Figure IV-22 (b)). A ce niveau de charge, le Li_2S cristallisé a complètement disparu puisqu'aucun pic n'est détectable en DRX, mais une proportion d'amorphe reste sans doute présente à l'électrode. Il semblerait que tant que l'oxydation de Li_2S en polysulfures a lieu, la formation du soufre n'est pas favorable. En effet, il est étonnant de voir apparaître le soufre si tard en charge puisque le potentiel pris par l'électrode est favorable à sa formation et que les polysulfures solubles pourraient s'oxyder en soufre. Il sera néanmoins montré au chapitre suivant avec une meilleure statistique que le soufre apparaît plus tôt en charge.

Aussi, une fois l'oxydation du Li_2S cristallisé terminée, l'interface électrode/électrolyte subit progressivement un appauvrissement local en polysulfures qui s'oxydent pour former le soufre. L'environnement de l'interface est de plus en plus composé de Li_2S amorphe et de soufre solide,

ce qui se traduit par une augmentation de la polarisation de l'électrode au-dessus de 3,0 V *vs* Li⁺/Li (de la même façon qu'avec le Li₂S micrométrique). L'étude GITT citée précédemment a d'ailleurs montré que cette augmentation en potentiel est purement due à la polarisation du système, puisque le potentiel thermodynamique dans cette zone reste quant à lui relié à la formation du soufre (~ 2,45 V *vs* Li⁺/Li)⁶. A ces valeurs de potentiel, les polysulfures restant dans l'électrolyte deviennent thermodynamiquement instables et sont immédiatement oxydés en soufre. Le démontage, en fin de charge, d'une pile bouton chargée jusqu'à 3,6 V *vs* Li⁺/Li a d'ailleurs permis de confirmer qu'aucun polysulfure n'est observable dans les séparateurs en fin de charge (Figure IV-23). La capacité manquante en fin de charge est donc due uniquement à une oxydation incomplète du Li₂S amorphe résiduel. Tout le Li₂S cristallin a été consommé, ce qui a permis de restituer environ 431 mAh/g_{Li₂S} sur les 915 mAh/g_{Li₂S} récupérés au total. Aussi, ~41 % du Li₂S amorphe a réagi au total (sur les 63 % présents initialement dans l'électrode). Il reste donc ~22 % de Li₂S amorphe en fin de charge, soit ~256 mAh/g_{Li₂S} et exactement la capacité manquante. Ce résultat signifie par ailleurs que la formation du soufre en fin de charge est principalement issue de l'oxydation des polysulfures formés (et non du Li₂S résiduel).



FigureIV-23. Photographie d'une pile bouton Li₂S « réduction »/Li démontée en fin de première charge (et chargée jusqu'à un potentiel de 3,6 V *vs* Li⁺/Li).

La méthode sélective des tâches du soufre permet de connaître avec plus de précision le moment de formation du soufre, mais ne permet pas de commenter l'évolution au cours de la charge de ses réflexions. Afin d'analyser quantitativement la formation du soufre, l'intégration des clichés de diffraction selon la méthode « globale » est utilisée dans un premier temps. Comme pour Li₂S, peu de réflexions du soufre sont nettement visibles. Sur les sept raies observables en théorie sur cette plage angulaire, seules les trois raies (113), (-212) et (221) ont pu être suivies et intégrées (Figure IV-24).

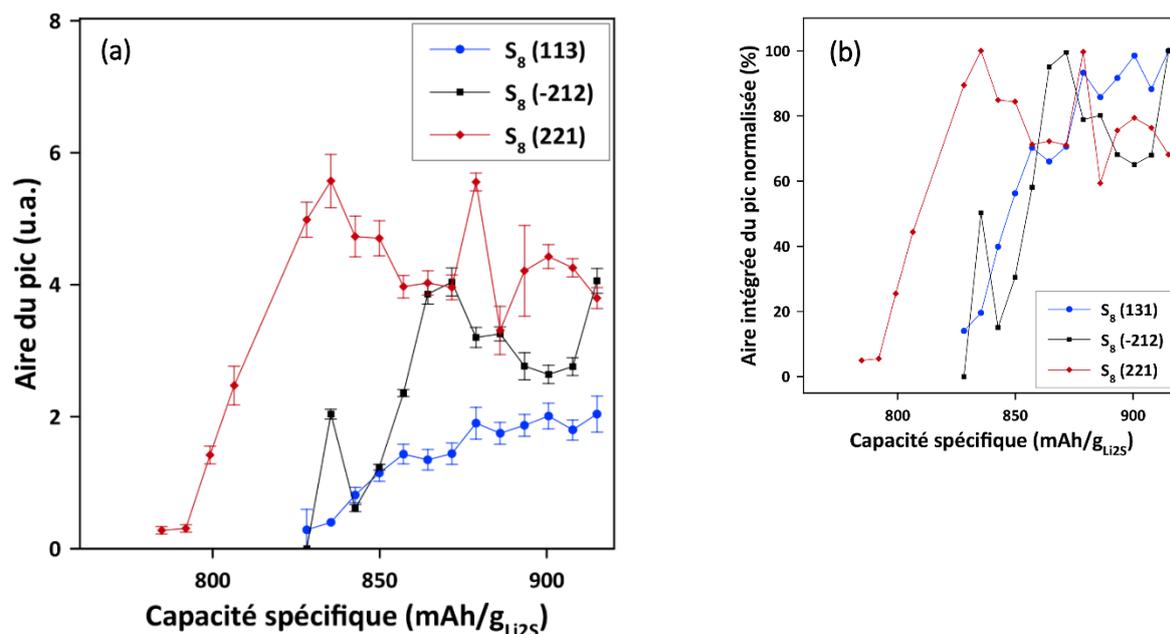


Figure IV-24. Evolution des aires intégrées des pics (113), (-212) et (221) du soufre au cours de la première charge d'une cellule Li₂S « réduction »/Li (a). Aires normalisées par rapport au maximum (b). La méthode d'intégration employée ici est globale.

Les trois pics présentent des comportements similaires, notamment après normalisation (Figure IV-24 (b)), à savoir une croissance linéaire du soufre puis une stabilisation traduisant l'existence d'une réaction concurrente en fin de charge. Cette croissance linéaire semble indiquer que la proportion d'électrons impliqués dans sa formation est constante. En fin de charge, la production de soufre subit un ralentissement qui est corrélé en électrochimie à une rupture de la pente du potentiel en fonction de la capacité. Ce ralentissement de la production de soufre est probablement dû à des réactions parasites comme une dégradation de l'électrolyte.

En résumé, la Figure IV-25 représente l'évolution de l'aire du pic de Bragg le plus intense du Li₂S (pic (111)) en comparaison de celle du pic (131) du S₈ en fonction de la capacité récupérée en première charge d'un système Li₂S « réduction »/Li. L'aire du pic (113) du soufre est nettement inférieure à celle du pic (111) du Li₂S du fait de l'apparition de ce dernier sous forme de tâches et non de cercles.

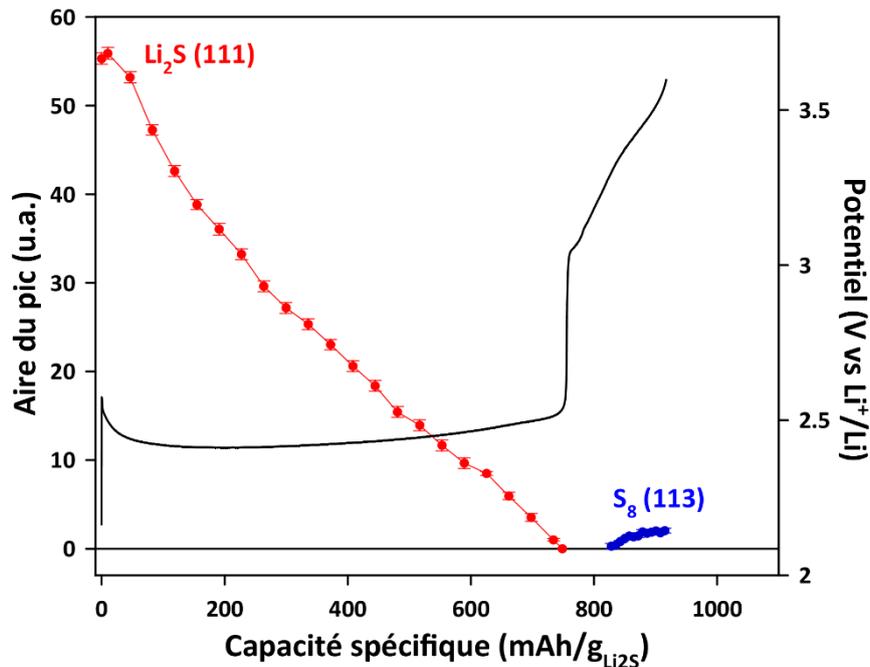


Figure IV-25. Disparition de Li_2S (rouge) et apparition de S_8 (bleu) au cours de la 1^{ère} charge d'une cellule Li_2S « réduction »/Li. Aires intégrées, selon la méthode d'intégration globale, des pics parmi les plus intenses (pic (111) du Li_2S et (113) du $\beta\text{-S}_8$) en fonction de la capacité spécifique récupérée, superposées au profil électrochimique de la 1^{ère} charge galvanostatique à C/20.

IV.4.3. Etude du comportement en charge du Li_2S « dissolution »

Par souci de comparaison et de reproductibilité des résultats, l'analyse du Li_2S « dissolution » a également été réalisée. Comme discuté dans le chapitre III, d'un point de vue électrochimique (Figure IV-26 (a)), le matériau Li_2S « dissolution » est moins performant que le Li_2S « réduction », et cela se vérifie ici puisque seulement 613 mAh/g_{Li₂S} sont récupérés en 1^{ère} charge (contre 917 mAh/g_{Li₂S} avec le Li_2S « réduction »), ce qui représente ~53 % de la capacité théorique. Les moins bonnes performances de ce matériau, en comparaison au Li_2S « réduction » sont probablement dues à la présence d'une proportion de phase amorphe plus importante dans le Li_2S « dissolution » (85 % contre 63 % dans le Li_2S « réduction »). Le profil électrochimique de la charge de ce matériau reste néanmoins semblable à celui du Li_2S « réduction », avec trois zones distinctes : une barrière en potentiel en début de charge (activation du Li_2S), suivie d'un plateau à environ 2,5 V vs Li^+/Li , présentant une polarisation

légèrement supérieure en comparaison du Li_2S « réduction » puis un saut en potentiel à partir de $526 \text{ mAh/g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ ($\sim 85\%$ de SoC) et une augmentation progressive du potentiel jusqu'à $3,6 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. Enfin, une rupture de pente à partir de $578 \text{ mAh/g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ ($\sim 94\%$ de SoC) est observée en toute fin de charge.

Les coupures détecteur (et d'électrochimie) ont eu l'avantage de permettre d'observer la polarisation de l'électrode sur les deux zones principales de la charge. Au niveau du pseudo-plateau, la polarisation de l'électrode est faible ($\sim 0,2 \text{ V}$) et le potentiel de relaxation correspond à la formation d'intermédiaires polysulfures ($\sim 2,3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$). Après le saut en potentiel, l'électrode est beaucoup plus polarisée et le potentiel thermodynamique observé correspond bien à la formation du soufre. Ces observations confirment celles effectuées en GITT par Walus *et al.*⁶

En comparaison, l'analyse DRX d'une électrode à base de Li_2S « dissolution » confirme la présence de Li_2S cristallisé avec deux pics de Bragg (111) et (200) (Figure IV-25 (b)). La proportion élevée de phase amorphe contribue à rendre la signature DRX du matériau peu intense.

De nouveau, la phase bêta du soufre est formée en charge, celle-ci étant facilement identifiable sous la forme de dix pics de Bragg : (-121), (-212), (-221), (202), (221), (031), (-113), (131), (113) et (-321) à $8,5^\circ$, $10,2^\circ$, $10,3^\circ$, $10,7^\circ$, $10,9^\circ$, $11,2^\circ$, $11,6^\circ$, $12,0^\circ$, $12,2^\circ$ et $13,0^\circ$ respectivement.

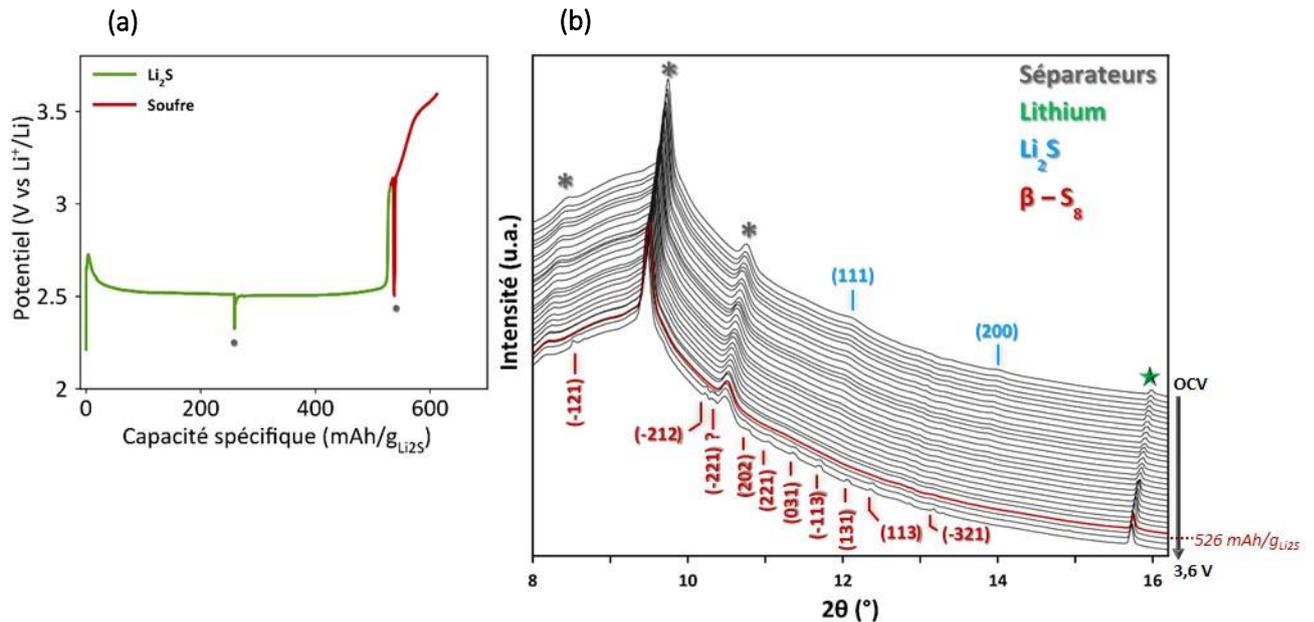


Figure IV-26. Profil électrochimique de la 1^{ère} charge d'une cellule Li_2S « dissolution »/Li. – Le 1^{er} symbole • marque une déconnection du détecteur tandis que le second correspond probablement à la formation d'un micro court-circuit (a). Diffractogrammes RX associés avec identification de chacune des espèces solides : Li_2S , $\beta\text{-S}_8$, Li^0 et séparateurs. En **gras et rouge** : diffractogramme correspondant à la disparition du Li_2S à 526 $\text{mAh/g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ et à l'apparition du soufre (b)

La disparition de Li_2S cristallisé intervient vers 526 $\text{mAh/g}_{\text{Li}_2\text{S}}$ (85,8 % de SoC) juste avant l'apparition du soufre à 536 $\text{mAh/g}_{\text{Li}_2\text{S}}$. Par conséquent, en dépit des modes de préparation et des performances différentes, les mécanismes de charge semblent parfaitement comparables entre les deux types de Li_2S nanométrique. Sur le pseudo-plateau de charge à $\sim 2,5$ V vs Li^+/Li , Li_2S est oxydé en polysulfures solubles, tandis que le soufre n'est pas détecté par DRX. A ce potentiel, la formation du soufre est thermodynamiquement possible, mais il se dismute probablement immédiatement du fait de la présence encore importante de Li_2S et de polysulfures à chaînes longues ou n'est pas détecté par manque de statistique. Lorsque le Li_2S cristallin a été consommé, l'interface électrode/électrolyte s'appauvrit progressivement en polysulfures solubles et l'oxydation du Li_2S résiduel (amorphe et isolant) entraîne l'augmentation de la résistance, et donc de la polarisation, de l'électrode au-dessus de 3,0 V vs Li^+/Li , conjointement à l'apparition du soufre. En conclusion, la similarité des mécanismes de charge pour ces deux matériaux démontre que la taille des cristallites à l'échelle nanométrique

dicte le comportement en 1^{ère} charge du matériau Li₂S, en comparaison de la poudre commerciale micrométrique.

De la même façon que précédemment, les pics majoritaires de chacune des phases solides ont été intégrés dont les aires sont corrélées au profil électrochimique de la 1^{ère} charge (Figure IV-27).

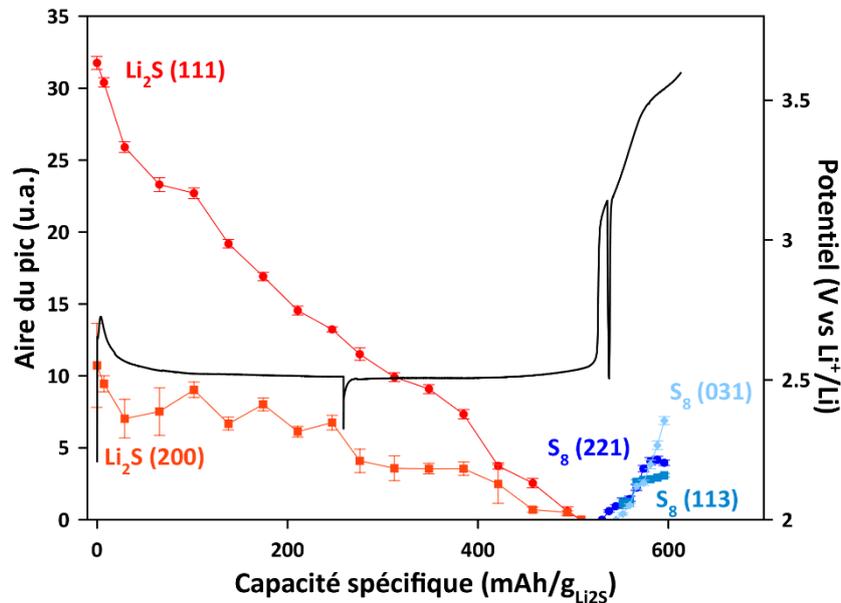


Figure IV-27. Disparition de Li₂S (rouge) et apparition de S₈ (bleu) au cours de la 1^{ère} charge d'une cellule Li₂S « dissolution »/Li. Aires intégrées des pics (111) et (200) et du Li₂S et (221), (031) et (113) du β-S₈, en fonction de la capacité spécifique récupérée, superposées au profil électrochimique de la 1^{ère} charge galvanostatique à C/20. La méthode d'intégration utilisée ici est une intégration globale sur la surface du cliché.

De manière très similaire au matériau Li₂S « réduction », les pics du Li₂S « dissolution » disparaissent plus rapidement au début de la charge, en accord avec le mécanisme d'oxydation de Li₂S en intermédiaires polysulfures à chaînes courtes Li₂S₂. Concernant la fin de charge, davantage de pics du soufre sont visibles pour cette étude dont le (221), (113) et (031) pour les mieux définis. Celui-ci apparaît, comme dans l'étude précédente à environ 80 % de SoC. Après intégration, l'aire de ces pics augmente linéairement avant de se stabiliser au niveau de la rupture de pente à 578 mAh/gLi₂S. Au cours de cette étape, le Li₂S résiduel et les polysulfures s'oxydent en S₈ à des vitesses constantes.

Les résultats sont en parfaite cohérence avec ceux du Li_2S « réduction » et deux pentes peuvent être extraites dont les valeurs, aux incertitudes près, sont proches de celles obtenues précédemment (Figure IV-28). Cependant, la part d'amorphe étant beaucoup plus importante dans ce matériau, il est possible que les pentes soient très surestimées. D'après le même raisonnement que précédemment, et en considérant les mêmes mécanismes, les résultats indiquent la mise en place de réactions d'oxydation compétitives à celle du Li_2S au cours du second régime. La première pente étant plus importante que la seconde, l'oxydation du Li_2S semble être, une nouvelle fois, la seule réaction en début de charge. Elle est progressivement concurrencée par l'oxydation des polysulfures (et du possible Li_2S_2 formé), au fur et à mesure que leurs concentrations augmentent dans l'électrolyte.

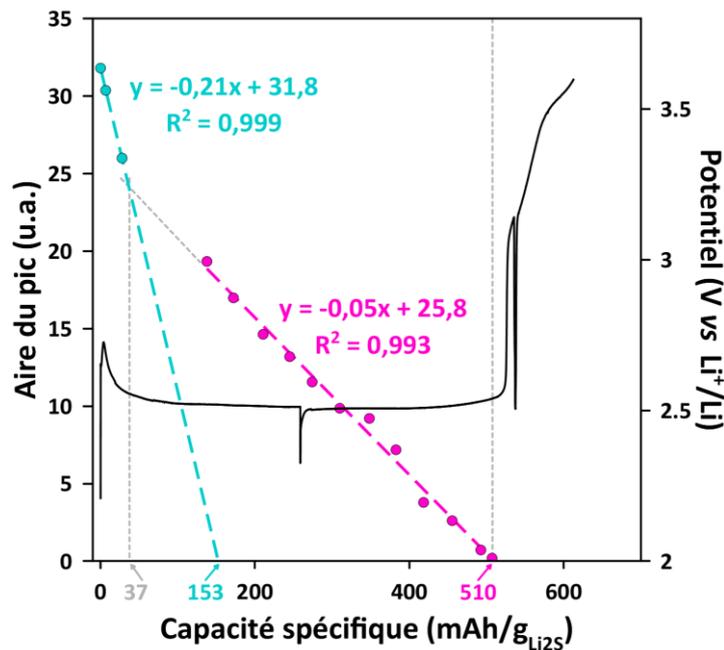


Figure IV-28. Détermination des régressions linéaires associées à l'oxydation du Li_2S en première charge d'une cellule Li_2S « dissolution »/Li.

IV.4.4. Conclusions partielles

Grâce à l'analyse par DRX *operando*, les domaines de disparition et d'apparition des phases solides ont pu être déterminés lors de la première charge d'électrodes à base de Li_2S nanométrique (Li_2S « réduction » et « dissolution »). Trois zones de charge peuvent donc être identifiées comme présenté en Figure IV-29 :

- Une première zone correspondant à l'activation du Li_2S visible par une barrière de potentiel en tout début de charge où la proportion de Li_2S évolue peu, surtout pour le Li_2S « réduction ».
- Une deuxième zone correspondant à l'oxydation du Li_2S en polysulfures caractérisée par plateau en potentiel à environ 2,4 – 2,5 V vs Li^+/Li . L'oxydation du Li_2S en polysulfures est majoritaire dans un premier temps, puis cette réaction devient concurrencée par l'oxydation des polysulfures à chaînes courtes en chaînes longues. Le potentiel du plateau est en effet cohérent avec la formation des polysulfures à chaînes longues⁷, Li_2S_x avec $4 < x < 8$.
- Une troisième zone, apparaissant à environ 85 % de SoC et se traduisant par une augmentation brutale du potentiel, s'accompagne de la formation du soufre bêta. L'appauvrissement progressif en polysulfures à l'interface électrode/électrolyte pour former le soufre peut permettre d'expliquer cette augmentation soudaine de la polarisation conjointement à la présence encore forte de Li_2S amorphe en coexistence avec le soufre solide formé. Au-dessus de 3,0 V vs Li^+/Li , les polysulfures restants sont thermodynamiquement instables et immédiatement oxydés en soufre. Dans les deux cas (avec les deux types de Li_2S), une réaction parasite probablement due à la dégradation de l'électrolyte à haut potentiel semble prendre place en fin de charge puisque la formation du soufre se stabilise. Une limitation à un potentiel de 3,5 V vs Li^+/Li en fin de charge ou bien une fin de charge réalisée à potentiel constant pour oxyder totalement le Li_2S amorphe, seraient sans doute plus appropriées.

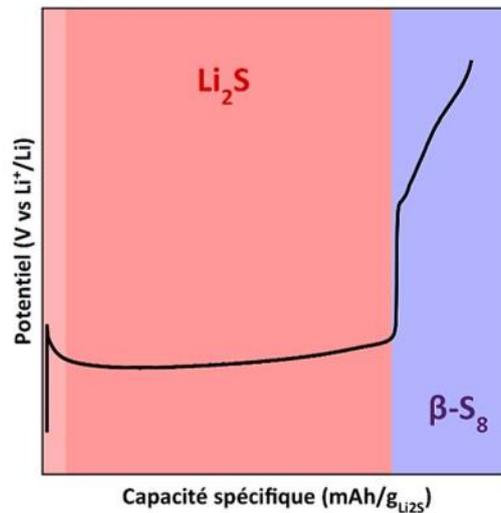


Figure IV-29. Domaines d'existence des phases solides au cours de la 1^{ère} charge à C/20 d'une électrode à base de Li₂S nanométrique analysée par DRX *operando*.

Comme cela a été expliqué, plusieurs hypothèses peuvent expliquer l'évolution des aires en fonction du profil électrochimique pour ce type de matériau. Il est en outre difficile de connaître la nature des polysulfures solubles formés. C'est la raison pour laquelle la même étude cinétique que pour le Li₂S micrométrique n'a pas pu être menée.

La différence majeure entre les deux matériaux Li₂S se trouve donc au niveau de la proportion d'amorphe qui est beaucoup plus importante dans le Li₂S « dissolution ». Cette phase amorphe semble être la cause principale des performances électrochimiques plus faibles pour le Li₂S « dissolution » par rapport au Li₂S « réduction ». Dans les deux cas cependant, la réduction de la taille des cristallites a permis de diminuer de manière significative la polarisation de la première charge, mais également d'améliorer la reproductibilité des résultats.

IV.4.5. Coexistence des phases solides : analyse par GEIS *operando*

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique puissante permettant de séparer les différents processus électriques selon leur fréquence de relaxation caractéristiques. Les résultats aux Hautes Fréquences (HF) donnent accès aux phénomènes de migration dans

l'électrolyte ainsi qu'au transport électronique dans les électrodes, aux Moyennes Fréquences (MF), les processus interfaciaux sont observés (transferts de charge, adsorption...) et enfin les phénomènes de transport à longue échelle, liés à la diffusion, sont observés aux Basses Fréquences (BF).

La technique consiste à stimuler la cellule électrochimique par une excitation sinusoïdale de faible amplitude (par rapport au courant appliqué) et de mesurer la réponse en courant (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique Galvanostatique, GEIS) ou en potentiel (Spectroscopie d'Impédance Electrochimique Potentiostatique, PEIS). L'impédance est alors la fonction de transfert définie par $Z(f) = \frac{E(f)}{I(f)}$.

Elle a été utilisée plusieurs fois pour l'étude des mécanismes de fonctionnement des batteries Li/S puisqu'elle permet, entre autres, d'évaluer la réponse électrique des électrodes ou la conductivité ionique de l'électrolyte en fonction de leur composition¹²⁻¹⁴. L'idée de ces travaux est de compléter l'étude DRX par une étude EIS *operando* afin d'observer au cours du cyclage les réponses associées à l'électrolyte, les interfaces électrode/électrolyte et le transfert de charge. En particulier, l'objectif est de déterminer le passage ou non par des intermédiaires réactionnels solubles au cours de la première charge du Li₂S micrométrique.

Dans notre cas, le mode galvanostatique (GEIS) a été préféré afin d'observer le système en fonctionnement, sans évolution des équilibres due à un temps de relaxation. Seul l'état initial, *i.e* avant passage du courant (aucun polysulfure n'est donc *a priori* présent), est enregistré en mode potentiostatique afin d'avoir une meilleure résolution. Les diagrammes sont enregistrés entre 10 mHz et 1 MHz à $\pm 10 \mu\text{A}$ autour de $121 \mu\text{A}$ (C/20 pour 2,42 mAh) pour le Li₂S nanométrique et $\pm 50 \mu\text{A}$ autour de $112 \mu\text{A}$ (C/20 pour 2,24 mAh) pour le Li₂S micrométrique. La Figure IV-30 compare l'évolution au cours de la charge des spectres d'impédance de deux cellules Li/électrolyte/électrode positive, l'une à base de Li₂S nanométrique et l'autre de Li₂S micrométrique.

Comme pour l'étude DRX *operando*, la différence au niveau des profils électrochimiques est notable puisque le potentiel de l'électrode à base de Li₂S micrométrique (Figure IV-30 (d)) est largement supérieur à celui de l'électrode à base de Li₂S nanométrique tout au long de la charge (Figure IV-30 (b)). Par ailleurs, l'acquisition des spectres GEIS au cours de la charge du Li₂S

micrométrique perturbe légèrement le système (diminution ponctuelle de la polarisation de la cellule).

Les spectres d'impédance sont eux aussi très différents entre Li_2S nanométrique et Li_2S micrométrique notamment au niveau de la zone à basse fréquence (10 mHz – 10 Hz). En utilisant notamment les travaux précédemment réalisés au laboratoire par Sylwia Waluś¹⁵, quatre zones peuvent être identifiées sur le spectre d'impédance :

- La réponse à Très Hautes Fréquences (THF) (> 100 kHz) est attribuée à la résistance de l'électrolyte, des éléments de la pile bouton, du porte-échantillon, des fils...
- La réponse à Hautes Fréquences (HF) (100 -50 kHz) est attribuée à la réponse de l'électrode positive (difficilement visible ici).
- La réponse à Moyennes Fréquences (MF) (50 kHz- 10 Hz) est attribuée à la réponse de l'interface Li/électrolyte (couche de passivation).
- La réponse à Basses Fréquences (BF) (10 Hz-200 mHz) est attribuée au transfert de charge.
- La réponse à Très Basses Fréquences (TBF) (< 200 mHz) est attribuée aux processus de diffusion.

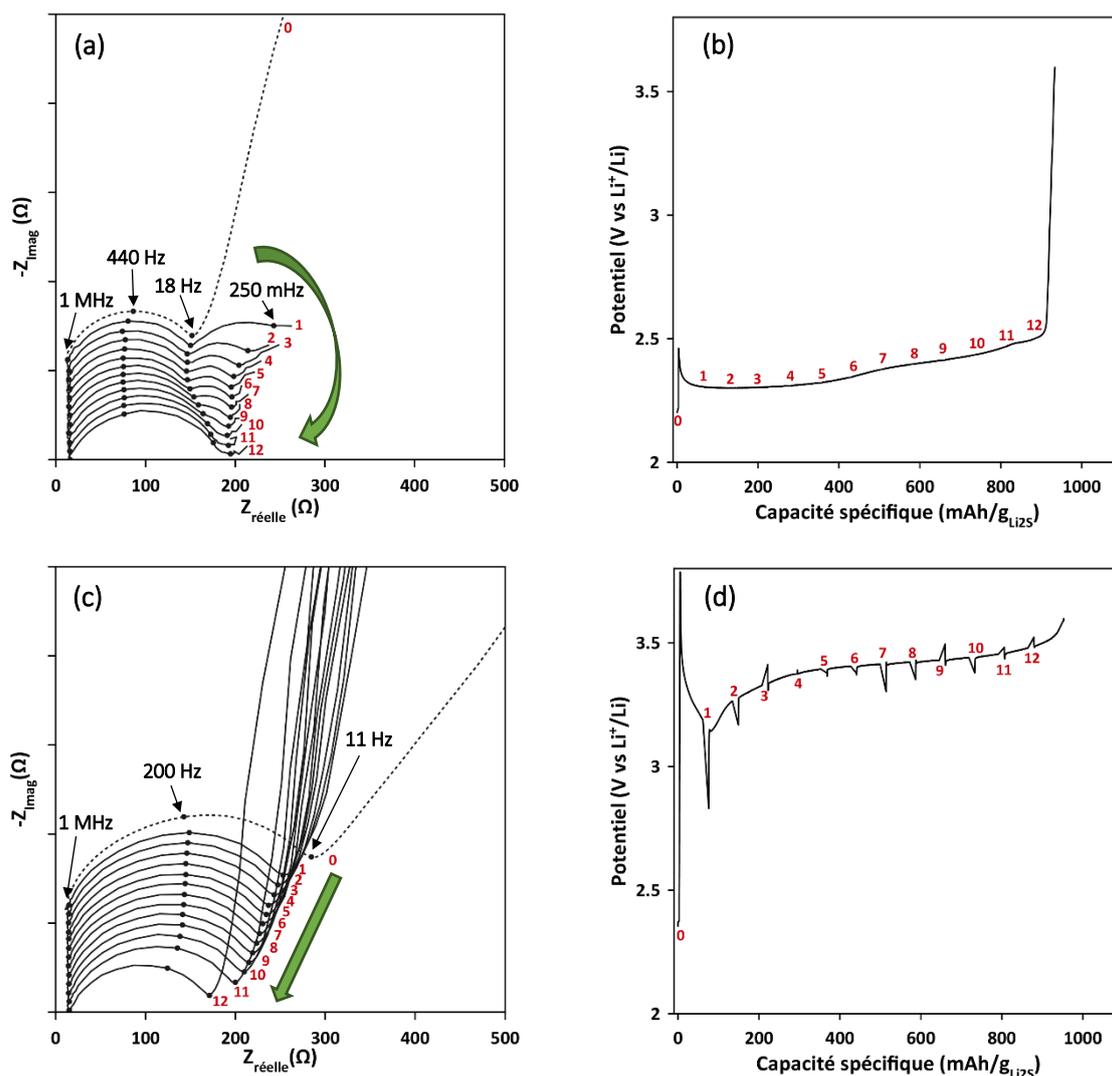


Figure IV-30. Diagrammes de Nyquist d’une cellule pile bouton à deux électrodes Li_2S nanométrique/Li (a) et d’une cellule Li_2S micrométrique (c) au cours de la première charge à C/20. Profils électrochimiques de la charge associée des cellules Li_2S nanométrique (b) et micrométrique (d). Les nombres en rouge indiquent les points où chaque GEIS a été enregistrée (1 point par heure). Le spectre en pointillés (---) est enregistré en mode potentiostatique avant le début du passage du courant. Les points représentent l’évolution des fréquences caractéristiques indiquées par les flèches.

A l’état initial de la cellule à base de **Li_2S nanométrique** en Figure IV-30 (a), la résistance d’électrolyte est d’environ $13,5 \Omega$. Un premier cercle, de faible intensité et visible en zoomant, apparaît à haute fréquence, à environ 150 kHz , traduisant la réponse de l’électrode positive. Un deuxième cercle dont la fréquence au sommet est d’environ 440 Hz est associé à la réponse de l’électrode négative de lithium métal. A basses fréquences, le comportement capacitif de l’électrode positive traduit son caractère initialement bloquant. Lors du passage du courant, ce

caractère bloquant disparaît rapidement pour laisser place à un demi-cercle, signature du transfert de charge dû à la présence des polysulfures. La résistance et fréquence caractéristique de la contribution de la couche de passivation formée sur le lithium augmente très légèrement probablement due à l'action de LiNO_3 et des polysulfures qui passivent la surface de l'électrode et changent la chimie de la SEI. En zoomant, une augmentation de la résistance de l'électrolyte est d'ailleurs visible avec le passage par un maximum en milieu de charge.

Les résultats obtenus pour l'électrode de **Li_2S micrométrique** sont très différents. En effet, même si la résistance d'électrolyte est similaire mais cependant constante ($\sim 13,5 \Omega$), le caractère bloquant de l'électrode ne disparaît jamais au cours de la charge, le demi-cercle aplati aux moyennes fréquences restant très résistif. Ce comportement traduit le fait que l'étape limitante est la transformation d'une phase solide (Li_2S) en une autre phase solide (S_8), le transfert de charge restant difficile (contribution BF « bloquant ») et confirme l'absence de détection des intermédiaires solubles polysulfures dans l'électrolyte.

La spectroscopie d'impédance électrochimique a permis d'appuyer davantage le fait que le mécanisme en charge d'un Li_2S micrométrique et d'un Li_2S nanométrique est très différent. A l'état nanométrique, le Li_2S s'oxyde en polysulfures solubles dans l'électrolyte alors qu'à l'échelle micrométrique, aucune trace des polysulfures n'est clairement visible ou tout du moins aucun polysulfure n'est présent assez longtemps pour être détecté. Il en résulte une nouvelle fois que le mécanisme s'opère soit en tout solide soit en passant par des intermédiaires polysulfures dont la concentration interfaciale est proche de zéro (*i.e.* ils sont consommés aussitôt qu'ils sont formés).

IV.5. Conclusions

Cette étude DRX *operando* a permis d'avoir une meilleure compréhension du mécanisme de charge d'une électrode à base de Li_2S et en particulier de comparer l'influence de la taille des cristallites sur le mécanisme réactionnel de charge. Alors que le Li_2S nanométrique (*ie* dont les tailles de cristallites sont inférieures à 20 nm) présente un comportement similaire à celui observé pour les électrodes au soufre au cours de la recharge, le Li_2S micrométrique présente un tout autre comportement lors de la 1^{ère} charge. Son potentiel de charge est très élevé ($E > 3,0$

V vs Li⁺/Li) et nous avons pu démontrer que les deux phases solides, Li₂S et S₈, coexistent tout au long de la charge avec vraisemblablement un mécanisme global de conversion directe Li₂S → β-S₈. Au contraire, le potentiel de charge du Li₂S nanométrique est fixé par la présence des polysulfures, à ~ 2,4 V vs Li⁺/Li et les phases solides Li₂S et S₈ existent quant à elles successivement.

Un couplage avec la technique GEIS réalisée en mode *operando* a permis de confirmer que les polysulfures ne semblent pas « exister » (c'est à dire que leur concentration interfaciale est proche de zéro) au cours de la charge du Li₂S micrométrique.

La DRX ne nous permettant pas de suivre l'évolution de ces espèces non cristallisées comme les polysulfures, cette étude a été complétée par une étude par Diffusion Résonante Inélastique des Rayons X (RIXS pour « Resonant Inelastic X-ray Scattering ») dont les résultats sont présentés au chapitre suivant.

Références bibliographiques

1. Cuisinier, M. *et al.* Sulfur Speciation in Li–S Batteries Determined by Operando X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3227–3232 (2013).
2. Vizintin, A. *et al.* The mechanism of Li₂S activation in lithium-sulfur batteries: Can we avoid the polysulfide formation? *J. Power Sources* **344**, 208–217 (2017).
3. Walus, S. *et al.* Lithium/Sulfur Batteries Upon Cycling: Structural Modifications and Species Quantification by In Situ and Operando X-Ray Diffraction Spectroscopy. *Adv. Energy Mater.* **5**, 1-5 (2015).
4. Sands, D. E. The Crystal Structure of Monoclinic β -Sulfur. *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1395–1396 (1965).
5. Moon, S. *et al.* Encapsulated monoclinic sulfur for stable cycling of Li-S rechargeable batteries. *Adv. Mater.* **25**, 6547–6553 (2013).
6. Walus, S. *et al.* Non-woven carbon paper as current collector for Li-ion/Li₂S system: Understanding of the first charge mechanism. *Electrochim. Acta* **180**, 178–186 (2015).
7. Barchasz, C. *et al.* Lithium/Sulfur Cell Discharge Mechanism: An Original Approach for Intermediate Species Identification. *Anal. Chem.* **84**, 3973–3980 (2012).
8. Patel, M. U. M. *et al.* Li-S battery analyzed by UV/Vis in operando mode. *ChemSusChem* **6**, 1177–1181 (2013).
9. Lowe, M. A., Gao, J. & Abruña, H. D. Mechanistic insights into operational lithium–sulfur batteries by in situ X-ray diffraction and absorption spectroscopy. *RSC Adv.* **4**, 18347–18353 (2014).
10. Kulisch, J., Sommer, H., Brezesinski, T. & Janek, J. Simple cathode design for Li–S batteries: cell performance and mechanistic insights by in operando X-ray diffraction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 18765–18771 (2014).
11. Yang, Y. *et al.* High-capacity micrometer-sized Li₂S particles as cathode materials for advanced rechargeable lithium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15387–15394 (2012).
12. Cañas, N. A. *et al.* Investigations of lithium–sulfur batteries using electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochim. Acta* **97**, 42–51 (2013).
13. Carbone, L. *et al.* Insight on the Li₂S electrochemical process in a composite configuration electrode. *New J. Chem.* **40**, 2935–2943 (2016).
14. Risse, S. *et al.* Correlation of capacity fading processes and electrochemical impedance spectra in lithium/sulfur cells. *J. Power Sources* **323**, 107–114 (2016).
15. Walus, S. Accumulateur Lithium / Soufre : développement et compréhension des mécanismes électrochimiques. *Thèse, Université Grenoble Alpes* (2015).

**CHAPITRE V : Caractérisation par
Diffusion Inélastique Résonante des
rayons X (*RIXS*) et Spectroscopie UV-
visible *operando***

V.1. Justification de la démarche

Une grande partie des processus chimiques et électrochimiques associés au mécanisme de fonctionnement d'une batterie Li-ion/S se déroule en solution, du fait de la solubilité dans l'électrolyte des intermédiaires polysulfures de lithium, Li_2S_x ($2 \leq x \leq 8$), générés au cours de la charge et de la décharge. Les résultats obtenus par DRX *operando* présentés dans le chapitre précédent ont montré que le mécanisme de première charge d'une électrode à base de Li_2S commercial micrométrique s'opère selon un mécanisme impliquant la coexistence des phases solides (Li_2S et soufre), ce qui n'est pas le cas pour une électrode à base de Li_2S nanométrique, pour laquelle il y a consommation de Li_2S suivie de la formation du soufre. Une différence nette dans le fonctionnement du Li_2S micrométrique et nanométrique en 1^{ère} charge est observée, et pose la question des équilibres impliquant les intermédiaires polysulfures. C'est pourquoi, pour compléter l'étude par diffraction de rayons X, il est pertinent de suivre la formation et l'évolution de ces polysulfures au cours de la charge. La diffraction des rayons X ne permettant d'analyser que les phases solides cristallines, la Spectroscopie d'Absorption X (XAS) et plus particulièrement la Spectroscopie de structure proche du front d'Absorption X (X-Ray Absorption Near Edge Structure, XANES) ont été choisies. Elles fournissent des informations sur l'état d'oxydation de l'élément sondé (ici le soufre), sur son proche environnement et permettent ainsi de suivre l'état d'oxydation moyen du soufre au cours du cyclage et notamment des polysulfures^{1,2}.

De nombreuses études par XAS *in situ* sont déjà présentes dans la littérature notamment sur le système Li/S (*i.e.* en utilisant une électrode de soufre). Gorlin *et al.*³ étudient par exemple l'influence du solvant d'électrolyte sur le mécanisme de décharge d'une batterie Li/S. Ils montrent que la conversion des polysulfures en Li_2S est cinétiquement plus rapide, et donc que les performances sont améliorées, dans un électrolyte à base de solvants aux faibles propriétés de solvation des ions (faible nombre donneur, faible constante diélectrique), comme un mélange équimolaire de 1,3-dioxolane et de 1,2-diméthoxyéthane (DME). De manière plus quantitative, d'autres études XAS montrent que la concentration en polysulfures atteint son maximum au tout début du second plateau de décharge, juste avant la formation de Li_2S ^{1,2,4}. Au niveau de la charge, Cuisinier *et al.*¹ observent quant à eux que la concentration en polysulfures et en particulier celle en ions S_6^{2-} , croît puis décroît à partir de la formation du soufre lorsque la quasi-totalité de Li_2S est consommée. Dans une autre étude, Gorlin *et al.*⁵ utilisent une cellule

in situ permettant d'analyser les espèces présentes dans le séparateur et ainsi de suivre l'évolution des polysulfures dans un système $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$. Ils sont les premiers à rapporter l'absence de polysulfures lors de la première charge d'une électrode de Li_2S . Lors de la seconde charge en revanche, les auteurs observent la formation de polysulfures en solution, comme pour une batterie Li/S . L'absence de spectres de référence ne leur a cependant pas permis de réaliser une étude quantitative. Plus récemment et de manière quantitative, Vizintin *et al.* ont confirmé l'absence de polysulfures dans l'électrolyte lors de la première charge d'une électrode de Li_2S ⁶. Cette absence de polysulfures au cours de la 1^{ère} charge de Li_2S est également relevée par Zhang *et al.* qui proposent un processus de conversion directe de Li_2S en S_8 en voie solide, bien que le profil en potentiel soit thermodynamiquement favorable à la présence de polysulfures⁷. L'étude de Vizintin *et al.*, a été réalisée au moyen de la technique de diffusion inélastique et résonante des rayons X (RIXS pour « Resonant Inelastic X-ray Scattering ») qui permet d'améliorer considérablement la résolution des spectres et donc la détection des polysulfures par rapport aux spectres XAS classiques. C'est cette même technique qui a été utilisée pour notre étude, afin d'apporter des données précises sur l'évolution des polysulfures au cours de la première charge des électrodes de Li_2S , et de compléter l'étude DRX *operando*.

V.2. Description de la technique

La spectroscopie d'Absorption X (XAS) consiste à envoyer un faisceau X monochromatique d'énergie variable sur un échantillon pour exciter ses électrons de cœur. Cette technique repose sur l'effet photo-électrique⁸, c'est-à-dire l'absorption d'un photon X par un électron de cœur d'un atome. Le coefficient d'absorption μ d'un élément atomique est alors évalué en comparant l'intensité du faisceau incident à celle du faisceau transmis selon $I = I_0 e^{-\mu x}$, avec l'intensité du faisceau incident I_0 , l'épaisseur de l'échantillon x , l'intensité transmise I et μ . La spectroscopie XAS traite donc de la manière dont est absorbé un rayonnement X par un atome à des énergies correspondant à son niveau de liaison de cœur. Lorsque l'énergie du photon X est suffisante (*i.e.* supérieure à l'énergie d'ionisation du niveau de Fermi), l'électron excité est éjecté de sa couche électronique vers le *continuum* sous forme de photoélectron (Figure V-1 (a)). L'atome se trouve alors dans un état excité avec un niveau électronique de cœur comportant une lacune (aussi appelée trou de cœur, « core-hole » en anglais). La relaxation de l'atome pour atteindre l'équilibre se produit en quelques femtosecondes selon deux processus :

la fluorescence X et l'effet Auger (Figure V-1 (b)). Lors de la relaxation de l'atome par fluorescence X, un électron d'un niveau électronique supérieur va venir combler la lacune engendrée par l'absorption du photon X en émettant un rayonnement X caractéristique de l'atome en question. L'effet Auger se produit lorsque le trou de cœur est comblé par un électron d'un niveau supérieur avec émission d'un autre électron dans le *continuum*, appelé électron Auger, ou même parfois éjecté à l'extérieur de l'échantillon. La détection de ces deux effets permet de remonter au coefficient d'absorption.

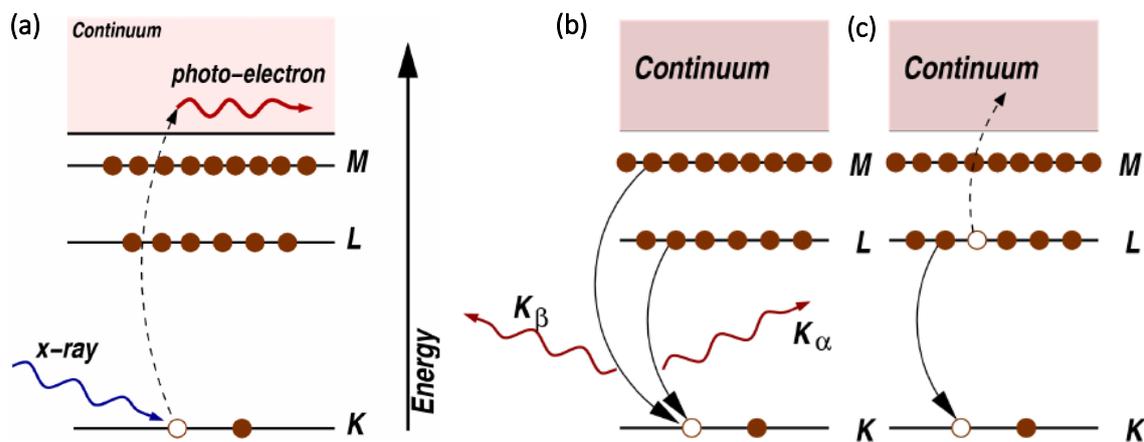


Figure V-1. Schéma représentant la création d'un photoélectron par effet photoélectrique (a). Schémas représentant la relaxation de l'état excité par fluorescence X (b) et par effet Auger (c) – L'énergie du rayonnement X émis correspond à la longueur K_{α} lorsque le photon est émis après une relaxation par transition d'un électron de la couche L vers la couche K qui est la transition étudiée ici. D'après *Newville, M. Fundamentals of XAFS. Consortium for advanced radiation sources (2004)*⁸.

Dans notre cas, l'énergie des rayons X étant balayée autour du seuil du soufre (autour de ~ 2472 eV), elle est supérieure à 2 keV et le phénomène de fluorescence est dominant tandis que l'émission Auger est négligeable⁸. De plus, à ces énergies, la pénétration des X dans la matière est faible, la mesure en transmission n'est alors pas possible et les spectres XANES sont plutôt enregistrés en mode fluorescence.

La Figure V-2 présente le spectre caractéristique obtenu par XAS où trois régions se distinguent :

- Avant E_0 , l'énergie du faisceau incident est trop faible pour donner lieu à une quelconque transition, aucun signal n'est détecté.

- Au front d'absorption, lorsque $E = E_0$, le coefficient d'absorption augmente rapidement, l'énergie incidente étant égale à l'énergie de transition d'un électron de cœur (E_0) vers le *continuum*. Cette zone est appelée zone de Spectroscopie de Structure près du front d'Absorption des rayons X (XANES, « X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy ») et renseigne sur la coordination de l'élément, les orbitales moléculaires ou encore la structure électronique de bandes à l'échelle locale. On parle d'absorption au seuil K d'un élément lorsque le faisceau incident vient exciter un électron de sa couche K.
- Après le front d'absorption, lorsque $E > E_0$, le coefficient d'absorption décroît avec quelques oscillations dues aux interférences destructives ou constructives produites par la diffusion élastique du photoélectron émis en fluorescence. Cette zone est appelée zone « Extended X-ray Absorption Fine Structure » (EXAFS) et renseigne sur l'environnement traversé par le photoélectron (nombre de voisins, longueurs et angles des liaisons atomiques).

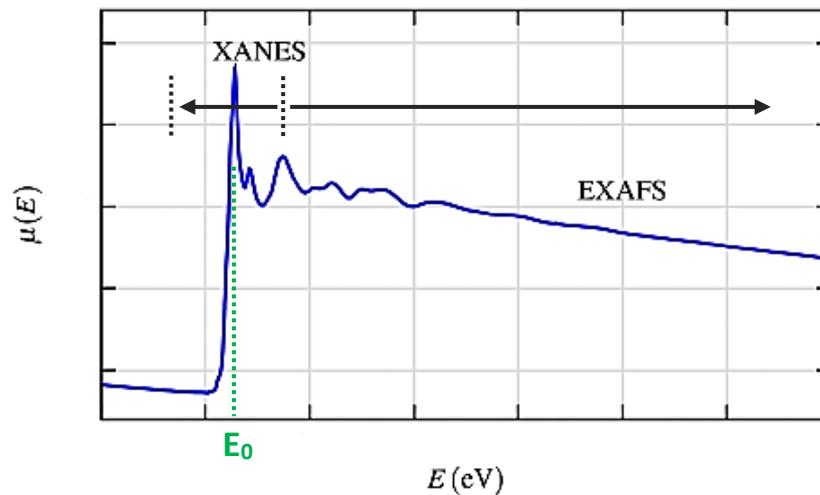


Figure V-2. Spectre caractéristique obtenu par XAS présentant l'évolution du coefficient d'absorption $\mu(E)$ en fonction de l'énergie incidente⁸. E_0 est l'énergie au seuil d'absorption de l'élément considéré, *i.e.* l'énergie de transition d'un électron de cœur vers le *continuum*.

Cette technique de spectroscopie se prête facilement à des analyses *in situ* mais pose problème pour l'analyse du soufre. En effet, une forte auto-absorption des photoélectrons par le soufre, se produit pour des échantillons dont la concentration en soufre dépasse 30 mmol.L^{-1} ce qui entraîne une déformation non négligeable des spectres XANES^{1,4,5}. De plus, aucune correction de l'auto-absorption des spectres XANES ne peut être appliquée dans le cas de l'étude des

batteries Li/S, puisque cela nécessiterait de connaître la nature exacte, ainsi que la concentration, des espèces formées au cours du cyclage, ce qui n'est pas le cas⁴. Une des solutions pour s'affranchir de cette auto-absorption consiste à diluer le soufre dans l'échantillon, dans du carbone par exemple.

Un autre problème est le manque de références représentatives des espèces formées dans la batterie au cours du cyclage, en particulier des polysulfures, ce qui ne permet pas de les distinguer entre eux⁴. Ces différents problèmes sont responsables du fait que seules des approches qualitatives ont pu être réalisées sur les batteries Li/S *via* la technique « classique » de spectroscopie XAS^{3,5}. Comme cela a été discuté au paragraphe précédent, Cuisinier *et al.* ont été les premiers à envisager une approche quantitative par spectroscopie XAS enregistrée au seuil K du soufre. L'auto-absorption liée au soufre est minimisée en confinant le soufre dans des nanosphères de carbone et les spectres XANES sont décrits par LCF (Linear Combinaison Fit)¹. Le meilleur ajustement (*i.e.* celui étant le plus en accord avec l'électrochimie) a ensuite été construit à partir d'une combinaison linéaire des signaux de quatre espèces seulement { α -S₈, S₆²⁻, S₄²⁻ et S²⁻}. Cependant, dans cette étude, le chargement en soufre dans l'électrode reste faible (~54 %m). C'est pourquoi il est nécessaire de s'orienter vers des méthodes de détection mieux résolues qui permettraient éventuellement de mieux distinguer les populations de polysulfures dans des cellules ayant des grammages en soufre plus représentatifs.

Dans cette optique, Kavčič *et al.*⁴ ont réalisé une étude quantitative de la réaction de décharge d'une batterie Li/S par RIXS (Resonant Inelastic X-ray Scattering). Vizintin *et al.*⁶ ont suivi, avec la même technique, la réaction de charge d'une cellule Li₂S/Li. Cette technique, dite en « photon-in/photon-out », permet de combiner les informations données par l'absorption du photon incident (informations sur les états électroniques non occupés) et l'émission du photon après relaxation (informations sur les états électroniques occupés). Les mesures RIXS sont pratiquées en mode « résonance » ce qui signifie que l'énergie du photon incident est fixée au seuil d'absorption de l'élément considéré (cas du soufre ici). Elle donne ainsi accès aux structures électroniques de matériaux complexes avec une meilleure sensibilité et une meilleure résolution que la technique de XAS standard^{9,10}. Cette technique permet de construire des cartes RIXS en superposant les spectres obtenus, en fixant successivement l'énergie incidente de part et d'autre du seuil d'absorption d'un élément et en scannant l'énergie émise autour de la ligne de fluorescence. Un exemple de carte RIXS est présenté en Figure V-3 (a). Ces cartes permettent par exemple de sélectionner l'énergie d'excitation optimale pour améliorer la sensibilité des spectres vis-à-vis de la signature des polysulfures. Plusieurs coupes peuvent être

réalisées dans cette carte, mais la plus classique reste la coupe horizontale, le long d'une énergie émise présentant les maximums d'intensité (cette zone est délimitée par les lignes blanches sur la Figure V-3 (a)) à partir de laquelle un spectre appelé HERDF XAS est extrait (« High Energy Resolution Fluorescence Detected XAS »). La coupe verticale permet de remonter aux spectres RXES (« Resonant X-ray Emission Spectroscopy ») pour lesquels l'énergie incidente est fixée à l'excitation de l'espèce traquée et où l'intensité du photoélectron est mesurée en fonction de l'énergie de l'émission. C'est la superposition de ces spectres RXES (aussi appelés parfois spectres RIXS dans la littérature) qui permet la construction des cartes RIXS (Figure V-3 (a)).

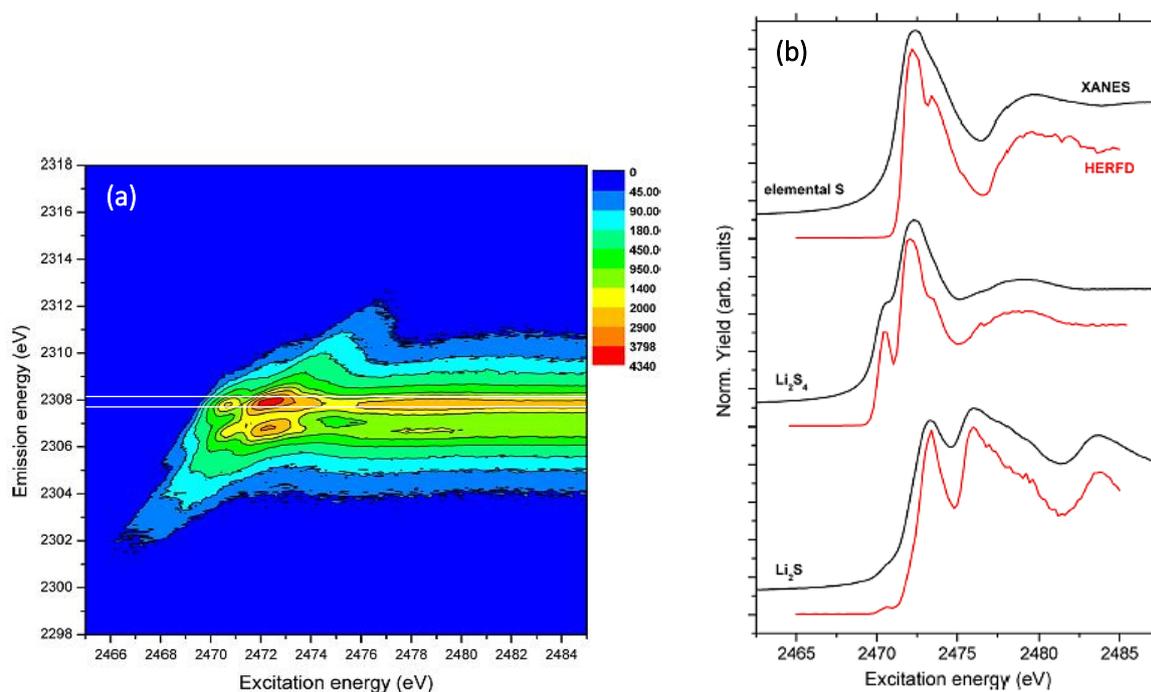


Figure V-3. Carte RIXS d'un mélange 75 : 25 de Li_2S_4 en phase solide et de nitrure de bore. Li_2S_4 est préalablement préparé par réaction chimique entre le soufre et le lithium métallique dans du THF.

L'axe des abscisses représente l'énergie d'excitation balayée autour de l'énergie d'absorption du niveau K du soufre tandis que l'axe des ordonnées représente l'énergie d'émission autour de la ligne d'émission $K\alpha$ (a). Comparaison des spectres XANES classiques et HERFD obtenus par extraction d'un spectre selon une coupe horizontale de la carte RIXS (lignes blanches) pour trois standards : le soufre élémentaire, Li_2S_4 et Li_2S (b) d'après les travaux de Kavčič *et al.*⁴.

Les spectres HERDF XAS représentent l'intensité de l'énergie d'émission en fonction de l'énergie d'excitation, est similaire à un spectre XAS classique, mais est nettement mieux résolu (Figure V-3 (b)). En effet, l'élargissement des raies, et donc la résolution des spectres, est en général déterminé par la durée de vie des états initiaux et finaux. En XAS classique cette

résolution est limitée par la courte durée de vie du trou de cœur de l'état intermédiaire. Or la mesure en RIXS n'analyse pas ce trou de cœur de haute énergie mais l'état final de durée de vie beaucoup plus longue. Les pics obtenus sur les spectres sont ainsi beaucoup plus fins ce qui permet notamment de mieux distinguer le pré-seuil du pic du soufre, signature des polysulfures à environ 2469 eV, du pic majoritaire apparaissant 2 eV plus haut en énergie.

Cette meilleure résolution obtenue en RIXS/HERDF permet de discriminer beaucoup plus facilement les différents équivalents de polysulfures pour une énergie d'excitation réglée à la valeur de l'énergie du pré-seuil, signature des polysulfures. Ce réglage de l'énergie incidente a également pour effet de réduire considérablement le signal des sulfonimides dû au sel LiTFSI, qui sont excités à plus haute énergie et d'éviter l'auto-absorption du soufre. L'énergie incidente étant fixée et le détecteur étant réglé en mode dispersif, aucun balayage en énergie n'est nécessaire avec cette technique ce qui permet une acquisition très rapide des données.

Cette technique a cependant été peu utilisée dans le domaine des rayons-X mous (2-5 keV) où se trouve l'énergie de la couche K du soufre en raison du manque de spectromètres haute résolution adaptés à ce domaine des X^{4,11}. Mais récemment, Kavčič *et al.*¹¹ ont réussi à mettre au point un spectromètre haute-résolution adapté au domaine des RX mous qui a par la suite été utilisé plusieurs fois au seuil K d'absorption du soufre. Ils montrent ainsi que les spectres RXES, enregistrés en fixant l'énergie d'excitation à celle des polysulfures, d'une batterie Li/S peuvent être bien décrits par une combinaison linéaire des spectres de composés références. Leurs résultats confirment les résultats de la littérature à savoir une conversion rapide du soufre en polysulfures liquides jusqu'au début du second plateau de potentiel suivi de la consommation des polysulfures et apparition du Li₂S⁴. En collaboration avec la même équipe et donc avec le même dispositif expérimental, Vizintin *et al.*⁶ étudient le système Li₂S/Li et notent après Gorlin *et al.*⁵, l'absence de polysulfures dans l'électrolyte au cours de la première charge. Ils avancent alors la possibilité au cours de la première charge d'une conversion directe en voie solide de Li₂S vers le soufre.

Afin de disposer de moyens techniques de pointe pour la détection des polysulfures, une collaboration avec l'équipe de Matjaz Kavčič de l'institut Jožef Stefan à Ljubljana en Slovénie a permis de réaliser une étude par RIXS/HERDF *operando* sur des électrodes à base des matériaux étudiés dans ces travaux de thèse, à l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) à Grenoble. La description de cette expérience est détaillée dans le paragraphe suivant.

V.3. Description de l'expérience

V.3.1. Caractéristiques de la ligne

L'analyse par RIXS/HERDF *operando* a été réalisée à l'ESRF de Grenoble sur la ligne ID26. Cette ligne est équipée d'un monochromateur en double cristal de Si(111) refroidi par cryogénie permettant d'obtenir une résolution du faisceau incident de 0,36 eV au seuil de la couche K du soufre. Les harmoniques supérieures sont supprimées par deux miroirs en silicium fonctionnant en réflexion totale. Pour limiter la détérioration de l'échantillon, le faisceau a dû être focalisé avec une intensité mesurée à environ $5 \cdot 10^6$ photons/s grâce à une photodiode IF3 possédant une taille d'environ $100 \mu\text{m} \times 200\text{-}300 \mu\text{m}$.

Les spectres RIXS en émission haute résolution dans le domaine des RX mous sont enregistrés au moyen d'un spectromètre cristal de type Johansson placé sous vide secondaire (10^{-6} bar atteints grâce à une turbo pompe) mis au point par Kavčič *et al.*¹¹. Comme mentionné précédemment, le spectromètre fonctionne en mode dispersif et utilise une géométrie en cercle de type off-Rowland où l'échantillon est placé à l'intérieur du cercle Rowland vers le cristal analyseur. Les photons sont collectés par une caméra CCD de résolution 770×1152 pixels de taille de $22,5 \times 22,5 \mu\text{m}^2$. Cette caméra est refroidie thermoélectriquement à -40°C et réglée sur la ligne de fluorescence K_α du soufre à $2307,89 \text{ eV}$ ¹². De plus, une photodiode silicium est installée dans la chambre du spectromètre afin d'enregistrer des spectres XANES pour contrôler une éventuelle détérioration de l'échantillon due à la densité élevée de photons du faisceau incident (qui est le principal défaut de cette technique).

Deux types d'expérience ont été menées : la première est l'acquisition des spectres RXES des standards de polysulfures utilisés comme références et la seconde la mesure *operando* des batteries à base de Li_2S .

V.3.2. Détails expérimentaux de l'étude des standards

Les cartes complètes RIXS ont été enregistrées pour un lot de standards de référence afin d'avoir la signature des espèces potentiellement formées dans la batterie au cours du cyclage. Les spectres RXES constitutifs des cartes ont été enregistrés pour des catholytes d'équivalent Li_2S_x ($x = 2, 3, \dots, 8$) à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans TEGDME/DIOX 1/1 en volume ainsi que pour les poudres de S_8 , Li_2S nanométrique « réduction » et Li_2S micrométrique commercial diluées à 10 %m dans du carbone Super C65® pour permettre l'acquisition du spectre XANES de contrôle sans auto-absorption. Les solutions d'équivalents de polysulfures sont préparées en boîte à gants par mélange du soufre anhydre avec de la poudre de lithium dans un mélange équivolumique de TEGDME/DIOX et selon la stœchiométrie souhaitée. Ces solutions sont ensuite laissées sous agitation plusieurs semaines afin d'atteindre l'équilibre thermodynamique. Enfin, les différents échantillons sont conditionnés sous atmosphère contrôlée dans des piles bouton de format CR2032 dont le capot supérieur a été percé puis étanchéifié d'une pastille de film Kapton® de $7 \mu\text{m}$ d'épaisseur afin de permettre l'entrée du faisceau X et la collecte du photoélectron de fluorescence. Les piles bouton sont ensuite installées sur un passeur d'échantillons (Figure V-4) et placées sous vide secondaire dans la chambre du spectromètre.



Figure V-4. Photographie de la platine, support des échantillons de standards.

Les cartes RIXS (Figure V-3 (a)) sont construites à partir de l'acquisition de 100 spectres d'émission RXES de transition K-L du soufre entre 2465 eV et 2485 eV (autour de l'énergie

d'excitation de la couche K du soufre) par pas de 0,2 eV. La durée de l'acquisition d'un spectre RXES est d'environ 5 secondes. L'obtention de ces cartes permet ensuite de sélectionner deux énergies d'excitation afin de se focaliser sur la signature des polysulfures et de Li₂S au cours des mesures *operando*. Une coupe le long de l'axe horizontal permet d'extraire un spectre HERDF pour chacun des standards comme présenté en Figure V-3 (b).

V.3.3. Description de l'expérience *operando*

Chacune des électrodes étudiées ici est formulée de la manière classique avec 70/20/10 %m en Li₂S nanométrique ou micrométrique/SuperC65®/PEO et a été cyclée à un régime de C/20 jusqu'à 3,6 V vs Li⁺/Li lors de la première charge dans un électrolyte à 1 mol.L⁻¹ en LiTFSI et 0,1 mol.L⁻¹ en LiNO₃ dans TEGDME/DIOX 1/1 en volume.

La cellule *in situ* se rapproche de celle utilisée lors des mesures par DRX *operando* puisqu'il s'agit d'une pile bouton CR2032 dont seul le capot supérieur a été percé puis recouvert de l'intérieur d'un film Kapton® de 7 µm d'épaisseur. L'assemblage du cœur électrochimique est le même que celui présenté aux chapitres III et IV et est présenté avec le design de la cellule en Figure V-5 (a). La pénétration du faisceau au sein de la cellule est fortement dépendante de la nature des matériaux traversés par le faisceau X, et est estimée à quelques dizaines de micromètres. En négligeant l'absorption par le film Kapton® et en considérant l'épaisseur du collecteur de courant (~270 µm d'épaisseur) et sa porosité élevée, le faisceau sonde donc exclusivement l'électrode positive (Figure V-5 (b)).

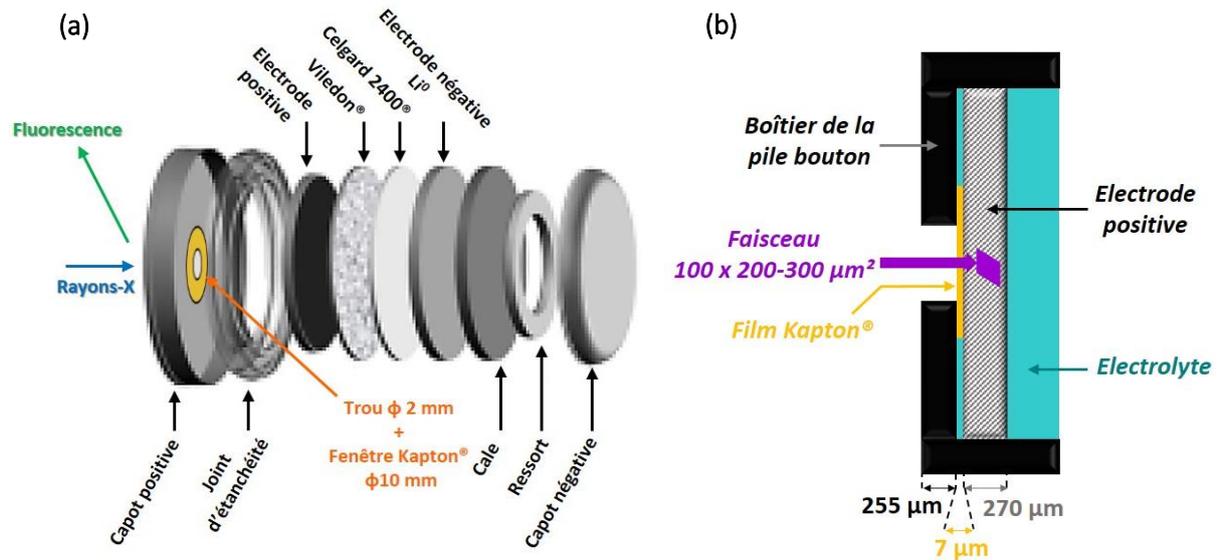


Figure V-5. Schéma de la pile bouton CR2032 modifiée pour l'analyse RIXS au synchrotron ESRF (a). Zoom sur la fenêtre d'analyse de la cellule pile bouton (b).

Afin de détecter une éventuelle détérioration de l'échantillon due au faisceau incident, un spectre XANES est enregistré par la photodiode silicium avant et après l'acquisition d'un spectre RXES. La durée de chaque spectre XANES étant de 5 secondes, la durée totale de la mesure est d'environ 15 secondes ce qui est très rapide devant le régime de cyclage (C/20). Au cours du cyclage, un spectre RXES a été enregistré toutes les 35 minutes environ pour l'analyse de Li_2S nanométrique et toutes les 15 minutes en début de charge pour l'étude du Li_2S micrométrique, afin d'affiner la détection des polysulfures. L'intervalle entre deux spectres est ensuite ramené à un spectre toutes les 35 minutes afin de palier une dégradation éventuelle du système lors d'une exposition prolongée sous faisceau.

V.4. Etude des matériaux de référence

V.4.1. Mesure des autres composés sulfurés de référence : Electrolyte, S_8 , Li_2S micrométrique et nanométrique

Les spectres XANES des différents composés de référence utilisés dans la batterie, à savoir Li_2S micrométrique et nanométrique, le soufre élémentaire, tous dilués à 10 %m dans du carbone, et l'électrolyte sont présentés en Figure V-6 (a). Comme cela est attendu, les spectres des deux types de Li_2S sont similaires. En configuration classique XAS, le signal de l'électrolyte est très intense et domine les autres spectres notamment à cause de la présence du sel LiTFSI qui contient du soufre. Cependant en se plaçant à une énergie d'excitation plus spécifique des polysulfures (2469,2 eV) pour l'enregistrement des spectres RXES, le signal de l'électrolyte devient très faible devant ceux du S_8 ou du Li_2S , ce qui améliore la sensibilité de l'analyse (Figure V-6 (b)). Ces données permettent de sélectionner deux énergies d'excitation optimales qui seront utilisées au cours de l'analyse *operando* de la batterie pour suivre la consommation/formation des différentes espèces : la première à 2469,2 eV permet d'exalter la réponse des polysulfures et la seconde à 2471,2 eV exalte la signature du Li_2S .

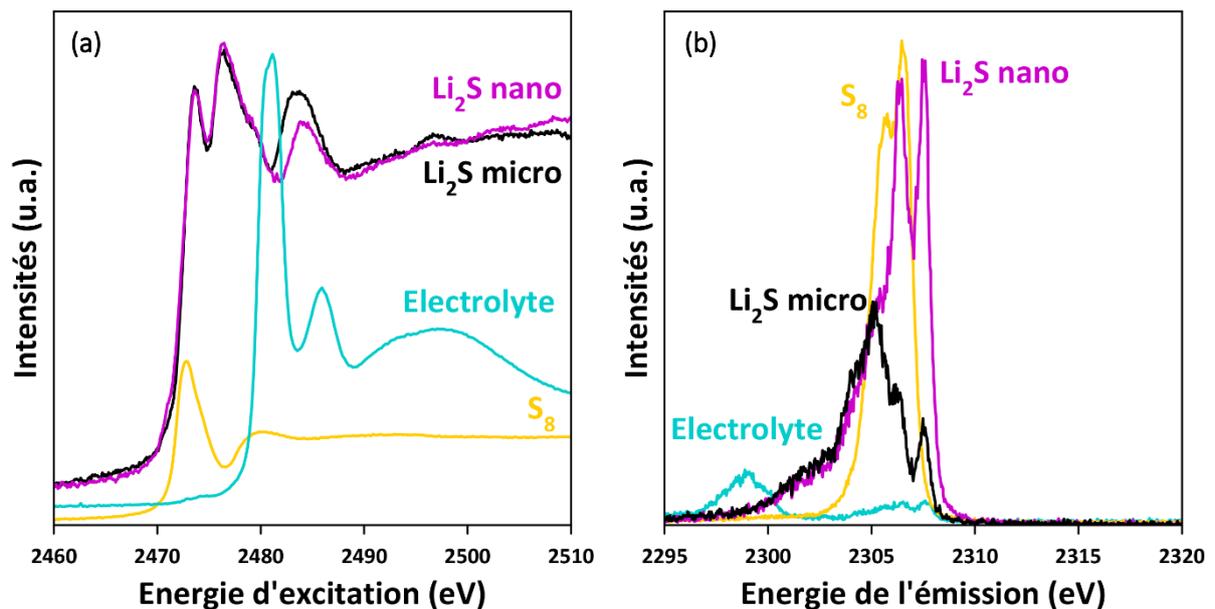


Figure V-6. Spectres XANES des différentes espèces de référence présentes dans la batterie. Les poudres de Li_2S et S_8 sont diluées à 10 %m dans du carbone (a). Spectres RXES enregistrés avec une énergie d'excitation correspondant au pré-pic des polysulfures des mêmes composés (b).

Par ailleurs, alors que les spectres XANES des deux types de Li_2S sont quasiment superposables (Figure V-6 (a)), les spectres RXES permettent de distinguer clairement les deux matériaux (Figure V-6 (b)). La signature en émission du Li_2S nanométrique se rapproche d'avantage de celle observée par Kavčič *et al.*⁴, les différences pouvant résulter d'une éventuelle oxydation

de surface de l'échantillon de Li_2S micrométrique (comme déjà évoqué au chapitre II grâce à l'analyse XPS des matériaux). D'après les résultats exposés ici, il n'est pas possible de connaître exactement l'origine de la différence entre les signaux du Li_2S micrométrique et nanométrique. Cela demanderait donc d'approfondir la question en réitérant la mesure avec un Li_2S nanométrique d'un autre lot de synthèse par exemple.

Dans un second temps, les spectres RXES du S_8 et du Li_2S (et dans une moindre mesure celui de l'électrolyte) présentés en Figure V-6 (b), seront utilisés en tant que spectres références et intégrés dans l'analyse LCF pour suivre respectivement leur formation et leur consommation *in situ* au cours de la charge d'une électrode à base de Li_2S .

Après l'analyse des composés solides de référence, la signature RIXS des standards Li_2S_x a été analysée et est présentée au paragraphe suivant.

V.4.2. Etude des standards polysulfures (Li_2S_x)

Habituellement, l'interprétation des données XAS s'effectue par la technique dite de « fingerprint » basée sur la comparaison entre des données obtenues expérimentalement et des données de références connues¹³. Cependant, comme cela a été discuté plus haut, le manque de spectres XANES de références pour les composés purs, et notamment pour les polysulfures, rend l'identification des espèces présentes au cours du cyclage d'une batterie Li/S quasiment impossible. Cela est la principale raison du faible nombre d'études XAS quantitatives dans la littérature⁴. En effet, les polysulfures étant des espèces solubles, ils sont soumis à différents équilibres de dismutation/antidismutation qui font que les solutions obtenues ne sont que des mélanges de plusieurs espèces de stœchiométrie équivalente à Li_2S_x et non de réels standards^{14,15}. Il est ainsi impossible d'isoler une phase pure Li_2S_x et d'en obtenir un spectre référence. D'ailleurs, expérimentalement, Kavčič *et al.* n'observent pas de différences notables entre les différents spectres RXES des solutions d'équivalents polysulfures, ni au niveau de l'intensité du pré-pic, ni au niveau de la position, et attribuent cela au fait que les solutions sont en réalité des mélanges de polysulfures⁴.

A l'aide du même dispositif expérimental que Kavčič *et al.*, les mesures réalisées lors de notre étude à l'ESRF ont permis d'obtenir des cartes RIXS de catholytes préparées selon la méthode décrite au paragraphe V.3.2. (Figure V-7 (a)) et d'en extraire des spectres HERDF bien plus

sensibles à la signature des polysulfures qu'un spectre XAS classique (Figure V-7 (b)). De la même manière que pour Li_2S (paragraphe précédent), les cartes RIXS obtenues pour nos composés standards Li_2S_x ont permis de sélectionner l'énergie d'excitation à 2469,2 eV qui sera utilisée pour l'analyse *operando* des batteries afin de maximiser la sensibilité de la détection des Li_2S_x au cours du cyclage.

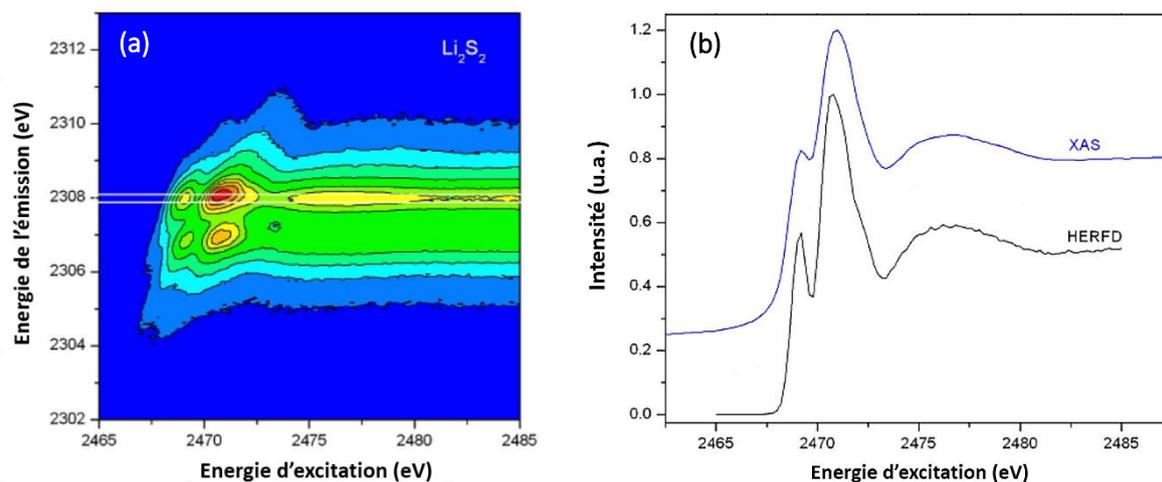


Figure V-7. Carte RIXS d'un catholyte équivalent à Li_2S_2 à 10^{-1} mol.L⁻¹ dans TEGDME/DIOX 1/1 en volume. L'axe vertical correspond à l'énergie émise scannée autour de la transition K-L (K_α) et l'axe horizontal correspond à l'énergie incidente balayée autour du seuil d'absorption de la couche K du soufre (a). Comparaison des spectres obtenus par mesures XAS classique (en bleu) et par RIXS/HERDF (en noir) (b).

L'amélioration de la sensibilité vis-à-vis de la signature des polysulfures sur les spectres HERDF permet de discriminer chaque équivalent de polysulfures comme cela est présenté en Figure V-8. Chaque spectre affiche une allure caractéristique de la signature des polysulfures avec deux pics principaux à environ 2469 eV et 2471 eV^{1,2,4,5,13}. Une augmentation de l'intensité du premier pic (pré-pic) est observée lorsque la longueur de la chaîne soufrée diminue (Figure V-8).

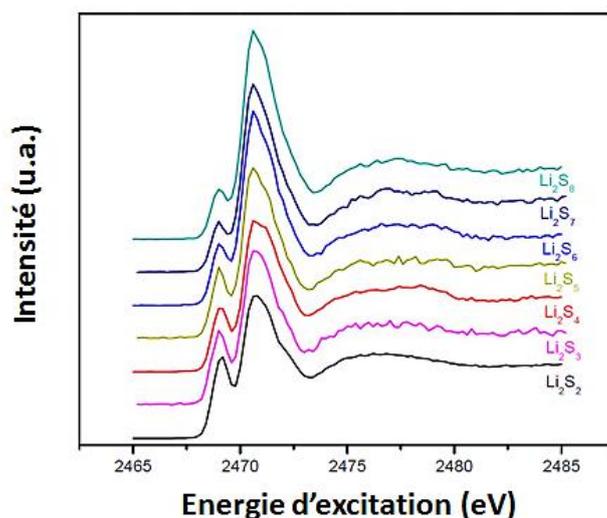


Figure V-8. Spectres HERDF obtenus pour les différents équivalents de polysulfures Li_2S_x ($x = 2, 3, \dots, 8$) dissous à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ dans TEGDME/DIOX 1/1 v : v.

En effet, comme décrit précédemment, en spectroscopie XAS, les polysulfures donnent lieu à un pré-pic situé juste avant le seuil d'absorption du soufre, à une énergie d'excitation d'environ 2469 eV. Initialement attribué à la présence de radicaux (type $\text{S}_3^{\cdot-}$)^{16,17}, Pascal *et al.* ont démontré à partir de calculs par Density Functional Theory (DFT) que ce pré-pic est plutôt la signature des atomes de soufre terminaux de la chaîne des polysulfures, c'est-à-dire les atomes de soufre associés d'une part à un atome de lithium, et d'autre part à un atome de soufre par opposition aux atomes de soufre internes (liés uniquement à des atomes de soufre)¹³ (Figure V-10 (a)). De plus, les travaux pionniers de Kosugi *et al.*¹⁸ ont montré grâce à une méthode de calcul *ab initio* et des mesures XAS en fonction de la température, que le spectre XAS d'une molécule isolée de S_2 présente deux pics : un premier pic à environ 2469 eV lié à une transition $1s \rightarrow \pi^*$ et un second, plus haut en énergie de 2,5 eV, qui correspond à une transition $1s \rightarrow \sigma^*$. Cette dernière transition se retrouve dans le spectre de la molécule de S_8 et correspond au pic principal observé au seuil d'absorption du soufre à environ 2472 eV, qui peut donc être attribué aux atomes de soufre internes puisque la molécule de S_8 ne comprend que des atomes internes. Cependant, la transition $1s \rightarrow \pi^*$ ne peut pas être responsable du pré-pic pour des dianions (polysulfures) contrairement à ce qui a été proposé pour la molécule de S_2 , puisque les orbitales π^* des dianions sont remplies (Figure V-9), elles sont donc inaccessibles aux électrons excités en XAS.

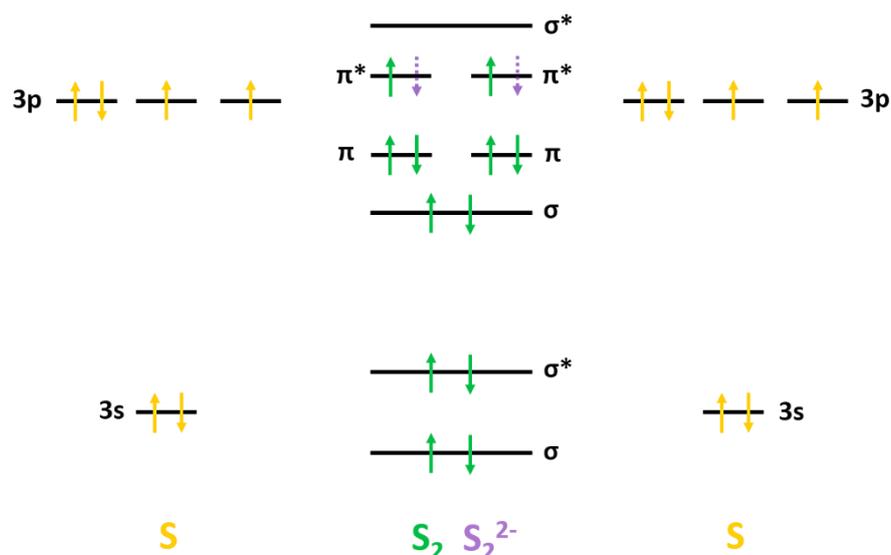


Figure V-9. Diagramme énergétique qualitatif des orbitales moléculaires de S₂ et de S₂²⁻ (avec deux électrons supplémentaires indiqués en violet) issu du remplissage des orbitales atomiques de valence du soufre de configuration électronique **1s²2s²2p⁶3s²3p⁴** (en noir gras : électrons de cœur, en orange gras : électrons de valence).

La première transition accessible à ces électrons est donc uniquement une transition vers les orbitales σ^* (Figure V-9) qui ne peut être distinguée de la transition $1s \rightarrow \sigma^*$ pour les atomes internes que par une différence de densité électronique entre les atomes. Or la densité électronique de valence localisée sur les atomes terminaux est plus importante que celle globalement neutre des atomes internes, un pré-pic correspondant à une transition $1s \rightarrow \sigma^*$ sera donc observé à plus basse énergie (densité électronique plus élevée donc phénomène d'écrantage électronique plus élevé et donc plus basse énergie¹⁹) traduisant la signature des atomes terminaux de soufre dans la molécule Li₂S_x. Ainsi en théorie, plus la chaîne soufrée de Li₂S_x est grande (augmentation du nombre de S internes), plus l'intensité du pré-pic est faible. Cette tendance se retrouve au niveau des spectres HERDF obtenus (Figure V-8). Ces résultats confirment en partie les spectres simulés par DFT par Pascal *et al.*¹⁹ sur l'évolution de l'intensité du pré-pic attribué aux polysulfures (Figure V-10 (b)) et permet d'envisager d'utiliser ce type de spectre dans l'analyse LCF *operando* pour isoler les espèces formées dans la batterie au cours du cyclage et ainsi accéder à des mesures quantitatives.

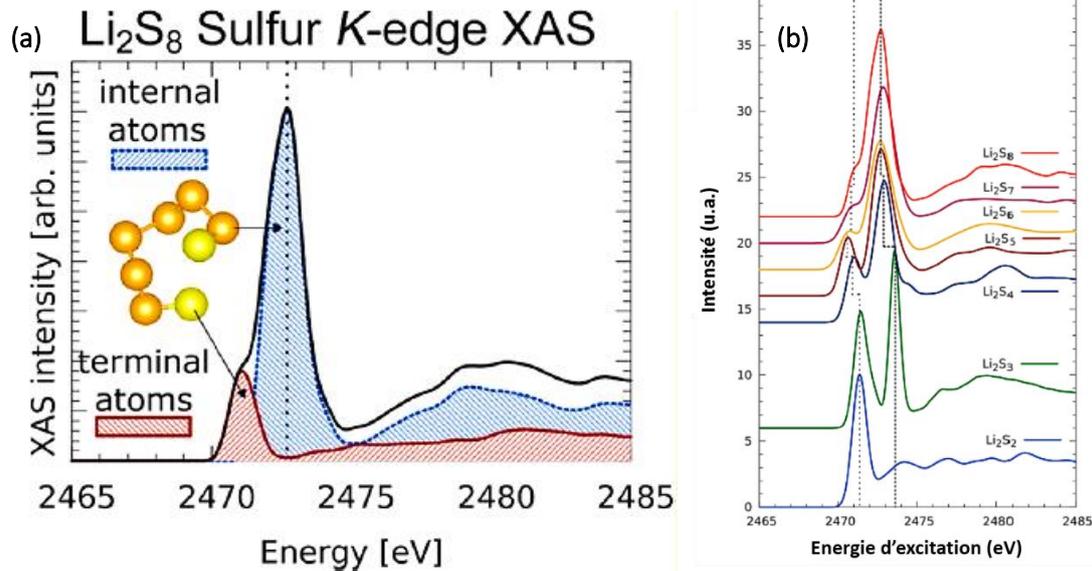


Figure V-10. Simulation par dynamique moléculaire d'un spectre XAS au seuil d'absorption du soufre de l'équivalent Li_2S_8 dissous dans TEGDME (1 molécule de Li_2S_8 pour 10 de TEGDME) à 298 K et obtenu par calcul XCH-DFT (Density Functional Theory au sein de l'électron excité et du trou de cœur) (a). Superposition des spectres XAS obtenus par DFT des espèces Li_2S_x , $2 \leq x \leq 8$, x entier, dans TEGDME (1 molécule de Li_2S_x pour 10 molécules de TEGDME soit $\sim 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) (b) selon les travaux de Pascal *et al.*¹³

Contrairement aux calculs (Figure V-10 (b)), aucune variation de la position des pics n'est observée expérimentalement (Figure V-8), probablement pour les raisons proposées par Kavčič *et al.*, à savoir que les solutions sont composées d'un mélange de différents polysulfures. En effet, en moyenne le nombre d'atomes terminaux augmente (en passant de Li_2S_8 à Li_2S_2) et cela joue sur l'intensité du pré-pic, mais la présence de différents polysulfures en équilibre dans le catholyte induit une hétérogénéité de la répartition des charges et de la longueur moyenne des liaisons et empêche d'obtenir une variation de la position des pics pour les différents polysulfures analysés expérimentalement. En effet, les calculs de Pascal *et al.* montrent que les pics XAS se décalent vers les énergies plus basses lorsque la longueur de la chaîne soufrée augmente. Cela est contradictoire avec l'augmentation de l'énergie de liaison des électrons de cœur due à la diminution de la densité électronique de valence des atomes de soufre lorsque la longueur de chaîne augmente (qui devrait entraîner un décalage vers les plus hautes énergies). Mais cela est sans prendre en compte l'influence de l'augmentation de la longueur moyenne de la liaison S – S lorsque la chaîne soufrée augmente, ce qui réduit la séparation entre les orbitales moléculaires liantes et antiliantes de valence (les orbitales atomiques se chevauchent moins) et affaiblit l'énergie de liaison, d'où un décalage des pics vers les basses énergies.

La méthode pour discriminer les polysulfures du point de vue du nombre d'atomes terminaux et donc de leur stœchiométrie, consiste alors à tracer l'évolution du rapport de l'intensité du pic principal par rapport à celle du pré-pic comme cela est présenté en Figure V-11 (a). L'évolution de ce rapport d'intensité en fonction de la longueur des chaînes de polysulfures suit deux régimes linéaires distincts avec une transition pour $x = 4$ (Figure V-11 (a)). Une évolution similaire est observée sur les données calculées en DFT (Figure V-11 (b)) mais avec des pentes et une ordonnée à l'origine différentes, ce qui est là encore probablement le résultat du mélange de plusieurs espèces en équilibre au sein du catholyte. La même rupture de pente est observée à partir de $x = 4$ (avec des valeurs pour $x = 4$ et $x = 5$ quasiment égales) ce que Yamin *et al.*²⁰ attribuent à la transition entre les polysulfures solubles et insolubles.

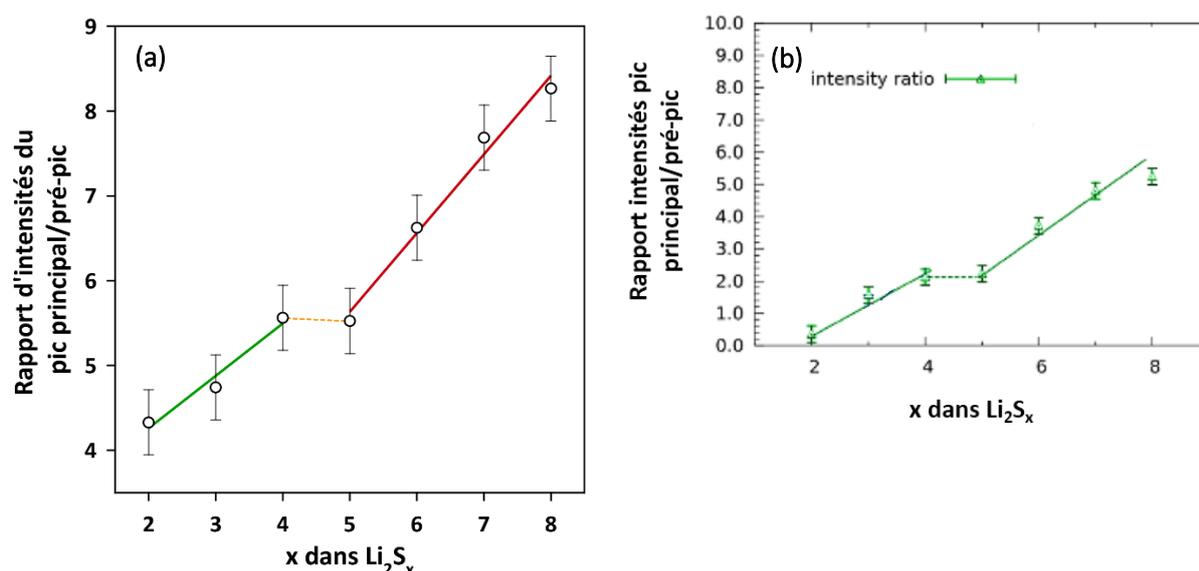


Figure V-11. Evolution du rapport des intensités du pic principal/pré-pic en fonction de la longueur de la chaîne soufrée de Li_2S_x . Données issues des spectres HERDF présentés dans ce manuscrit (a) et des travaux par DFT de Pascal *et al.*¹³ (b). Les droites représentent les régressions linéaires des séries de points.

Malheureusement, il a été difficile d'intégrer directement ces données (HERDF et même RXES) dans l'analyse LCF de la batterie en cours de cyclage. En effet, les spectres des références étant des spectres d'équivalent Li_2S_x et le cœur électrochimique au cours du cyclage est constitué d'une suite d'équivalents de polysulfures dont la composition moyenne est inconnue à un instant donné mélangés aux espèces solides, les combinaisons linéaires pouvant expliquer le spectre de la batterie sont multiples et aucune ne peut être privilégiée. Nous avons donc préféré nous orienter ici vers une approche quantitative sans distinction de la longueur de

chaîne des polysulfures. Les différents spectres RXES mesurés pour les polysulfures références (Figure V-12) ont donc été normalisés par rapport au maximum d'intensité et moyennés afin d'obtenir un spectre « modèle » type Li_2S_x qui a été ensuite intégré dans l'analyse LCF de l'étude *operando*.

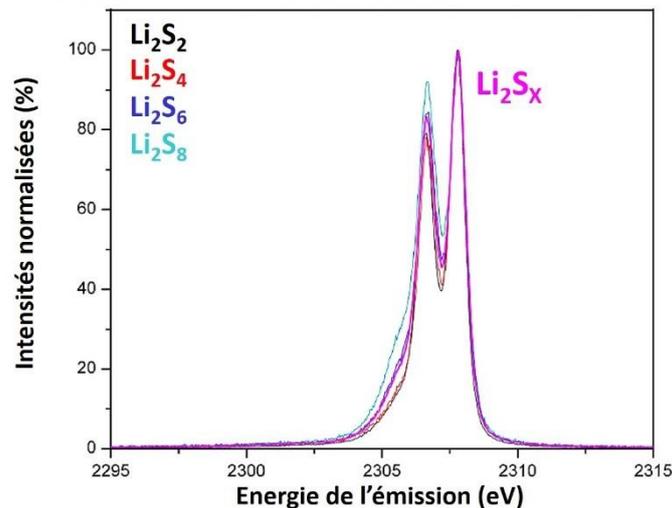


Figure V-12. Spectres RXES des standards polysulfures de référence normalisés par rapport au maximum d'intensité et moyennés afin d'obtenir un spectre « modèle » type Li_2S_x (en rose).

Cependant, à environ la moitié de la charge du Li_2S nanométrique, lorsque la concentration en polysulfures dans l'électrolyte est maximale (Figure V-15), le signal est quasiment entièrement composé de la seule contribution des polysulfures (celle du S_8 , électrolyte et Li_2S étant négligeables à cet état de charge). Il a ainsi été possible d'obtenir un signal des polysulfures dans la batterie, mais seulement à ce niveau de charge, et de le comparer aux spectres référence. Le résultat montre que les polysulfures majoritaires à cet état de charge sont de type Li_2S_2 , ce qui confirme les calculs obtenus grâce aux résultats DRX présentés au chapitre IV et notamment l'oxydation de Li_2S en Li_2S_2 au cours du premier régime de charge de Li_2S nanométrique (Voir Annexe n°3).

V.5. Analyse par RIXS *operando* d'électrodes à base de Li_2S micrométrique et nanométrique

V.5.1. Analyse par RIXS *operando* de l'électrode de Li_2S nanométrique

Comme présenté au paragraphe V.3.3, une mesure par RIXS *operando* a pu être réalisée au cours du cyclage d'électrodes à base de Li_2S . La section ci-après détaille les résultats concernant le matériau actif d'une électrode de type Li_2S nanométrique « réduction » (*cf* chapitre II) pour lequel la Figure V-14 rassemble la courbe de la première charge à C/20 avec une sélection de spectres RXES mesurés au cours de celle-ci et enregistrés avec une énergie fixée sur celle du pré-pic des polysulfures à 2469,2 eV (comme défini en V.4.1).

Une combinaison linéaire (analyse LCF) des spectres de référence présentés précédemment est utilisée afin de déconvoluer les données expérimentales et suivre la quantité relative des différentes espèces. Cependant, il apparaît que le spectre RXES du Li_2S nanométrique et celui de l'état initial de l'électrode (non chargée) sont légèrement différents (Figure V-13). Cela suffit cependant à rendre difficile l'analyse LCF. De ce fait, le spectre de l'état initial de la batterie sera utilisé comme référence de la phase « pure » de Li_2S .

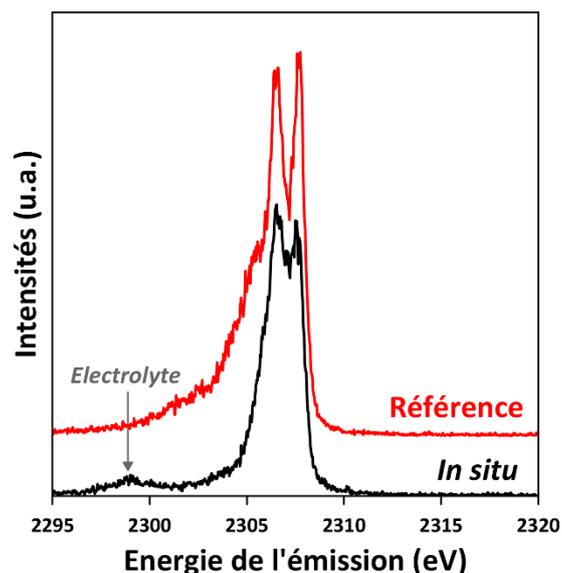


Figure V-13. Comparaison des spectres RXES du Li_2S « nanométrique » obtenus avec la poudre seule (référence) et obtenu à l'état initial d'une cellule $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$ (*in situ*) (b).

En Figure V-14, le profil de charge de l'électrode est comparable à celui obtenu classiquement avec ce matériau d'électrode (voir chapitres III et IV) avec une barrière d'activation en potentiel en début de charge, suivie d'un premier plateau en potentiel à $\sim 2,3$ V vs Li^+/Li et d'un second pseudo-plateau à 2,45 V vs Li^+/Li traduisant la formation de soufre. La charge se termine par un saut brutal en potentiel avec une capacité récupérée de 500 mAh/g $_{\text{Li}_2\text{S}}$ soit à peine 43 % de la capacité théorique (contre ~ 900 mAh/g $_{\text{Li}_2\text{S}}$ généralement obtenus avec ce matériau (chapitre III et IV)). Ces mauvaises performances électrochimiques pourraient être attribuées à une dégradation d'une partie de la matière active due au faisceau X incident ou bien une perte d'électrolyte de la cellule placée sous vide.

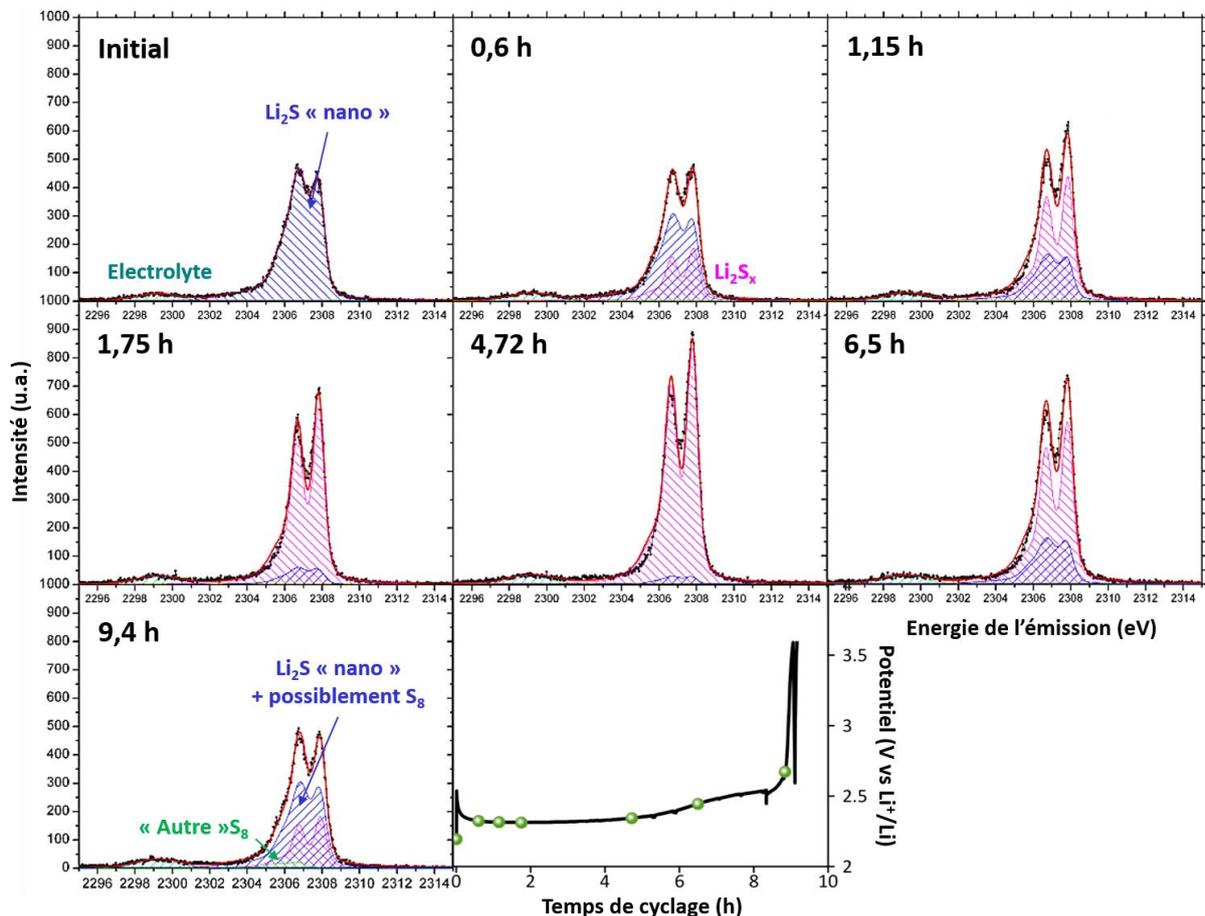


Figure V-14. Spectres RXES *operando* enregistrés à l'énergie d'excitation spécifique des polysulfures à 2469,2 eV lors de la première charge d'une électrode à base de Li_2S nanométrique. Une combinaison linéaire des spectres de référence des différents composés est utilisée pour déterminer la quantité relative de Li_2S_x , S_8 , Li_2S au cours du cyclage. L'encadré en bas au centre présente la courbe de polarisation de la première charge avec les points d'acquisition des spectres.

L'énergie d'excitation étant focalisée sur le signal des Li_2S_x à 2469,2 eV, les contributions du soufre et du Li_2S sont difficilement décorrélables, une réponse globale des deux espèces est ainsi extraite alors que la réponse des polysulfures est quant à elle beaucoup plus visible. Par ailleurs, à partir de 9,4 h, l'addition d'une autre contribution est nécessaire pour reproduire le signal expérimental, ce qui traduit la présence de plus en plus marquée du soufre en fin de charge. Les résultats enregistrés avec la seconde énergie d'excitation à 2471,2 eV permettant d'exalter le signal du Li_2S (non représenté ici) ont permis d'obtenir une contribution globale relative des différentes espèces, comme cela est présenté en Figure V-15.

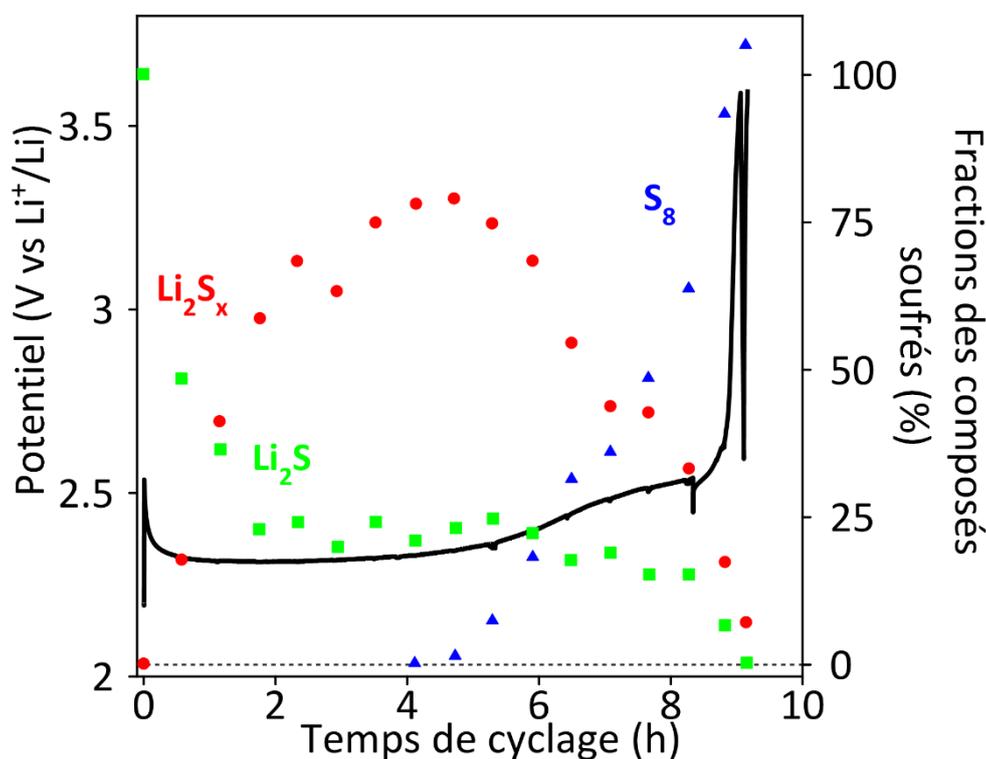


Figure V-15. Evolution des intensités relatives de Li_2S , S_8 et Li_2S_x au cours de la première charge à $C/20$ d'une cellule Li_2S nanométrique/Li ($g = 1,82 \text{ mg}_{\text{Li}_2\text{S}} \cdot \text{cm}^{-2}$, $C = 2,4 \text{ mAh}$) – Superposition avec la courbe de première charge.

Le Li_2S est consommé au cours de la charge mais de manière plus rapide en début et fin de charge avec une fraction qui ne décroît que très faiblement à partir de la moitié du premier pseudo-plateau et au cours du second pseudo-plateau. Ce comportement est en désaccord avec les résultats discutés au chapitre IV puisque le Li_2S cristallisé était consommé de manière continue tout au long de la charge, avec une consommation néanmoins plus rapide au début de

la charge. Il est important de noter ici que les déconvolutions des spectres enregistrés avec la seconde énergie d'excitation (adaptée pour quantifier le Li_2S) sont délicates à interpréter, notamment du fait que le spectre de référence du Li_2S et le spectre initial de l'électrode étaient étonnamment différents (dégradation de la matière active à cause du faisceau ? ...) et cela explique d'ailleurs le fait que la somme des fractions ne soit pas tout à fait égale à 100 % (aux erreurs près).

Aucune trace de polysulfures n'est observée à l'état initial, aucune oxydation de Li_2S n'a donc eu lieu à l'OCV entre le montage de la cellule et sa première charge (environ 24h de stockage). Lors de la charge, la fraction de Li_2S_x (*i.e.* quantité de Li_2S_x /quantité totale de produits soufrés) augmente jusqu'à la fin du premier pseudo-plateau puis diminue lors du second pseudo-plateau. Cette diminution est concomitante avec l'apparition du soufre au niveau du second pseudo-plateau. Ce comportement est celui attendu pour ce profil électrochimique de charge où la polarisation est faible, et a déjà été observés plusieurs fois dans la littérature^{1,2,5,6}.

Si l'on s'intéresse aux polysulfures et au S_8 , on voit clairement une corrélation entre la consommation des polysulfures et l'apparition de S_8 , indiquant une production de S_8 quasi exclusivement par oxydation des polysulfures, Li_2S restant constant, il n'y a donc pas *a priori* de réaction directe Li_2S donne S_8 à partir du Li_2S nanométrique, ce qui est cohérent avec le potentiel de la cellule, et le mécanisme déduit de l'étude DRX *operando*. Le S_8 apparaît ici plus tôt que dans le cas de la cellule étudiée en DRX ce qui peut être dû soit à une mauvaise statistique en DRX et une meilleure sensibilité en RIXS, soit au fait que le profil électrochimique des deux cellules (en DRX et RIXS *operando*) est différent. Par contre, en fin de charge, une polarisation importante de la cellule est observée, avec un potentiel qui devient supérieur à 3,6 V vs Li^+/Li . Lors de ce saut en potentiel la formation de S_8 à partir des polysulfures est associée à la présence de Li_2S résiduel et des polysulfures.

V.5.2. Analyse par RIXS *operando* de l'électrode de Li_2S micrométrique

Le comportement de l'électrode à base de Li_2S micrométrique est complètement différent de celui de l'électrode à base de Li_2S nanométrique (Figure V-16).

Cette cellule a subi trois séquences différentes lors de sa charge :

- C/20 pendant ~5h15,
- OCV pendant ~45 min afin d'évaluer la polarisation de l'électrode et son influence sur les équilibres électrochimiques.
- C/14 pendant ~1h30 puis C/10 pendant ~25 min¹.

Comme attendu, le potentiel de charge reste supérieur à 3,3 V vs Li⁺/Li tout au long de la première charge, ce comportement est similaire à celui déjà discuté dans les précédents chapitres pour ce type de matériau Li₂S. Une capacité de 490 mAh/g_{Li₂S} est récupérée ce qui ne représente que 42 % de la capacité théorique. La capacité inférieure à celles généralement obtenues avec le Li₂S micrométrique pourrait être associée à la forte polarisation de la cellule, le potentiel d'arrêt fixé à 3,6 V vs Li⁺/Li pouvant être atteint avant la fin de la charge, et ce d'autant plus facilement que le régime de cyclage a été augmenté à C/10 en fin de charge (pour des raisons techniques), ou à une dégradation de la matière active par le faisceau comme proposé pour le Li₂S nanométrique (ce qui se traduit sur la courbe de polarisation par les petits à-coups visibles à intervalles réguliers). Le design de la cellule et les conditions d'acquisition sous vide font que les conditions ne sont pas optimisées pour avoir de bonnes performances électrochimiques.

A l'état initial, le spectre de la poudre référence de Li₂S micrométrique est similaire à celui obtenu pour la batterie à l'OCV. Une légère signature de l'électrolyte apparaît à ~2298 eV et est intégrée dans l'analyse LCF grâce à une fonction Gaussienne simple.

¹Par manque de temps, le régime de charge a dû être accéléré à C/14 pendant ~1h30 puis C/10 pendant ~25 min, après le passage à l'OCV.

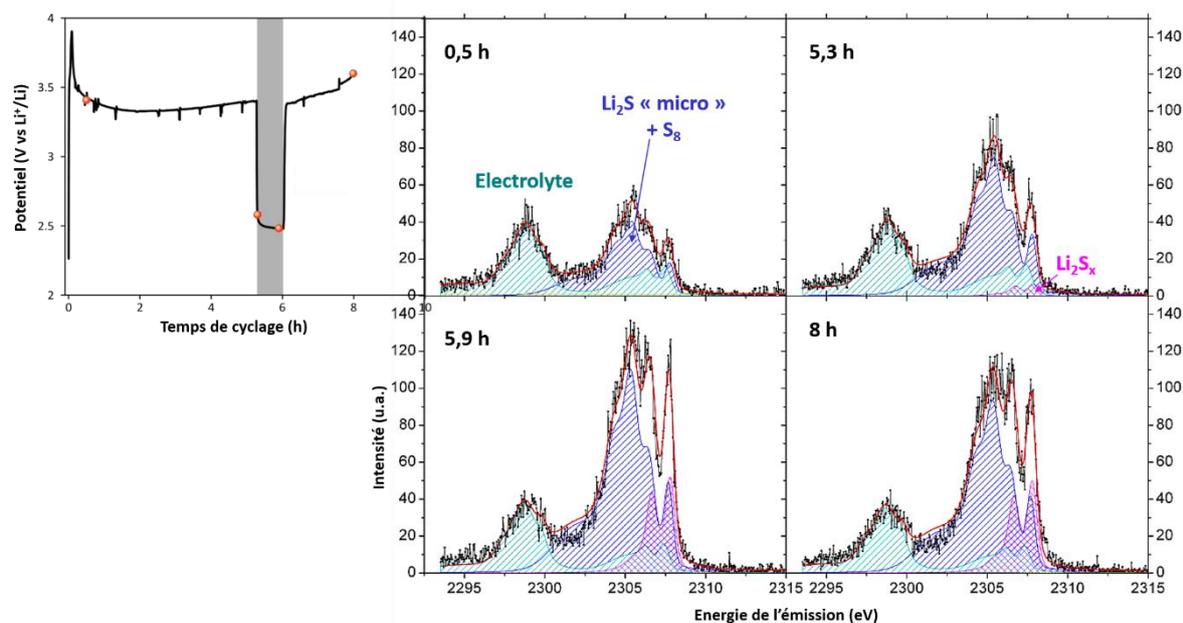


Figure V-16. Spectres RXES *operando* enregistrés à l'énergie d'excitation centrée sur les polysulfures à 2469,2 eV et associés à la première charge d'une électrode à base de Li_2S micrométrique avec le même traitement par combinaison linéaire des spectres de référence. L'encadré en haut à droite présente la courbe de polarisation de la première charge avec les points où les spectres donnés sur la figure ont été mesurés. Le début de la relaxation intervient après 5,3h de charge et la fin après 5,9h.

Les spectres RXES présentés en Figure V-16 révèlent que les intensités mesurées sont beaucoup plus faibles que dans le cas de l'électrode à base de Li_2S nanométrique. Au début de la charge, seul Li_2S et l'électrolyte sont visibles, aucun polysulfure n'est détectable ce qui marque là encore une différence importante de fonctionnement entre les deux types de Li_2S . Les signatures du Li_2S et S_8 n'ont pas pu être différenciées (contribution en bleue sur Figure V-16) d'où une augmentation constante, et non cohérente, de cette contribution (consommation du Li_2S mais formation du soufre en même temps comme cela a été montré au chapitre 4).

Pendant la première période de charge à C/20 (avant la relaxation), aucun polysulfure n'est détecté, ceux-ci apparaissent lors de la phase de relaxation imposée après 5h de charge, alors que le potentiel décroît jusqu'à 2,4 V vs Li^+/Li . La quantité de polysulfures augmente alors au cours du temps pour se stabiliser lors de la reprise de la charge. Aucune consommation des polysulfures n'est observée jusqu'à la fin de la charge. Cette invariance semble indiquer que la réaction majoritaire sous courant est la conversion de Li_2S en S_8 à l'état solide, et ce même en présence de polysulfures.

Lors de la phase de relaxation (à $i = 0$), des polysulfures sont clairement produits (Figure V-17 (a)), cette formation peut avoir lieu par réaction chimique à l'état solide du S_8 et du Li_2S , et/ou par solubilisation du S_8 formé à l'électrode positive qui peut diffuser jusqu'à la surface du lithium où il est réduit en polysulfures. Cependant, seul le volume de l'électrode est ici sondé, il semble ainsi plus pertinent d'envisager une réaction à l'état solide entre le Li_2S et le S_8 au cœur de l'électrode positive.

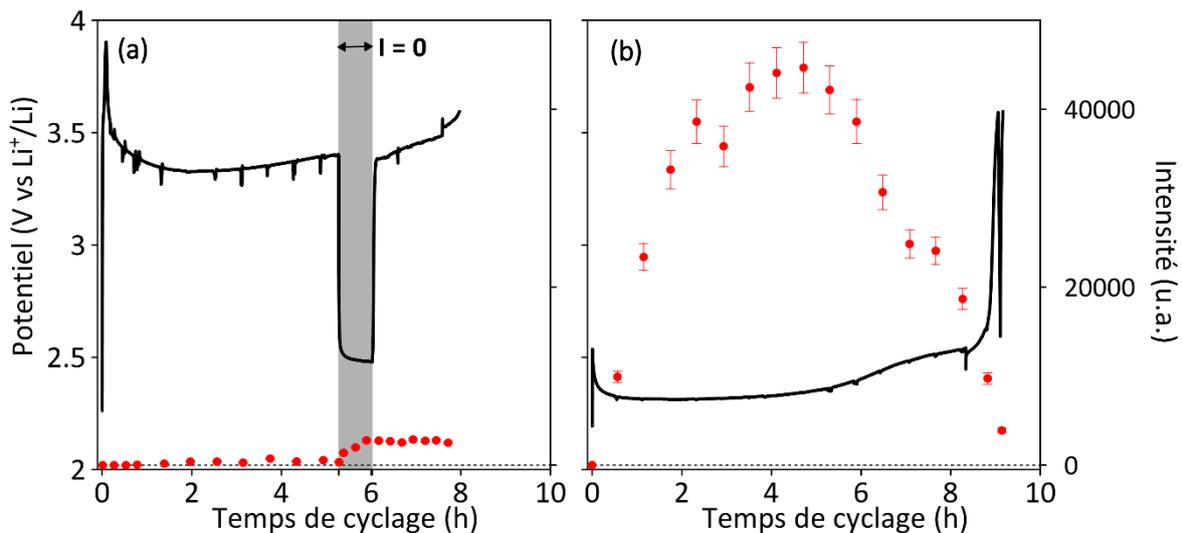


Figure V-17. Evolution de l'intensité du pré-pic associé à Li_2S_x au cours de la première charge à C/20 d'une cellule Li_2S micrométrique/Li ($g = 1,6 \text{ mg}_{Li_2S} \cdot \text{cm}^{-2}$ et $C = 2,1 \text{ mAh}$) – Superposition à la courbe de première charge où la zone grisée représente le passage à l'OCV (a). Résultats obtenus à partir d'une électrode à base de Li_2S nanométrique donnés pour comparaison (b).

De plus, le potentiel pris par l'électrode à l'OCV étant fixé par les espèces présentes à sa surface, son évolution lente pour le Li_2S micrométrique (Figure V-17 (a)) pourrait être cohérente avec l'évolution des espèces à l'interface. Il est connu de la littérature qu'à ces valeurs de potentiel^{1,2,21-24}, les polysulfures sont stables et participent au mécanisme électrochimique de charge ou de décharge de la batterie. Lorsque le potentiel de charge est supérieur à 3 V vs Li^+/Li , les polysulfures sont thermodynamiquement instables : s'ils existent, ils sont immédiatement oxydés en soufre au voisinage de l'électrode. Lorsque la charge est stoppée, le potentiel revient à des valeurs où les polysulfures sont thermodynamiquement stables et peuvent donc être détectés.

Cependant la concentration en polysulfures produits lors du phénomène de relaxation est beaucoup plus faible, de plusieurs ordres de grandeur, que lors de la charge du Li_2S

nanométrique (Figure V-17 (b)). Par ailleurs, aucune coloration caractéristique des polysulfures n'est observée dans les séparateurs (Viledon[®] et Celgard 2400[®]) après démontage d'une pile cyclée jusqu'à 50 % d'état de charge contenant une électrode positive à base de Li₂S micrométrique, contrairement à ce qui est obtenu pour une électrode positive à base de Li₂S nanométrique où une coloration des séparateurs par les polysulfures est visible (Figure V-18).

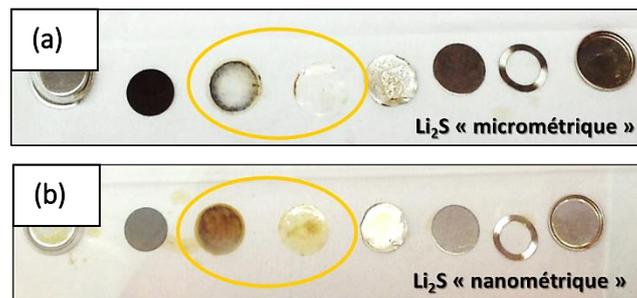


Figure V-18. Photographies du Viledon[®] et du Celgard 2400[®] après démontage à 50% de d'état de charge de deux piles, l'une avec une électrode positive à base de Li₂S micrométrique (a) et l'autre à base de Li₂S nanométrique (b).

Il reste cependant étonnant de voir sur la Figure V-17 que la concentration en polysulfures est constante une fois le courant de charge rétabli et l'augmentation rapide du potentiel de charge au-delà de 3 V vs Li⁺/Li. Il est possible que l'oxydation des polysulfures formés, en très faible quantité au cours de la phase de relaxation, soit fortement limitée par le transport de matière (diffusion lente des polysulfures). De plus, l'électrode recouverte de Li₂S et S₈ solides isolants est peu accessible pour ces espèces en solution. Ces limitations expliqueraient pourquoi l'oxydation directe du Li₂S, présent à la surface de l'électrode, en S₈ serait cinétiquement plus favorable.

Ces informations nous apportent quelques éléments supplémentaires concernant le mécanisme de première charge d'une électrode à base de Li₂S et permettent entre autres de mieux comprendre l'influence de la taille des cristallites sur ce mécanisme. Mais elles ne nous permettent pas de trancher entre l'hypothèse d'une formation locale des polysulfures, intermédiaires entre l'oxydation du Li₂S et la formation de S₈, ou une conversion directe à l'état solide de Li₂S vers S₈. Dans l'espoir de répondre à cette problématique, la spectroscopie UV-visible en mode *operando* a été utilisée pour compléter cette étude.

V.6. Complément à la détection des polysulfures par Spectroscopie UV-visible *operando*

V.6.1. Description de l'expérience

La spectroscopie d'absorption UV-visible est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des systèmes Li/S du fait de la signature et de la coloration de l'électrolyte caractéristique des polysulfures^{6,21,25,26}. Pour cela, une cellule *in-situ* spécialement développée pour l'analyse par UV-visible *operando* a été utilisée et est présentée en Figure V-19. Elle consiste en l'utilisation d'une fibre optique reliée au spectromètre et permettant l'enregistrement d'un spectre UV toutes les 20 minutes. La fenêtre d'analyse de cette fibre est positionnée entre l'électrode positive constituée d'une pastille de NwC enduite d'un composite Li₂S micrométrique ou nanométrique/Super C65®/PEO de composition 70/20/10 %m, et l'électrode négative en lithium métal (l'espacement entre les deux électrodes est d'environ 2-3 cm). Les électrodes sont immergées dans ~30 mL d'électrolyte LiTFSI à 1 mol.L⁻¹ et LiNO₃ à 0,1 mol.L⁻¹ dans un mélange équimoléculaire de TEGDME/DIOX. La cellule est placée sous agitation magnétique pour permettre une homogénéisation rapide de la concentration en polysulfures dans la cellule. Afin de détecter la coloration de l'électrolyte par les polysulfures, en complément des mesures UV *operando*, une caméra capture une photo de la cellule toutes les deux minutes au cours de la première charge à C/20 de l'électrode.

Ce montage n'est bien évidemment pas représentatif d'une batterie réelle notamment du fait du volume important d'électrolyte. Il possède cependant l'avantage que ce large excès d'électrolyte sous agitation permet d'avoir une concentration peu élevée et homogène en polysulfures dans l'électrolyte (la technique est sensible aux polysulfures jusqu'à 10⁻⁶ mol.L⁻¹¹⁵) et donc de ne pas saturer la réponse en UV tout en ayant une détection rapide.

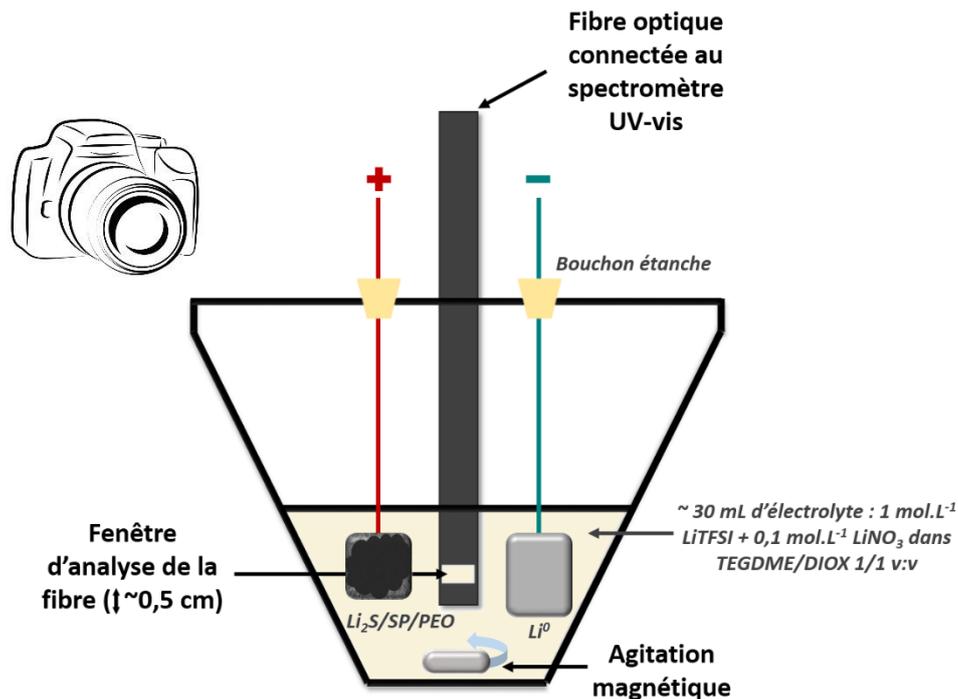


Figure V-19. Schéma de la cellule *in-situ* utilisée pour l'étude UV-visible *operando*. Les mesures ont été enregistrées au moyen d'un spectromètre Shimadzu UV-2600 en double faisceau connecté à une fibre optique permettant l'acquisition d'un spectre toutes les 20 minutes. Une caméra permettant d'enregistrer une photo toutes les deux minutes permet également de suivre en temps réel l'évolution de la couleur de la solution.

V.6.2. Analyse par UV-visible *operando* d'électrodes à base de Li_2S micrométrique et nanométrique

Les profils de charge présentés en Figures V-20 (a) et (d), respectivement pour l'électrode à base de Li_2S nanométrique et micrométrique, sont conformes aux résultats obtenus en piles bouton. Les performances électrochimiques restent cohérentes à l'attendu, même si légèrement plus faibles avec une capacité de $840 \text{ mAh.gLi}_2\text{S}^{-1}$ en première charge du Li_2S micrométrique ($\sim 72 \%$ de la capacité théorique) et $610 \text{ mAh.gLi}_2\text{S}^{-1}$ pour le Li_2S nanométrique ($\sim 52 \%$ de la capacité théorique).

Les spectres UV-vis obtenus pendant le cyclage sont présentés sur les Figures V-20 (b) et (e). Initialement, aucun pic n'est observé quelle que soit l'électrode, aucune espèce n'est présente dans l'électrolyte et la solution est transparente. Dès le début de la charge, des pics d'absorption sont détectés pour la cellule à base de Li_2S nanométrique, et l'électrolyte se teinte progressivement en vert traduisant l'apparition de polysulfures en solution. Sur la Figure V-20 (b), quatre bandes peuvent être relevées :

- La première à environ 270-280 nm est attribuée à S_8 en solution^{21,27}.
- La seconde vers 340 nm est attribuée à l'espèce S_3^{2-} ²¹.
- La troisième à ~420 nm est attribuée à S_4^{2-} ^{21,27}.
- Enfin, la quatrième bande d'absorption à 617 nm est caractéristique du radical $\text{S}_3^{\cdot-}$ ^{21,26,28-30}.

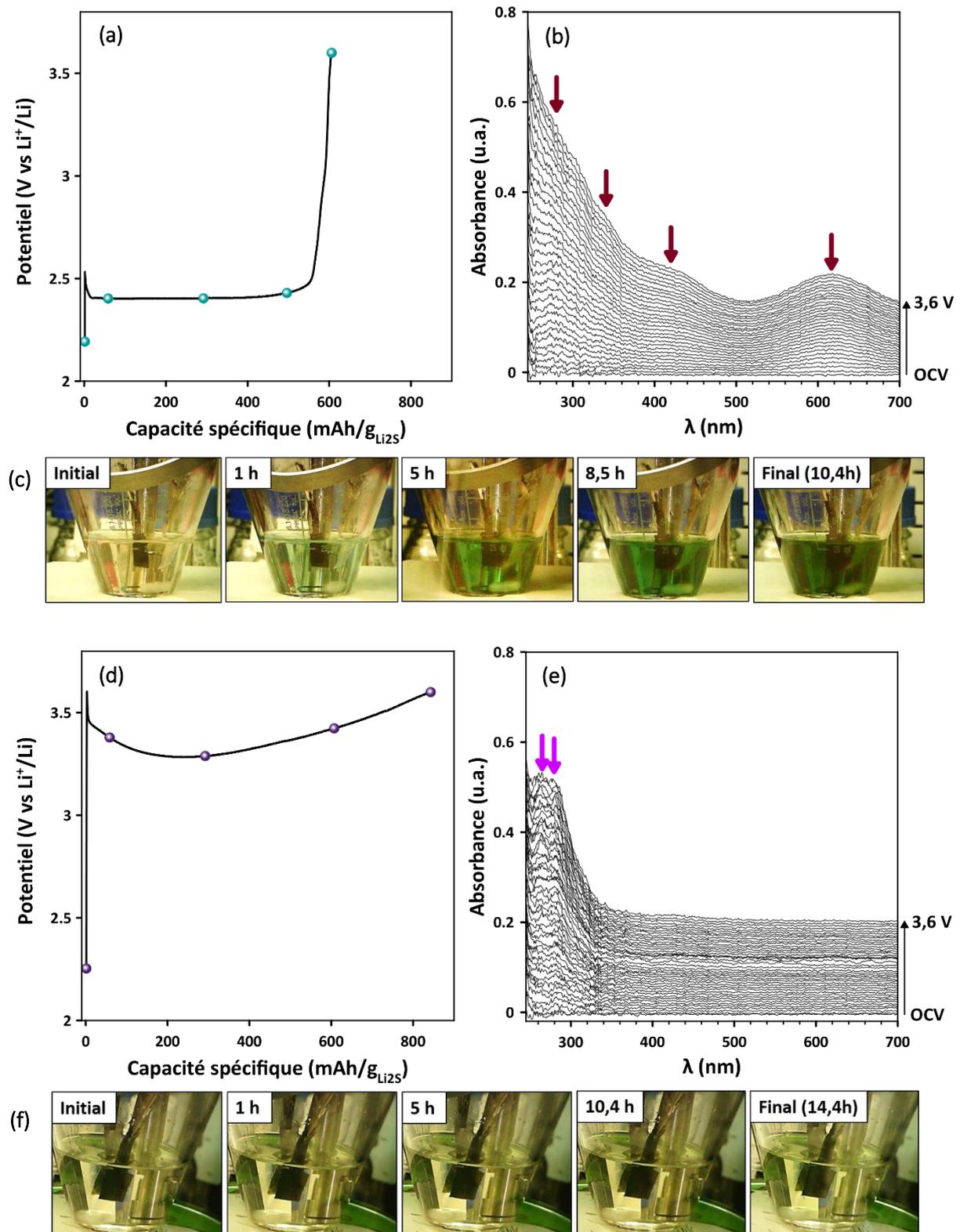


Figure V-20. Profils électrochimiques de la 1^{ère} charge d'une électrode à base de Li_2S nanométrique (2,95 mAh, $1,64 \text{ mg}_{\text{Li}_2\text{S}} \cdot \text{cm}^{-2}$) (a) et Li_2S micrométrique (3,0 mAh, $1,67 \text{ mg}_{\text{Li}_2\text{S}} \cdot \text{cm}^{-2}$) (d) analysée par UV-visible *operando* - Séries des spectres UV-vis associées aux charges et enregistrées avec le montage décrit précédemment (b), (e). Les flèches indiquent les pics d'absorbance détectés - Photographies de la cellule électrochimique au cours des différentes charges capturées aux instants matérialisés par les points sur les profils de charge (c), (f).

Tout comme la coloration de l'électrolyte, ces différentes bandes sont caractéristiques de la formation de polysulfures en solution au sein du système. Plusieurs bandes apparaissent simultanément du fait des nombreux équilibres de dismutation et d'antidismutation qui se mettent en place une fois la matière active solubilisée. Par ailleurs, seuls les polysulfures à chaînes courtes sont visibles, ce qui donne sa couleur verte à la solution (Figures V-20 (c)).

L'électrode à base de Li_2S micrométrique présente un comportement tout à fait différent. Aucune coloration de la solution n'est visible jusqu'à la fin de la charge ce qui signifie qu'aucun polysulfure n'est présent (Figures V-20 (f)). Cela se vérifie sur les spectres d'absorption UV-vis puisque seuls deux pics entre 270 et 280 nm caractéristiques du soufre élémentaire^{21,31} sont détectés (Figures V-20 (e)). En effet les polysulfures potentiellement formés à l'électrode sont immédiatement consommés du fait du potentiel élevé de l'électrode, ce qui empêche leur diffusion dans l'électrolyte. De plus, la présence de S_8 en solution et l'absence de polysulfures, indiquent que le S_8 n'est pas réduit à l'électrode de lithium dans nos conditions expérimentales, ce qui pourrait être associé à la forte quantité de LiNO_3 présent dans l'électrolyte (grand volume d'électrolyte par rapport à une configuration pile bouton).

Une analyse DRX a été réalisée sur les électrodes après la première charge. Elle révèle en accord avec les résultats de la DRX *operando*, qu'une quantité non négligeable de Li_2S micrométrique est encore présente à l'électrode après la première charge, tandis qu'aucune trace de Li_2S nanométrique cristallin n'a été observée en fin de charge. Les moindres capacités obtenues par rapport à la théorie semblent donc être associées à deux causes distinctes en fonction du type de Li_2S utilisé : dans le cas du micrométrique, il s'agirait plutôt d'une mauvaise utilisation du Li_2S due à une polarisation trop élevée (et donc une limitation du potentiel de fin de charge trop basse dans notre protocole expérimental pour atteindre la consommation totale du Li_2S). Et dans le cas du Li_2S nanométrique, il s'agirait plutôt d'une limitation par le transport de matière des polysulfures en solution, l'absence d'espèce à la surface de l'électrode induisant une augmentation importante du potentiel atteignant la limite fixée expérimentalement.

Par ailleurs, à la fin de la première charge, les cellules ont été laissées à l'OCV pendant quelques heures. Pour le Li_2S micrométrique, la coloration rapide de la solution en vert avec apparition des pics UV caractéristiques des polysulfures indique clairement leur formation et leur stabilité à un potentiel de 2,4 V vs Li^+/Li , de manière très cohérente avec ce qui a été obtenu pour les mesures RIXS *operando*. Ainsi, les différentes mesures semblent montrer que les polysulfures

sont formés à la surface de l'électrode positive, à l'OCV par réaction à l'état solide entre le Li_2S et le S_8 .

Les résultats obtenus par spectroscopie d'absorption UV-visible *operando* viennent confirmer les observations faites par RIXS. Cette analyse montre, encore une fois, que la polarisation de l'électrode due à l'utilisation d'un matériau actif aux cristallites de taille nanométrique (et avec une grande surface BET) influence le mécanisme de 1^{ère} charge, en modifiant les équilibres associés aux polysulfures. Il est en revanche toujours difficile de trancher entre deux mécanismes plausibles, une réaction à l'état solide, ou le passage par des intermédiaires polysulfures immédiatement convertis en soufre élémentaire. Cependant, l'échange direct de 16 électrons à l'état solide paraît peu probable car très coûteux en énergie, il donc est plus probable que la réaction d'oxydation passe *via* des intermédiaires réactionnels de type polysulfures, très rapidement oxydés à l'électrode,

V.7. Conclusions

La Diffusion Inélastique Résonante des rayons X (RIXS pour « Resonant Inelastic X rays Scattering ») est une technique puissante qui nous a permis d'étudier la présence de différents composés soufrés de manière spécifique. En particulier, elle permet d'obtenir une meilleure définition des spectres, une signature plus précise des différentes espèces et donc de suivre plus facilement les polysulfures formés au cours du cyclage.

Dans un premier temps, afin d'aborder une approche quantitative, la caractérisation des composés de références : Li_2S , S_8 et Li_2S_x ($2 \leq x \leq 8$) a été menée. Cette analyse a permis de valider les calculs *ab initio* et les simulations de spectres des polysulfures purs dissous dans TEGDME effectués par Pascal *et al.*¹³, en confirmant notamment que plus la chaîne soufrée dans Li_2S_x est grande et moins le pré-pic associé aux atomes terminaux du soufre dans les polysulfures est intense. Les allures des spectres calculés ne correspondent pas tout à fait à celles obtenues expérimentalement puisque les solutions sont en réalité un mélange de polysulfures de longueur de chaîne variable. Cette technique pourrait éventuellement permettre de faire une calibration de l'intensité (ou de l'aire) du pré-pic en fonction de la longueur de la chaîne soufrée du polysulfure et de remonter à des équivalents stœchiométriques dans la batterie. Les spectres obtenus pour les composés solides ont alors été intégrés à l'analyse LCF

des spectres enregistrés pendant le cyclage de la batterie. Malheureusement, du fait de la complexité des équilibres mettant en jeu les polysulfures dans la batterie, seule une moyenne des spectres RXES des espèces Li_2S_x a pu être utilisée dans cette analyse LCF.

L'étude du cyclage d'électrodes à base de Li_2S micrométrique et nanométrique au cours de la première charge à C/20 a permis d'observer l'absence de polysulfures lorsque Li_2S micrométrique est utilisé comme matériau actif. Cela n'est pas le cas pour le Li_2S nanométrique pour lequel la présence de polysulfures dans l'électrolyte a pu être confirmée. Ces observations peuvent être corrélées aux potentiels d'électrode pour les deux types de Li_2S . La charge de l'électrode de Li_2S nanométrique se produit à des potentiels où les polysulfures sont thermodynamiquement stables. Au contraire, l'électrode de Li_2S micrométrique étant fortement polarisée, les polysulfures sont thermodynamiquement instables au potentiel pris par l'électrode. Après formation éventuelle, ils sont immédiatement oxydés en soufre. Par ailleurs, dès lors que l'électrode à base de Li_2S micrométrique n'est plus sous courant, le potentiel pris est dans la plage de stabilité des polysulfures, une quantité non négligeable de polysulfures est alors détectée, polysulfures formés par réaction à l'état solide entre Li_2S et S_8 .

Ces différentes études permettant de suivre l'évolution des polysulfures n'ont pas permis de trancher définitivement quant à leur existence ou non comme intermédiaires réactionnels lors de l'oxydation du Li_2S micrométrique en soufre. Cependant, l'échange direct de 16 électrons en voie solide paraît difficile car très coûteux en énergie, il est ainsi plus probable que la réaction d'oxydation ne soit pas réalisée à l'état solide mais via des intermédiaires de type polysulfures à la durée de vie très courte. Cette différence pourrait être mise à profit en perspective de ces travaux afin d'améliorer les performances électrochimiques en première charge. Grâce à l'absence d'intermédiaires polysulfures solubles dans l'électrolyte, l'utilisation d'un Li_2S de type micrométrique en combinaison d'un charge en mode galvanostatique puis potentiostatique (CC-CV, « Constant Current – Constant Voltage »), pourrait permettre d'assurer la charge complète de l'accumulateur, sans pour autant que le mécanisme de navette redox indésirable ne se mette en place en charge (notamment en CV)³².

Références bibliographiques

1. Cuisinier, M. *et al.* Sulfur Speciation in Li-S Batteries Determined by Operando X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, 3227–3232 (2013).
2. Dominko, R. *et al.* Analytical Detection of Polysulfides in the Presence of Adsorption Additives by Operando X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **119**, 19001–19010 (2015).
3. Gorlin, Y. *et al.* Operando Characterization of Intermediates Produced in a Lithium-Sulfur Battery. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A1146–A1155 (2015).
4. Kavčič, M. *et al.* Operando Resonant Inelastic X-ray Scattering: An Appropriate Tool to Characterize Sulfur in Li-S Batteries. *J. Phys. Chem. C* **120**, 24568–24576 (2016).
5. Gorlin, Y. *et al.* Understanding the Charging Mechanism of Lithium-Sulfur Batteries Using Spatially Resolved Operando X-Ray Absorption Spectroscopy. *J. Electrochem. Soc.* **163**, A930–A939 (2016).
6. Vizintin, A. *et al.* The mechanism of Li₂S activation in lithium-sulfur batteries: Can we avoid the polysulfide formation? *J. Power Sources* **344**, 208–217 (2017).
7. Zhang, L., Sun, D., Feng, J., Cairns, E. J. & Guo, J. Revealing the electrochemical charging mechanism of nanosized Li₂S by in situ and operando X-ray absorption spectroscopy. *Nano Lett.* **17**, 5084–5091 (2017).
8. Newville, M. Fundamentals of XAFS. *Consortium for Advanced Radiation Sources. University of Chicago*, (2004).
9. Kotani, A. & Shin, S. Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids. *Rev. Mod. Phys.* **73**, 203–246 (2001).
10. de Groot, F. High-Resolution X-ray Emission and X-ray Absorption Spectroscopy. *Chem. Rev.* **101**, 1779–1808 (2001).
11. Kavčič, M. *et al.* Design and performance of a versatile curved-crystal spectrometer for high-resolution spectroscopy in the tender x-ray range. *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 1–8 (2012).
12. Deslattes, R. D. *et al.* X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 35–99 (2003).
13. Pascal, T. A. *et al.* X-ray Absorption Spectra of Dissolved Polysulfides in Lithium-Sulfur Batteries from First-Principles. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1547–1551 (2014).
14. Kim, B. & Park, S. In Situ Spectroelectrochemical Studies on the Reduction of Sulfur in Dimethyl Sulfoxide Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **140**, 115–122 (1993).
15. Barchasz, C. Développement d'accumulateurs lithium/soufre. *Thèse Université Grenoble Alpes*, 1–245 (2011).
16. Lowe, M. a., Gao, J. & Abruña, H. D. Mechanistic insights into operational lithium-sulfur batteries by in situ X-ray diffraction and absorption spectroscopy. *RSC Adv.* **4**, 18347–18353 (2014).
17. Gao, J., Lowe, M. A., Kiya, Y. & Abreu, D. Effects of Liquid Electrolytes on the Charge À Discharge Performance of Rechargeable Lithium / Sulfur Batteries : Electrochemical and in-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies. *J. Phys. Chem. C* **115**, 25132–25137 (2011).
18. Rühl, E., Flesch, R., Tappe, W., Novikov, D. & Kosugi, N. Sulfur 1s excitation of S₂ and S₈: Core-valence- and valence-valence-exchange interaction and geometry-specific transitions. *J. Chem. Phys.* **116**, 3316–3322 (2002).
19. Pascal, T. A. *et al.* X - ray Absorption Spectra of Dissolved Polysulfides in Lithium – Sulfur Batteries from First-Principles. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1547–1551 (2014).
20. Yamin, H. & Peled, E. Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell. *J. Power Sources* **9**, 281–287 (1983).
21. Barchasz, C. *et al.* Lithium/Sulfur Cell Discharge Mechanism: An Original Approach for Intermediate Species Identification. *Anal. Chem.* **84**, 3973–3980 (2012).
22. Wang, Q. *et al.* Direct Observation of Sulfur Radicals as Reaction Media in Lithium Sulfur Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A474–A478 (2015).
23. Xiao, J. *et al.* Following the Transient Reactions in Lithium-Sulfur Batteries Using an In Situ Nuclear Magnetic Resonance (NMR) Technique. *Nano Lett.* **15**, 3309–3316 (2015).
24. Hannauer, J. *et al.* The Quest for Polysulfides in Lithium-Sulfur Battery Electrolytes: An Operando Confocal Raman Spectroscopy Study. *Chemphyschem.* **16**, 2755–2759 (2015).
25. Patel, M. U. M. *et al.* Li-S battery analyzed by UV/Vis in operando mode. *ChemSusChem* **6**, 1177–1181 (2013).
26. Zou, Q. & Lu, Y.-C. Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV–vis Spectroscopic Study. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 1518–1525 (2016).
27. Li, Y., Zhan, H., Liu, S., Huang, K. & Zhou, Y. Electrochemical properties of the soluble reduction products in rechargeable Li/S

- battery. *J. Power Sources* **195**, 2945–2949 (2010).
28. Levillain, E., Gaillard, F., Demortier, A. & Lelieur, J. P. Electrochemical and spectroelectrochemical study of the oxidation of S_4^{2-} and S_6^{2-} ions in liquid ammonia. **405**, 85–94 (1996).
 29. Gaillard, F., Levillain, E. & Lelieur, J. P. Polysulfides in dimethylformamide: Only the radical anions S_3^- and S_4^- are reducible. *J. Electroanal. Chem.* **432**, 129–138 (1997).
 30. Wujcik, K. H. *et al.* Lithium Polysulfide Radical Anions in Ether-Based Solvents. *J. Phys. Chem. C* **120**, 18403–18410 (2016).
 31. Heatley, N. G. & Page, E. J. Estimation of Elemental Sulfur by Ultraviolet Absorption. *Anal. Chem.* **24**, 1854–1854 (1952).
 32. Moy, D., Manivannan, A. & Narayanan, S. R. Direct Measurement of Polysulfide Shuttle Current: A Window into Understanding the Performance of Lithium-Sulfur Cells. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A1–A7 (2014).

Conclusion Générale et Perspectives

Conclusion Générale et Perspectives

Les accumulateurs Li/S concentrent un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique depuis de nombreuses années. Sérieuse alternative aux accumulateurs Li-ion conventionnels, cette technologie a en effet de nombreux avantages en termes de coût, d'abondance, d'impact environnemental des matériaux, et de densités d'énergie. Cependant, le déploiement de ces batteries est ralenti par des limitations qui subsistent, notamment dues à l'utilisation de lithium métallique comme matériau d'électrode négative entraînant des problèmes de sécurité (formation de dendrites) et une mauvaise cyclabilité (formation de mousse isolante). Une des solutions pour résoudre ce problème est de remplacer le soufre élémentaire à l'électrode positive, par son homologue lithié, le sulfure de lithium, Li_2S . La source de lithium est alors initialement contenue dans l'électrode positive ce qui permet de s'affranchir du lithium métal à l'électrode négative et de le remplacer par un matériau plus sûr, comme le silicium ou un carbone dur, tout en conservant une densité d'énergie théorique très intéressante. Le lithium n'est alors plus présent dans l'accumulateur que sous sa forme ionique, Li^+ , d'où l'appellation d'accumulateurs *Lithium-ion/Soufre*.

Au cours de ces travaux de thèse, nous nous sommes intéressés au développement de ces accumulateurs Lithium-ion/Soufre et en particulier à l'étude de leur première charge qui diffère de celle des accumulateurs Li/S conventionnels. En effet, en comparaison, avec la première charge d'une batterie Li/S, la première charge d'une électrode à base de Li_2S s'avère très polarisée et très peu reproductible, traduisant une activation difficile du matériau Li_2S de départ. Cette particularité ne se produit qu'au cours de la première charge, les suivantes étant en tout point similaires à celles d'une batterie à base de soufre élémentaire. Ce phénomène d'activation du Li_2S en début de charge a déjà été décrit dans la littérature, et permet d'expliquer la polarisation initiale de toute cellule Li/S, suivie ensuite d'une réduction progressive de la tension de charge. Cela a été attribué à la faible solubilité et faible conductivité électronique du composé Li_2S produit lors de la décharge à l'électrode. En revanche, ce phénomène observé en tout début de charge des accumulateurs Li/S n'a pas de commune mesure avec la polarisation observée en première charge d'une électrode à base de Li_2S . Se pose alors la question de l'influence de la taille des particules de Li_2S sur le mécanisme de la première charge. En effet, le matériau Li_2S utilisé initialement est acheté commercialement sous forme de particules micrométriques, entre 10 et 20 μm , alors que le Li_2S produit électrochimiquement en fin de décharge d'une batterie Li/S se trouve à l'état nanométrique. Aussi, le principal objectif de ces travaux de thèse a été d'établir un lien entre la morphologie des particules, et en particulier la

Conclusion Générale et Perspectives

taille des cristallites du matériau Li_2S initial, et le mécanisme électrochimique de la première charge.

Pour cela, trois types de matériaux ont été étudiés et comparés entre eux, présentant des propriétés morphologiques et physicochimiques bien différentes.

Le Li_2S disponible commercialement a été utilisé comme référence d'un matériau dit micrométrique, en opposition aux deux autres matériaux dits nanométriques élaborés au cours de ces travaux. Le Li_2S nanométrique n'étant pas disponible commercialement sur le marché, deux voies d'élaboration ont donc été explorées. La première consiste en la dissolution d'un précurseur Li_2S micrométrique dans l'éthanol, bon solvant du Li_2S et obtention d'un Li_2S nanométrique après filtration et évaporation de l'éthanol. Cette voie d'élaboration est intéressante car elle ouvre des perspectives de mise en œuvre simple et rapide d'électrodes architecturées, sans liant ou bien de composites Li_2S /carbone (cœur-coquille, mousses de graphène imprégnées...). La seconde méthode d'élaboration de Li_2S nanométrique utilise la réduction du soufre élémentaire en solution par LiEt_3BH . Les deux Li_2S nanométriques obtenus, ont été respectivement nommés Li_2S « dissolution » et Li_2S « réduction ».

Les différentes caractérisations physicochimiques et électrochimiques des poudres ont montré que ce n'était pas tant la taille des particules qui jouait un rôle sur le mécanisme de première charge mais plutôt celle des cristallites. Aussi, alors que les trois matériaux présentent des agglomérats de plusieurs dizaines de micromètres, la taille des cristallites, obtenue par DRX, du Li_2S commercial est de plusieurs centaines de nanomètres contre une dizaine de nanomètres pour le Li_2S « dissolution » et « réduction » (~18 nm et ~9 nm respectivement). La surface développée mesurée par BET est également beaucoup plus importante pour les Li_2S nanométriques (en moyenne ~150 m^2/g) que pour le Li_2S micrométrique (environ 2 m^2/g). En contrepartie, les matériaux nanométriques sont beaucoup moins bien cristallisés que le matériau commercial, et en particulier le Li_2S « dissolution » est quasiment amorphe (à plus de 85 %). De plus la présence d'impuretés a été détectée, impuretés qui sont essentiellement de l'éthanol résiduel, voire du LiOH et/ou LiOEt .

Les caractérisations électrochimiques de ces matériaux ont ensuite permis de mettre en évidence deux principaux résultats. Tout d'abord, la formulation des électrodes illustre le défi du passage du matériau actif à l'échelle nanométrique. En effet, le liant PVdF classique pour batteries Li-ion et le solvant NMP se sont avérés inutilisables avec les Li_2S nanométriques. Le caractère

Conclusion Générale et Perspectives

nanométrique du Li_2S exacerbe sa réactivité vis-à-vis du PVdF et conduit à un phénomène de gélification du polymère. Le mécanisme de dégradation du PVdF par Li_2S passe *a priori* par la défluorination du PVdF avec formation de liaisons $\text{C}=\text{C}$ et de l'espèce LiF , suivie d'une gélification du polymère sans doute par formation de ponts sulfures. De plus, la réduction partielle de la NMP par Li_2S avec formation des radicaux $\text{S}_3^{\cdot-}$ a pu être mise en évidence. Ces phénomènes ont été montrés avec les matériaux Li_2S nanométriques mais interviennent également avec le composé Li_2S micrométrique mais avec une cinétique de réaction beaucoup plus lente. Une nouvelle formulation à base de polyéthylène oxyde (PEO) dissous dans 1,4 dioxane a donc été utilisée pour la mise en œuvre des électrodes à base de Li_2S .

Les tests électrochimiques des matériaux ont montré que le PEO pouvait remplacer le PVdF en tant que liant d'électrode sans compromettre les performances électrochimiques des cellules. En outre, l'utilisation de ce polymère inerte vis-à-vis de Li_2S a considérablement amélioré la reproductibilité de l'allure du potentiel de la première charge d'une cellule à l'autre, et le comportement électrochimique en première charge des trois types de Li_2S a donc pu être comparé. L'utilisation d'un Li_2S nanométrique permet de réduire drastiquement la barrière d'activation initiale de Li_2S mais également la polarisation globale de l'électrode au cours de la charge. Contrairement aux électrodes à base de Li_2S micrométrique qui présentent un potentiel très élevé, supérieur à 3 V vs Li^+/Li , tout au long de la première charge, les électrodes à base de Li_2S nanométrique présentent un plateau à $\sim 2,4 - 2,5$ V vs Li^+/Li caractéristique de la présence de polysulfures solubles dans l'électrolyte. Des électrodes sans liant, élaborées très simplement par imprégnation d'un collecteur de courant en fibres de carbone non tissées par la solution de Li_2S dans l'éthanol, présentent par ailleurs des résultats intéressants avec des performances certes moindres par rapport à celles des électrodes avec liant mais avec une très bonne stabilité en cyclage.

Une preuve de concept en cellule complète face à une électrode négative en carbone dur a été étudiée. Les résultats électrochimiques montrent que ces cellules cyclent comme attendu mais dans les électrolytes classiques à base d'éthers. Une optimisation globale de la cellule (composition de l'électrolyte, formulation des électrodes, grammages et équilibrages...) est cependant nécessaire pour améliorer les performances du système complet. Même si les capacités récupérées restent faibles, ces résultats sont encourageants pour le matériau Li_2S et son application finale visant à s'affranchir du lithium métal.

Une part importante des travaux de thèse a été centrée sur la compréhension du mécanisme électrochimique de la première charge de cellules $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$. Une première analyse par DRX *operando* réalisée au synchrotron SOLEIL à Saclay a mis en évidence une différence majeure du mécanisme électrochimique pour le Li_2S micrométrique et les Li_2S nanométriques. Alors que l'évolution des différentes phases solides (disparition de Li_2S et formation du soufre) dans une électrode à base de Li_2S nanométrique est très similaire à celle reportée pour les électrodes à base de soufre élémentaire, avec une disparition de Li_2S au cours du plateau à $\sim 2,4 - 2,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$, suivie de l'apparition du $\beta\text{-S}_8$ lors de l'augmentation brutale du potentiel en fin de charge, les deux phases solides coexistent tout au long de la première charge pour le Li_2S micrométrique. Ces résultats, confirmés par GEIS *operando*, permettent d'envisager une conversion directe à l'état solide de Li_2S micrométrique en $\beta\text{-S}_8$. La DRX ne permettant d'analyser que les phases solides cristallisées, une étude par RIXS *operando*, réalisée à l'ESRF en collaboration avec l'institut Jožef Stefan à Ljubljana en Slovénie, est venue compléter l'étude. Cette technique de caractérisation permet de suivre l'évolution des polysulfures solubles dans l'électrolyte au cours du cyclage de manière non équivoque, ceux-ci possédant une signature caractéristique (pré-pic avant le seuil d'absorption du soufre).

En premier lieu, les résultats obtenus par RIXS ont permis de vérifier les calculs *ab initio* de la littérature sur la nature du pré-pic pour les références polysulfures de type Li_2S_x ($2 \leq x \leq 8$). Ainsi, plus la chaîne soufrée des polysulfures est longue, plus l'intensité du pré-pic associé aux atomes terminaux de la chaîne soufrée est faible. A notre connaissance, des résultats expérimentaux confirmant l'approche théorique détaillée dans la littérature, n'ont jamais été reportés. Ils ouvrent ainsi la voie à une possible méthode de distinction des différents polysulfures entre eux, *a minima* pour estimer la composition moyenne de polysulfures dissous dans l'électrolyte, et ce, de manière quantitative.

Enfin, l'étude RIXS réalisée au cours du cyclage a de nouveau permis de distinguer nettement le Li_2S micrométrique du nanométrique. Alors que la formation des polysulfures solubles dans l'électrolyte est clairement visible au cours du cyclage du Li_2S nanométrique, comme reportée dans la littérature (augmentation de la concentration jusqu'à mi-charge puis diminution lors de la formation du soufre), aucun polysulfure n'a été détecté lors de la charge du Li_2S micrométrique. La charge du Li_2S micrométrique étant très polarisée, les polysulfures, s'ils existent sont thermodynamiquement instables, ce qui n'est pas le cas pour le Li_2S nanométrique dont le potentiel de charge est compatible avec la présence de polysulfures.

Conclusion Générale et Perspectives

En revanche, lors de la relaxation, $i = 0$, imposée lors de la charge d'une cellule avec le Li_2S micrométrique, la diminution du potentiel jusqu'à une valeur d'environ 2,4 V vs Li^+/Li permet la formation de polysulfures, sans doute par réaction entre le Li_2S et le S_8 présents à l'électrode positive. Il reste à ce jour difficile de conclure quant à la conversion directe solide-solide du Li_2S en S_8 lors de la première charge du matériau Li_2S micrométrique, ou bien le passage par des intermédiaires polysulfures solubles présentant une durée de vie trop faible pour être observés, mais les différents résultats montrent que dans les deux cas, les polysulfures solubles sont contenus au voisinage de l'électrode positive.

Ces différents résultats confirment le rôle essentiel de la taille des cristallites du matériau Li_2S initial sur le mécanisme électrochimique de la première charge. Les chemins réactionnels s'avèrent complètement différents selon qu'il s'agit d'un Li_2S micrométrique ou nanométrique.

Outre une meilleure compréhension du mécanisme réactionnel de la première charge d'une cellule $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$, ces travaux de thèse ont permis d'ouvrir la voie vers de nombreuses perspectives en termes de développement de matériaux mais également de compréhension des mécanismes. Il serait intéressant d'étudier par exemple l'influence de recuits sur le Li_2S « dissolution » pour approfondir le rôle de la phase amorphe sur le mécanisme électrochimique. Il serait également pertinent de suivre l'évolution de cette phase amorphe grâce à l'utilisation d'une référence interne bien cristallisée en DRX. Enfin, grâce aux résultats RIXS sur les composés de référence polysulfures, une distinction des différentes stœchiométries de polysulfures dans la batterie en cours de cyclage pourrait être envisagée.

La formulation des électrodes positives, en termes de liant polymère ou de composition, ou bien la réalisation de composites $\text{Li}_2\text{S}/\text{carbone}$ avancés, est également un des axes de développement de ces systèmes pour améliorer davantage leurs performances électrochimiques. Il en est de même pour les cellules complètes dont une optimisation globale (électrolyte, formulation d'électrode, grammages et équilibrage des électrodes...) s'avère nécessaire. D'un point de vue développement, l'élaboration de Li_2S nanométrique conduit à de nombreuses difficultés dues à sa forte réactivité. D'un point de vue mécanistique, il conduit à la formation d'intermédiaires solubles pouvant entraîner la perte de matière active. *A contrario*, la polarisation élevée des électrodes à base de Li_2S micrométrique, permet de contenir la matière active au voisinage de l'électrode. Même si la formation de polysulfures ne peut pas être exclue, ceux-ci sont immédiatement oxydés en soufre sans possibilité de diffusion dans la cellule. Une optimisation

Conclusion Générale et Perspectives

de la fin de cyclage à potentiel constant par exemple serait à essayer pour envisager l'utilisation complète du Li_2S micrométrique en première charge et ainsi récupérer 100 % de capacité

En perspective de ce travail, il serait possible d'améliorer davantage la caractérisation du matériau Li_2S . Par exemple, pour les Li_2S nanométriques, des recuits en température pourraient être réalisés afin d'augmenter le taux de cristallinité sans trop affecter la taille des cristallites. Il serait également intéressant de travailler sur les conditions d'élaboration du Li_2S « dissolution » en étudiant plus précisément l'influence sur les propriétés du matériau, de la température d'évaporation du solvant, de la concentration en Li_2S dans la solution, de la nature du substrat ou encore de la nature du solvant alcool (méthanol, isopropanol...). La maîtrise de ces différents paramètres de synthèse pourrait conduire à la mise au point d'une méthode d'étalonnage de la proportion de phase amorphe et de phase cristalline dans le matériau. Une étude de la conductivité électronique des matériaux Li_2S pourrait aussi d'améliorer leur compréhension et d'optimiser ainsi leurs performances en cyclage. Au niveau des performances électrochimiques, il serait d'ailleurs intéressant de travailler sur la première charge en optimisant la formulation des électrodes (liant polymère, solvant d'enduction...) ou en travaillant sur le taux de carbone ou le collecteur de courant. Les conditions de cyclage ont un impact non négligeable sur les performances récupérées en cyclage, c'est pourquoi les optimiser, en particulier au niveau de la première charge (qui est réalisée par le fabricant dans l'industrie) serait intéressant. Ces études pourraient permettre d'aboutir sur un travail plus poussé de développement des systèmes complets. Il serait par exemple intéressant de profiter de l'absence de diffusion des polysulfures (qui sont très réactifs) en première charge du Li_2S micrométrique pour travailler sur l'électrode négative (lithium métallique ou autre) afin de former un film passif robuste la protégeant pour le reste du cyclage. Le développement de systèmes complets passerait inévitablement par un travail en parallèle d'optimisation de l'électrode positive et négative, de leurs conditions de cyclage mais également d'un électrolyte adapté aux matériaux d'électrode. La compréhension du mécanisme de première charge pourrait être améliorée notamment en essayant de distinguer précisément les contributions du Li_2S cristallin et amorphe par des analyses RIXS ou DRX (technique PDF) *operando* plus poussées ou encore en suivant les polysulfures avec une technique permettant la détection de cinétiques de réaction de l'ordre de la femtoseconde comme un laser à rayons X disponible au « European X-ray Free Electron Laser (XFEL) ».

Conclusion Générale et Perspectives

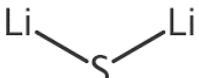
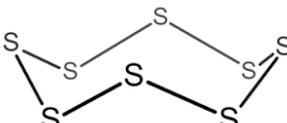
Au cours de ces travaux, nous avons donc pu nous rendre compte de tout l'intérêt du matériau Li_2S qui permet de conserver les avantages de la technologie Li/S en termes de densité d'énergie tout en s'affranchissant d'un de ses plus gros inconvénients : le lithium métal. L'étude du mécanisme de fonctionnement de cellules $\text{Li}_2\text{S}/\text{Li}$ a montré des avancées intéressantes tant pour ces systèmes que pour la technologie Li/S. Même si le développement à grande échelle est encore difficilement envisageable, les accumulateurs à base de Li_2S pourraient être envisagés comme une bonne alternative aux accumulateurs Li-ion conventionnels dans de nombreux domaines d'application, notamment grâce à sa stabilité démontrée dans un environnement anhydre.

Le chemin reste encore long pour envisager aujourd'hui de concurrencer les densités d'énergie massiques de la technologie lithium-ion conventionnelle mais cela reste possible. La technologie Lithium-ion/Soufre ne pourra certes pas dépasser les densités d'énergie promises par la technologie Li/S mais elle permet d'en supprimer le lithium métallique, controversé au niveau de la sécurité et capricieux en cyclage.

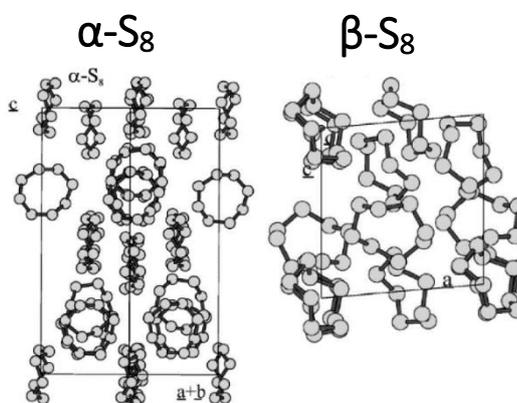
Annexes

Annexe n°1: Formules des différents composés chimiques cités dans le manuscrit

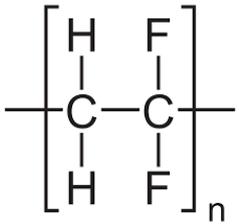
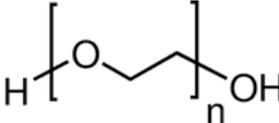
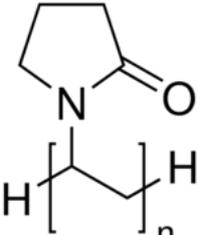
Matériaux Actifs :

- Sulfure de lithium (Li_2S) : 
- Soufre élémentaire (S_8) : 

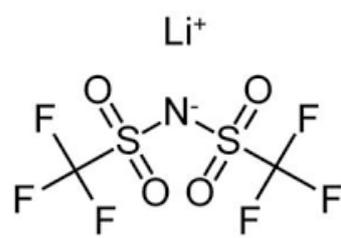
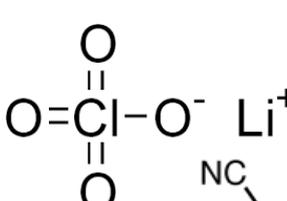
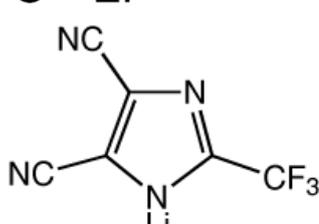
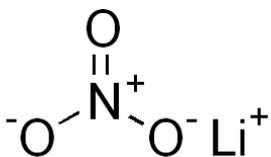
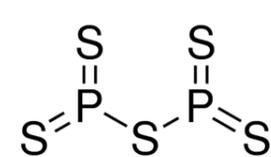
Forme allotropique alpha ($\alpha\text{-S}_8$) et bêta ($\beta\text{-S}_8$) :



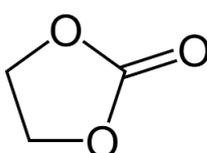
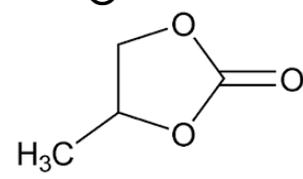
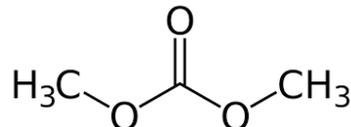
Liants polymère :

- Polyfluorure de vinylidène (PVdF) : 
- Poly(oxyde d'éthylène) (PEO) : 
- Polyvinylpyrrolidone (PVP) : 

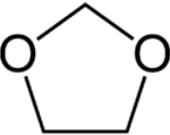
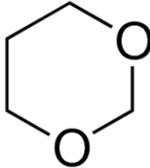
Sels et additifs d'électrolyte :

- Bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium (LiTFSI) : 
- Perchlorate de lithium (LiClO₄) : 
- 4,5-dicyanoimidazole de lithium (LiTDI) : 
- Nitrate de lithium (LiNO₃) : 
- Pentasulfure de diphosphore (P₂S₅) : 

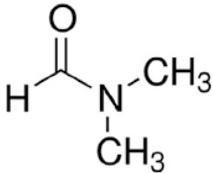
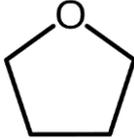
Solvants d'électrolyte classiques des batteries lithium-ion :

- Ethylène Carbonate (EC) : 
- Propylène Carbonate (PC) : 
- Diméthyle Carbonate (DMC) : 

Solvants d'électrolyte classiques des batteries Li/S :

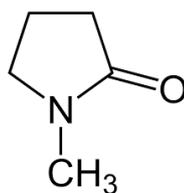
- Tétrahydrène glycol diméthyle éther (TEGDME) : $\text{H}_3\text{C} \left[\text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \right]_4 \text{OCH}_3$
- 1,2-diméthoxyéthane (DME) : $\text{H}_3\text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{O} \text{---} \text{CH}_3$
- Polyéthylène glycol diméthyle éther (PEGDME) : $\text{H}_3\text{C} \left[\text{O} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH}_2 \right]_n \text{OCH}_3$
- 1,3 dioxolane (DOL ou DIOX) : 
- 1,4 dioxane (DIOX) : 

Autres solvants cités dans le manuscrit :

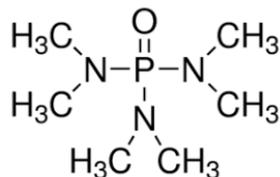
- Ethanol (EtOH) : $\text{H}_3\text{C} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{OH}$
- Diméthyleformamide (DMF) : 
- Tétrahydrofurane (THF) : 
- Diméthylsulfoxyde (DMSO) : $\text{H}_3\text{C} \text{---} \text{S}(\text{O}) \text{---} \text{CH}_3$

Annexes

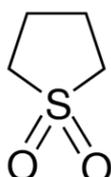
- N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) :



- Hexaméthylphosphoramide (HMPA) :

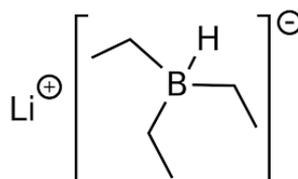


- Sulfolane :

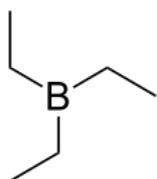


Autres réactifs cités dans le manuscrit :

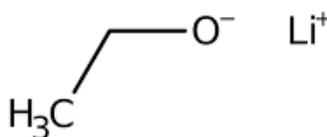
- Triéthyleborohydride de lithium (LiEt₃BH) :



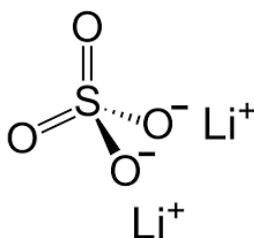
- Triéthylborane (Et₃B) :



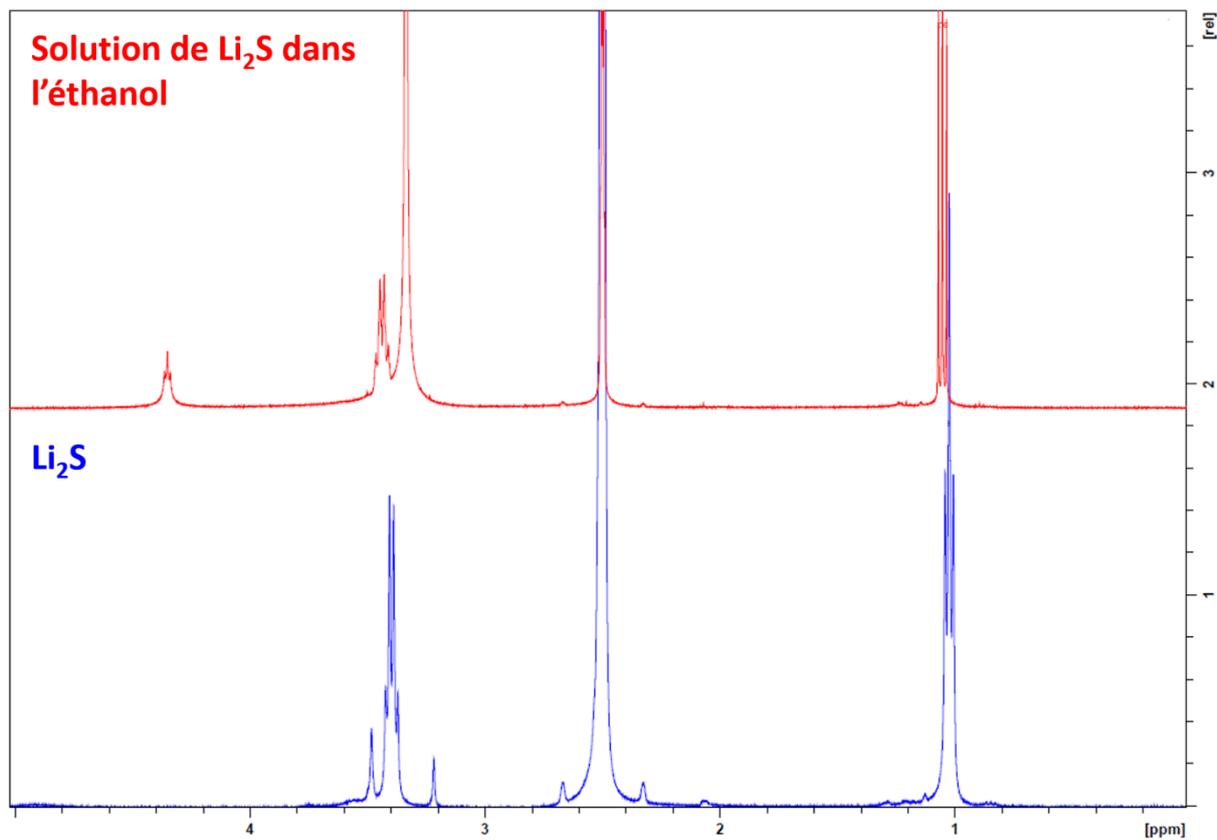
- Ethanolate de lithium (LiOEt) :



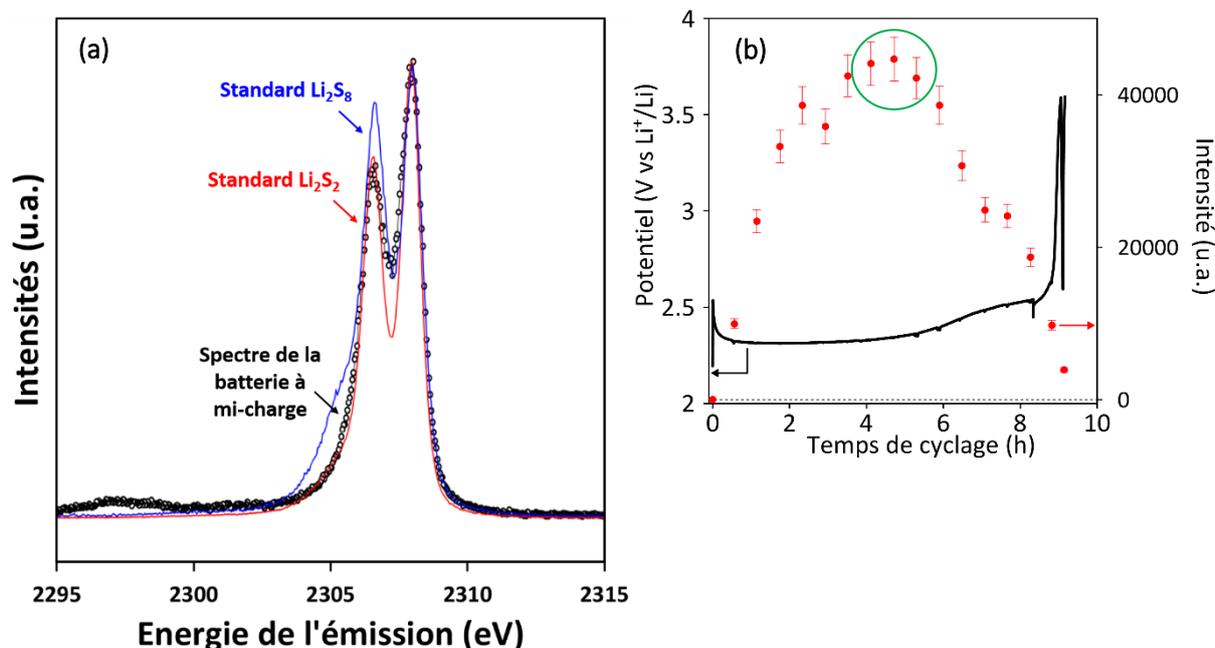
- Sulfate de lithium (Li₂SO₄) :



Annexe n°2 : Spectres RMN



Annexe n°3 : Signal RIXS des polysulfures dans la batterie - Comparaison aux spectres référence



Comme cela a été discuté au chapitre V, en technique XAS classique, l'intensité du pré-pic associé à la signature des polysulfures est dépendante de la longueur de la chaîne soufrée du polysulfure en question. En émission (RXES) comme présenté ici, c'est le ratio des deux pics associés au signal des polysulfures qui va évoluer en fonction de la longueur de la chaîne soufrée. Ce ratio permet donc de discriminer les polysulfures. La Figure (a) ci-dessus présente ainsi le spectre RXES de la batterie en cours de cyclage moyenné sur trois points (entourés sur la Figure (b)) au niveau du maximum de concentration en polysulfures dans l'électrolyte. A ce niveau de charge, les signaux RXES ne sont alors quasiment composés que du signal des polysulfures et la moyenne sur trois points peut être comparée aux standards polysulfures.

Ces résultats montrent qu'au maximum de concentration des polysulfures (à mi-charge du Li_2S nanométrique environ), le signal obtenu se rapproche davantage de celui du standard Li_2S_2 . Cela signifie que jusqu'à cet état de charge, l'espèce polysulfure majoritairement produite est de type Li_2S_2 . Cela confirme les calculs menés à partir des résultats de DRX *operando* où le premier régime de consommation de Li_2S est attribué à son oxydation en Li_2S_2 .

— Résumé —

« Développement et compréhension des Mécanismes Electrochimiques des Accumulateurs Lithium-ion/Soufre »

L'utilisation de sulfure de lithium (Li_2S), homologue lithié du soufre, en tant que matériau actif d'électrode positive permet le développement de systèmes à haute densité d'énergie plus sûrs, sans lithium métallique en tant qu'électrode négative. Appelés accumulateurs *Lithium-ion/Soufre*, leur mécanisme de fonctionnement, complexe et mal compris, reste semblable à celui des accumulateurs Li/S à l'exception de la 1^{ère} charge. Cette 1^{ère} charge présente une forte polarisation et très peu reproductible. L'objectif principal de ces travaux de thèse a donc été dédié à la compréhension des mécanismes mis en jeu lors de la charge initiale d'un accumulateur Li-ion/Soufre et en particulier l'étude de l'influence de la taille des cristallites du matériau pristine Li_2S sur le mécanisme électrochimique. Il a été mis en évidence, dans un premier temps, la forte réactivité du Li_2S nanométrique avec le liant polymère conventionnel PVdF (Polyfluorure de Vinylidène) conduisant au développement d'une nouvelle formulation d'électrode à base de PEO (Polyoxyde d'éthylène). Les résultats électrochimiques ont montré que la diminution de la taille des cristallites couplée à l'augmentation de la surface BET permet d'abaisser drastiquement la polarisation de la 1^{ère} charge. Des caractérisations *operando*, de Diffraction des Rayons X (DRX) et Diffusion Inélastique Résonante des rayons X (RIXS), ont permis d'interpréter le rôle de la taille des cristallites et de la surface BET. Les résultats DRX ont montré une coexistence du Li_2S et du $\beta\text{-S}_8$ tout au long de la charge du Li_2S micrométrique, tandis qu'aucun intermédiaire polysulfure soluble n'a été détecté par RIXS. Ces résultats sous-entendent donc une possible conversion solide/solide directe (Li_2S micrométrique $\rightarrow \text{S}_8$). A l'inverse, un comportement classique ($\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{Polysulfures solubles} \rightarrow \text{S}_8$) a été observé à partir d'un matériau Li_2S nanométrique avec l'existence successive des deux phases solides et la présence de polysulfures en solution.

Mots-clés : Accumulateurs Lithium-ion/Soufre, couplage DRX/RIXS *operando*, mécanisme électrochimique, 1^{ère} charge, Matériaux pour l'Energie.

— Abstract —

“Lithium-ion/Sulfur batteries: development and understanding of the working mechanism”

Using Li_2S instead of S_8 as active material allows metallic lithium free batteries, also called *Lithium-ion/Sulfur* batteries, to be developed and safer systems with high energy density to be designed. The main difference between S_8 and Li_2S -based systems lies in the first charge. Indeed, during this first charge, a high polarization occurs with lack of reproducibility. Then, the main goal of this work is to focus on the analysis and understanding of the Li_2S particle size impact on the electrochemical mechanism during the first charge of a Li-ion/Sulfur battery. Three Li_2S types have been studied in this work: two nanometric Li_2S and a micrometric one. Firstly, classical PVdF (polyvinylidene fluoride) binder was demonstrated to be highly reactive with nanometric Li_2S leading to a new formulation based on PEO (polyethylene oxide) to be developed. Electrochemical investigations confirmed that starting with Li_2S nanoparticles can effectively suppress the overall charge polarization. To go deeper, *operando* characterizations such as X-Ray Diffraction (XRD) and Resonant Inelastic X-ray Scattering (RIXS) have been carried out in order to correlate the particle size and the BET surface area effects. XRD results show that Li_2S and β -sulfur phases coexist almost all along the first charge when starting with micrometric Li_2S , while no polysulfides are detected by RIXS analysis. Therefore, a solid/solid (micrometric $\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{S}_8$) reaction is suggested when using micrometric Li_2S . On the opposite, when starting with nanometric Li_2S particles, a very classical behavior ($\text{Li}_2\text{S} \rightarrow \text{Polysulfides in solution} \rightarrow \text{S}_8$) is obtained with the successive existence of the two solid phases with polysulfides in solution.

Key words: Lithium-ion/Sulfur batteries, *operando* DRX/RIXS coupling, working mechanism, 1st charge, Energy Materials.