



Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de **Master**
Spécialité: **Chimie des Matériaux**

Par:
Ali THARAFI
Abdeldjabar MABRAK

Thème

**Technologie émergente des batteries
Lithium / Soufre (Li-S)**

Jugé par le jury composé de:

L. Telli	Professeur	Université de M. Boudiaf-M'sila	Président
Z. Garnout	M.C.B	Université de M. Boudiaf-M'sila	Examineur
A. Merrouche	Professeur	Université de M. Boudiaf-M'sila	Encadreur

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Allah le tout puissant de nous avoir donné la santé, la volonté et la force pour mener à terme ce travail.

Merci à tous Ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail.

Nous exprimons nos sincères remerciements à Monsieur, le professeur Abdallah. Merrouche, notre encadreur, pour son aide, Ses conseils durant la réalisation de ce Mémoire.

Nous remercions Monsieur le Professeur Tellî Laïd de nous avoir fait l'honneur de présider le Jury.

Un grand merci à Mlle Zahia Gharnout MCA à L'université Mohamed Boudiaf de M'sila d'avoir accepter d'examiner ce Travail.

Nous sommes reconnaissants à Tous les personnes qui nous ont aidés, de près ou de loin, à l'accomplissement de ce travail Sans oublier nos remerciements à tous les enseignants du département de chimie de L'université Mohamed Boudiaf de M'sila.

« Abdeldjabar & Ali ».

DEDICACE

C'est avec toute l'ardeur de nos sentiments que nous dédions ce modeste travail à :

Nos chère parents, que dieu les gardes et les protèges, pour la patience, l'amour, le soutien et les encouragements continues.

Nos chers frères et soeurs et nos Familles.

Nos enseignants et Nos amis d'étude.

Tous ceux que nous j'aimons.

« Abdeldjabar & Ali ».

Table des matières

Remerciements	i
Dedicace	ii
Liste des figures	v
Liste des tableaux	viii
Introduction générale.....	1
Chapitre I: Générateur électrochimique	3
I.1. Définition.....	3
I.2. Principes de fonctionnement	3
I.3. Types de générateurs électrochimique	5
I.4. Grandeurs caractéristiques d'un générateur électrochimique	6
I.5. Les batteries tout-solide.....	8
I.5.1. Pourquoi remplacer les électrolytes liquides?	8
I.5.2. L'électrolyte solide	9
I.5.3. Les matériaux d'électrolytes solides des accumulateurs lithium.....	10
I.5.4. Les microbatteries tout solide	12
Chapitre II: Les batteries Lithium-ion (Li-ion)	14
II.1. Introduction	14
II.2. Technologie lithium-ion.....	14
II.3. Domaines d'applications des batteries Li-ion	17
II.3.1. L'électronique	17
II.3.2. Véhicules électriques.....	17
II.4. Verrous actuelles des batteries Li-ion	18
II.5. Vision future des batteries.....	19
Chapitre III: Les batteries Lithium/Soufre (Li-S)	21
III.1. Contexte de l'étude	21
III.2. Principe de fonctionnement d'une batterie Li-S.....	23
III.3. Limitations et inconvénients du système Li-S	27
III.3.1. Inconvénients d'électrode positive	27
III.3.2. Inconvénients d'électrolyte.....	29
III.3.3. Inconvénients d'électrode négative	31
III.4. Stratégies pour remédier aux inconvénients du système Li-S	32
III.4.1. Amélioration des cathodes de soufre	32
III.4.2. Matériaux carbonés pour les batteries Li-S.....	35
III.4.3. Piégeage des polysulfures sur la surface de matériaux polaire	40

III.4.4. Capture des polysulfures par des composés lamellaires	42
III.4.5. Les médiateurs de surface actifs	44
III.4.6. Rôle du potentiel redox des oxydes dans le piégeage de polysulfures	45
III.4.7. Apport de la théorie (calcul des interactions chimiques polysulfures -matériaux supports).....	47
Conclusion générale	49
Références	51
Résumé.....	56

Liste des figures

Figure I.1: Générateur électrochimique à un compartiment.	3
Figure I.2: Générateur électrochimique à deux compartiments.	3
Figure I.3: Symbole normalisé d'un générateur électrochimique.	4
Figure I.4: Décharge d'un générateur électrochimique.....	4
Figure I.5: Charge d'un générateur électrochimique	5
Figure I.6: Convention générateur.....	6
Figure I.7: Convention récepteur.....	6
Figure I.8: Electrolytes solides conducteurs de Li^+ classés par familles. [2]	9
Figure I.9: (a) Micro batteries commerciales tout solide lithium de chez Infinite Power Solution, (b) Six microbatteries déposées sur un substrat souple.	12
Figure I.10: Schéma d'une microbatterie.	13
Figure I.11: Schéma d'une microbatterie avec les différentes couches minces empilées.....	13
Figure II.1: Représentation schématique du fonctionnement en décharge d'une batterie Li-ion.	15
Figure II.2: Evolution du prix des batteries Li-ion (exprimée en $\$/\text{kWh}$). [18].....	16
Figure II.3: Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie lithium-air.	19
Figure II.4: Evolution du nombre de publications sur la thématique Li/S. (données de Elsevier, Janvier 2020).....	20
Figure III.1: Densités d'énergies massiques et volumiques des différents types de batteries. [23]	22
Figure III.2: Configuration schématique d'une cellule Li-S typique, comprenant la cathode au soufre, l'anode au lithium et l'électrolyte liquide.	23
Figure III.3: (a) Les couleurs typiques des polysulfures dissous (Li_2S_8 , Li_2S_4 et Li_2S_2) dans 1m bis(trifluorométhane) sulfonimide sel de lithium (LiTFSI) dans un électrolyte à base de sulfolane. (b) Les dérivées spectrales UV/Vis correspondants des différents polysulfures Li_2S_x (où $x=2 - 8$). [40].....	25
Figure III.4: Courbe de décharge typique d'un accumulateur Li/S. [41]	26
Figure III.5: Cycle de décharge- charge typique d'un accumulateur Li/S classique, charge anormalement longue dû à la navette rédox. [41]	28
Figure III.6: Illustration du phénomène de navette rédox. [40].....	30
Figure III.7: Courbes de charge galvanostatique d'accumulateurs Li/S. Sur la gauche (a), influence de la température de cyclage (formulation d'électrolyte à base de tétraéthylène glycol diméthyléther). Sur la droite (b), influence de la viscosité du solvant d'électrolyte (formulations	

<i>d'électrolytes à base de monoéthylène glycol diméthyléther vs. polyéthylène glycol diméthyléther). [52]</i>	<i>30</i>
Figure III.8: <i>Illustration d'un court-circuit provoqué par la croissance de dendrites de lithium dans une batterie Li/S. [40].....</i>	<i>31</i>
Figure III.9: <i>Modifications de la résistance interfaciale des piles lithium/soufre : (a) avant décharge et (b) après 50 cycles.....</i>	<i>33</i>
Figure III.10: <i>Schéma de principe de la préparation du composite carbone/soufre, telle que décrite par Nazar et al. [57]</i>	<i>33</i>
Figure III.11: <i>Propriétés électrochimiques dans l'électrolyte à base de carbonate. (a) Profils de tension GDC de S/(CNT@MPC) à 0,1 C. (b) performances aux cyclage S/(CNT@MPC) et S/CB à 0,1 C (les cercles bleus indiquent l'efficacité coulombienne de S/(CNT@MPC)). (c) profils de tension GDC S/(CNT@MPC) à différents taux de décharge/charge. (ré) Capacités de débit de S/(CNT@MPC) et S/CB.</i>	<i>34</i>
Figure III.12: <i>Confinement physique du soufre dans les pores ou feuillettes des matériaux lamellaires [57].....</i>	<i>35</i>
Figure III.13: <i>Capacité en décharge de quelques matériaux imprégnés.....</i>	<i>36</i>
Figure III.14: <i>(a) co-précipitation d'un composite soufre/graphène [58], (b) enrobage du Li₂S par de carbone, traitement thermique et dépôt par CVD. [61]</i>	<i>38</i>
Figure III.15: <i>Principe de fonctionnement d'une structure « yolk-shell ». [63]</i>	<i>39</i>
Figure III.16: <i>Quelques matériaux utilisés dans le piégeage des polysulfures, (a) oxyde de Graphène, carbone dopé et le g- C₃ N₄, (b) polymères fonctionnels, polyvinylpyrrolidone (PVP) et poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), (c) oxydes et sulfures métalliques, d) Ti₄O₇ et Ti S₂.....</i>	<i>40</i>
Figure III.17: <i>Démonstration de l'interaction forte de LiPS avec Ti₄O₇. (a) Un schéma montrant le transfert de densité électronique entre Li₂S₄ et TiO_x (jaune S, vert Li, bleu Ti, rouge O). (b,c) Flacons scellés d'une Solution Li₂S₄/THF (1), et après contact avec graphite (2), carbone VC (3) et Ti₄O₇ (4), immédiatement au contact, Performances électrochimiques des électrodes Ti₄O₇/S, (d) Profils de tension des électrodes positives Ti₄O₇/S à divers taux, (e) Performances de cyclage des composites Ti₄O₇/S avec différentes teneurs en soufre.</i>	<i>41</i>
Figure III.18: <i>Réduction de S₈ sur leTi₄O₇ métallique polaire, les LiPS s'adsorbent en surface et sont réduits en Li₂S via réduction méditée à l'interface.</i>	<i>42</i>
Figure III.19: <i>Exfoliation de composés lamellaires de type M_{n+1}AX_n. [65].....</i>	<i>42</i>
Figure III.20: <i>Remplacement de la liaison Ti-OH à la surface du MXene par une liaison S-Ti-C par traitement thermique ou par contact avec des polysulfures et cyclage performances de 70 % en poids S/d Ti₂C à C/5 et C/2. [66]</i>	<i>43</i>

Figure III.21: Confirmation visuelle du piégeage du polysulfure à des profondeurs de décharge. (a) Cellules 75S/KB et (b) 75S/MnO₂, les deux déchargés à C/20 entre le potentiel de circuit ouvert à 1,8 V sous conditions identiques. Performances électrochimiques du S/MnO₂. (c) Profils de tension de nanofeuillets de S/MnO₂ à des densités de courant allant de C/20 à 2C. le cercle en surbrillance montre l'absence de surtension. (d) Performances aux cyclages de nano-feuillets de S/MnO₂ aux taux C/5, C/2, 1C et 2C. Les cellules étaient soumises à un premier cycle de conditionnement lent à C/20 pour permettre l'accès de l'électrolyte à la matière active. (e) Schéma montrant l'oxydation du polysulfure initialement formé par le g – MnO₂ pour former du thiosulfate à la surface, concomitante avec la réduction de Mn⁴⁺ en Mn²⁺. [67] 44

Figure III.22: Réactivité chimique de différents oxydes métalliques avec les LiPS en fonction du potentiel redox versus Li/Li⁺, superposée à une courbe typique de voltamétrie cyclique Li-S (en rouge). *Les potentiels redox de ces oxydes métalliques sont tirés de la réf. [69]..... 45

Figure III.23: (a) Courbes initiales de charge/décharge pour S/V₂O₅–graphène (rouge), S/VO₂–graphène (bleu) et S/Co₃O₄ (noir) à C/20, (b) comparaison des performances de la tenue aux cyclages à C/2. [71] 46

Figure III.24: classement des matériaux hôtes cathodiques en fonction des énergies de liaisons. 47

Liste des tableaux

<i>Tableau I.1: Propriétés des électrolytes solides pour batteries tout-solide au lithium. [6,7].....</i>	<i>11</i>
<i>Tableau II.1: Comparaison des caractéristiques des différentes technologies de batterie actuelles.[19-22]</i>	<i>16</i>

Introduction générale

Nous vivons dans une société où la demande en énergie est croissante, et elle est à l'origine de l'explosion de nombres des recherches visant l'amélioration des performances des systèmes d'énergie embarquée, dont les batteries. Parmi ces efforts, la recherche de systèmes de générateurs électrochimiques, à haute densité d'énergie, d'une grande durée de vie, à coût modéré, sûrs et compatibles avec l'environnement.

Le progrès les plus attrayants réalisés durant les deux dernières décennies, est sans doute, l'accumulateur au lithium et Lithium-ion. En effet, le nombre important des travaux de recherches à travers le monde, s'est couronnés par la décernations du prix Nobel de chimie 2019 à trois scientifiques pour leurs travaux ayant contribué à l'évolution de la technologie. des batteries Lithium-ion.

En outre, plusieurs technologies de stockage d'énergie sont en cours de développement tant pour des applications mobiles que fixes, la technologie lithium-ion (Li-ion) est actuellement l'une des principales solutions de stockage pour la décennie à venir en raison notamment de son poids faible, sa tension en circuit ouvert élevée, sa capacité élevée et sa densité d'énergie supérieure aux autres technologies de batteries rechargeables classiques (Ni-MH, Ni-Cd et l'acide-plomb).

Cependant, les performances de la technologie Li-ion atteignent leurs limites théoriques, il est donc nécessaire de trouver de nouvelles technologies de substitution.

La technologie lithium-soufre (Li-S) est considérée comme une des solutions « post-Li-ion ». L'idée de combiner le lithium et le soufre dans des batteries, d'après l'histoire des batteries, date des années 1960. Dans cette optique, la technologie lithium / soufre (Li/S) se pose comme un candidat crédible et prometteur, Basées sur un matériau actif (le soufre élémentaire) moins coûteux et moins toxique que ceux habituellement utilisés dans les batteries Li-ion. le principal atout des électrodes positives à base de soufre est d'offrir une capacité spécifique théorique de 1672 mAh.g^{-1} , menant à une densité d'énergie théorique de 2567 Wh.kg^{-1} contre 387 Wh.kg^{-1} pour un système Li-ion (graphite/LiCoO₂). Elle est huit fois supérieure à celle des technologies de batterie actuellement commercialisées et pourrait permettre une transition énergétique attirante.

Cependant, malgré des décennies de développement, la batterie Li-S n'est toujours pas commercialisée. En effet, plusieurs problèmes liés à la chimie de Li-S subsistent, Il s'agit de :

- une cinétique de réactions limitée en raison de la nature isolante du soufre et les produits de réduction solides (Li_2S et Li_2S_2) ;
- une perte de capacité rapide due à la production de divers polysulfures solubles Li_2S_n ($3 \leq n \leq 6$) intermédiaires, ce qui donne lieu au phénomène appelé navette redox ;
- une interface Li / électrolyte mal contrôlée.

Plusieurs stratégies ont été explorées pour remédier à ses problèmes. Les principaux défis sont de développer des électrodes positives qui puissent réduire la solubilisation des polysulfures, un électrolyte solide à haute conductivité ionique et des cathodes efficaces compatible avec le système Li-S.

Cette étude est scindée en trois chapitres.

Le premier chapitre consiste en une généralité sur les générateurs électrochimiques, ainsi que leurs principes de fonctionnement. Ainsi qu'une revue bibliographique sur les batteries tout solides.

Le deuxième chapitre de cette étude se focalise sur les batteries Lithium-ion (Li-ion) et leurs problématiques actuelles et enfin, l'après batteries Li-ion.

L'essentiel de cette étude, ce trouve au troisième chapitre, dédié aux batteries Lithium / Soufre (Li-S) où sont abordés les avantages de ce type de batteries, leurs principe de fonctionnement, leurs limitations, inconvénients et enfin une chronologie de quelques solutions publiées dans la littérature, pour remédier aux différentes limitations des électrodes positifs.

Chapitre I: Générateur électrochimique

I.1. Définition

Un générateur électrochimique est une source d'énergie électrique obtenue par transformation directe d'énergie chimique.

Les générateurs électrochimiques sont destinés la production ou au stockage d'énergie électrique. Ils permettent de disposer d'une source d'énergie autonome indispensable pour les applications portables, pour les véhicules ou en cas d'absence ou de défaillance du réseau électrique [1].

I.2. Principes de fonctionnement

Un générateur électrochimique est composé de deux électrodes reliées à un circuit électrique extérieur et plongeant dans un compartiment rempli d'électrolyte (**Figure I.1**) ou dans deux compartiments séparés par une membrane perméable aux ions (**Figure I.2**).

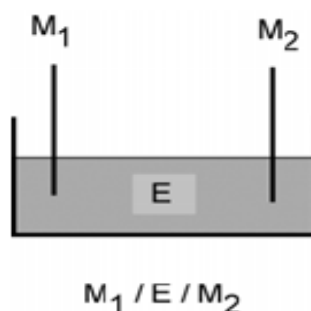


Figure I.1: Générateur électrochimique à un compartiment.

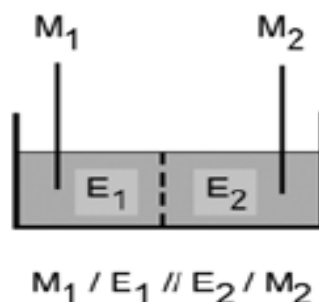


Figure I.2: Générateur électrochimique à deux compartiments.

L'anode est l'électrode où se produit la réaction d'oxydation et la cathode est l'électrode où se produit la réaction de réduction.

L'électrolyte est un conducteur ionique qui permet le transfert des ions entre les deux électrodes à l'intérieur du générateur électrochimique. Il peut être liquide ou solide [1].

✓ **Symbole**

Sur les schémas électriques, le symbole normalisé d'un élément de générateur électrochimique est formé de deux traits parallèles de longueurs différentes: le plus long correspond au pôle positif et le plus court au pôle négatif. Pour une batterie, le symbole est répété trois fois, indépendamment du nombre d'éléments (*Figure I.3*).



Figure I.3: Symbole normalisé d'un générateur électrochimique.

✓ **Décharge**

Un générateur électrochimique en fonctionnement délivre une énergie électrique à une charge extérieure (*Figure I.4*). Un courant sort du générateur par son pôle positif (qui est alors la cathode), traverse la charge puis entre dans le générateur par son pôle négatif (qui est alors l'anode). Les porteurs de charge dans cette partie du circuit sont des électrons qui se déplacent en sens inverse du courant puisque ce sont des charges négatives. à l'intérieur du générateur, l'électrolyte comporte des ions qui se déplacent de l'anode vers la cathode s'ils portent une charge positive (cations) ou dans le sens contraire s'ils portent une charge négative (anions).

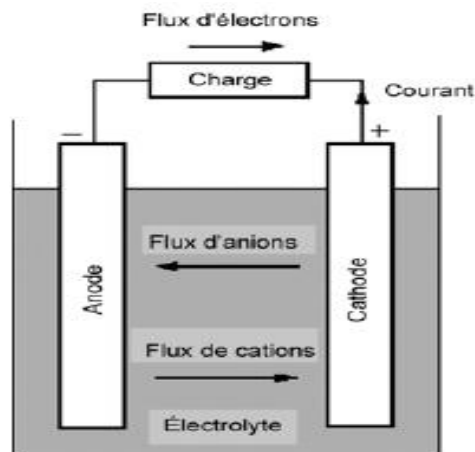


Figure I.4: Décharge d'un générateur électrochimique

✓ Charge

Si les piles et les piles à combustible ne peuvent fonctionner qu'en décharge, les accumulateurs peuvent par contre se recharger en recevant une énergie électrique d'une source extérieure (*Figure I.5*). Le sens du courant est alors inversé. Celui-ci sort de la source externe, entre dans le générateur électrochimique par son pôle positif (qui est devenu l'anode), le traverse puis sort par le pôle négatif (qui est alors la cathode). Le sens de déplacement des électrons et des ions est évidemment également inversé [1].

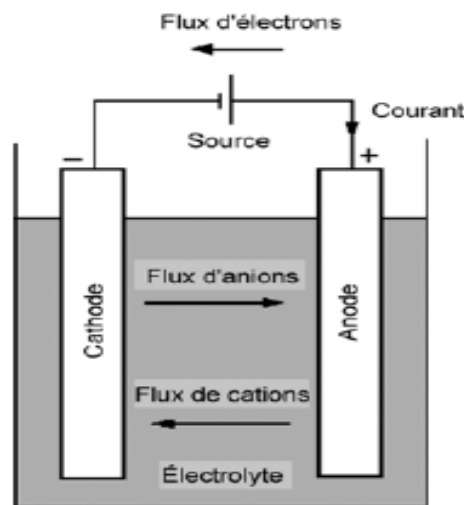


Figure I.5: Charge d'un générateur électrochimique

I.3. Types de générateurs électrochimique

On distingue trois grandes catégories de générateurs électrochimiques : les piles, les accumulateurs et les piles à combustibles.

- **Une pile:** est un générateur électrochimique qui n'est pas conçu pour être rechargé. Elle fournit l'électricité provenant de son potentiel chimique par construction (il n'y a pas de première charge à établir à la fabrication). Quand l'un des réactifs est épuisé, la pile est usée et il faut la jeter et la remplacer.
- **Un accumulateur:** est un générateur électrochimique conçu pour être rechargé. Il peut servir à stocker de l'énergie. L'énergie électrique provient de l'énergie chimique des réactifs, mais lorsque la quantité de réactifs atteint un certain seuil, il faut recharger l'accumulateur, c'est-à-dire le brancher sur une source de tension continue pour inverser le sens de la transformation chimique et reconstituer les réactifs de départ.
- **Une pile à combustible:** est un générateur électrochimique qui transforme l'énergie chimique en énergie électrique à partir de réactifs renouvelés continuellement [1].

I.4. Grandeurs caractéristiques d'un générateur électrochimique

- **Force électromotrice**

La force électromotrice E d'un générateur électrochimique est la différence de potentiel qui existe, en circuit ouvert, entre son électrode positive et son électrode négative. Il s'agit donc d'une grandeur positive, par définition.

- **Tension et courant**

La tension V aux bornes d'un générateur électrochimique est la différence de potentiel qui existe entre son électrode positive et son électrode négative. Il s'agit donc d'une grandeur positive, par définition.

L'orientation des conducteurs dans un générateur électrochimique est habituellement choisie pour que l'intensité I du courant soit positive, en utilisant la convention générateur pour une pile ou un accumulateur en décharge (*Figure I.6*) et la convention récepteur pour un accumulateur en charge (*Figure I.7*).

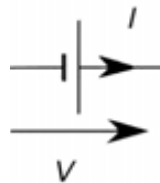


Figure I.6: Convention générateur.

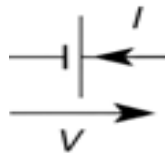


Figure I.7: Convention récepteur.

- **Capacité**

Lorsqu'un générateur électrochimique débite un courant d'intensité instantanée i pendant une durée Δt , il fournit au circuit extérieur une quantité de charge Q telle que:

$$Q = \int_0^{\Delta t} i dt$$

L'unité SI de quantité de charge Q est le coulomb (C), l'intensité i est en ampère (A) et la durée Δt en seconde (s).

Si le courant débité a une intensité constante I , la formule se simplifie:

$$Q = I \cdot \Delta t$$

La capacité d'un générateur électrochimique (pile ou accumulateur) est la quantité de charge maximale qu'il peut fournir dans des conditions de décharge spécifiées.

L'unité SI de capacité d'un générateur électrochimique est le coulomb (C), mais l'unité pratique est l'ampère-heure (Ah) qui correspond à 3600 C. Un sous-multiple couramment utilisé pour les piles et les petits accumulateurs est le milliampère-heure (mAh) qui correspond donc à 3,6 C.

- **Energie massique et énergie volumique**

Dans beaucoup d'applications, il est important de disposer d'un générateur électrochimique emmagasinant le plus d'énergie possible pour une masse ou un volume le plus faible possible. On est donc amené à définir :

- l'énergie massique W_m , rapport de l'énergie W que peut fournir le générateur électrochimique à sa masse m :

$$W_m = \frac{W}{m}$$

- l'énergie volumique W_v , rapport de l'énergie W que peut fournir le générateur électrochimique à son volume V :

$$W_v = \frac{W}{V}$$

L'unité SI d'énergie massique est le joule par kilogramme ($J \cdot kg^{-1}$) et l'unité SI d'énergie volumique est le joule par mètre cube ($J \cdot m^{-3}$), mais les unités pratiques sont respectivement le watt-heure par kilogramme ($Wh \cdot kg^{-1}$) et le watt-heure par mètre cube ($Wh \cdot m^{-3}$) ou le watt-heure par litre ($Wh \cdot L^{-1}$).

- **Cyclabilité**

Une qualité essentielle pour un accumulateur est de pouvoir être rechargée un grand nombre de fois. On appelle cyclabilité l'aptitude à supporter des cycles successifs de charge et décharge. Elle est chiffrée par le nombre maximal de cycles de charge et décharge [1].

- **Coefficient d'autodécharge**

Pour tout générateur électrochimique, il est important que le phénomène d'autodécharge soit limité afin que la capacité ne diminue pas trop lorsque le dispositif n'est pas utilisé.

Le coefficient d'autodécharge c_a d'un générateur électrochimique de capacité Q est défini par :

$$c_a = \frac{1}{Q} \cdot \frac{dQ}{dt}$$

c_a est un nombre négatif (la capacité diminue au cours du temps) qui s'exprime en inverse de seconde (s^{-1}).

Quand on peut considérer que le coefficient d'autodécharge est constant, il est possible de déterminer l'évolution de la capacité en fonction du temps en intégrant la formule précédente:

$$Q = Q_0 e^{c_a t}$$

Q_0 étant la capacité à $t = 0$.

Comme l'autodécharge reste limitée, la valeur absolue de l'exposant de l'exponentielle est petite devant 1 et la variation de capacité est pratiquement linéaire:

$$Q \approx Q_0 (1 + c_a t)$$

- **Le rendement**

Le rendement, ou efficacité coulombique, généralement sans dimension ou exprimé en pourcentage, correspond au rapport entre la capacité restituée par le générateur, et celle qu'il faut fournir pour le charger. Ainsi, une efficacité coulombique proche de 100% est recherchée, afin de ne pas perdre trop d'énergie entre la charge et la décharge des éléments [1].

I.5. Les batteries tout-solide

Une batterie est un assemblage de cellules électrochimiques appelées accumulateurs permettant de stocker et restituer de l'énergie électrique par le biais de réactions électrochimiques réversibles. Celui-ci est classiquement composé de deux électrodes, une positive et une négative. Les deux électrodes sont isolées physiquement par un séparateur poreux contenant l'électrolyte.

Généralement, nous avons des électrolytes liquides, et lorsque nous utilisons des électrolytes solides, nous appelons des **batteries tout-solides**.

I.5.1. Pourquoi remplacer les électrolytes liquides?

La technologie Li-ion conventionnelle est proche de ses limites de performances dans la mesure où il ne peut y avoir de compromis sur la durée de vie ou la sécurité. Les derniers systèmes Li-ion dit « avancés » ne dépasseront pas les densités d'énergie de 800 Wh.L⁻¹ ou 300 Wh/kg à l'échelle de la cellule.

Pour obtenir des densités d'énergie encore plus élevées, principalement volumiques, il faudrait pouvoir utiliser le Li métallique à la place du graphite à l'électrode négative. En effet, le Li-métal a une capacité spécifique environ dix fois supérieure au graphite. Mais le Li-métal n'est pas compatible avec un système contenant un électrolyte liquide à cause de la formation de dendrites induisant de sérieux problèmes de sécurité et de durée de vie. Les séparateurs poreux à base de polymères ne constituent pas une barrière physique suffisante pour stopper la propagation des dendrites.

I.5.3. Les matériaux d'électrolytes solides des accumulateurs lithium

L'augmentation de la densité d'énergie gravimétrique des batteries lithium liquides a montré un passage de 260 Wh.kg^{-1} à 770 Wh.kg^{-1} ces 10 dernières années. Or, il semble acquis que cette augmentation atteint sa limite. L'intérêt se porte maintenant sur des batteries haute densité de courant permettant des charges/décharges rapides. La voie tout solide offre alors une solution. Longtemps, les électrolytes solides ont présenté de faibles cinétiques de diffusion des porteurs de charge face aux liquides. Cependant les dernières études sur les matériaux d'électrolyte solide montrent des conductivités tout à fait comparables voire supérieures à celles des électrolytes liquides (cas de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ et $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ # $1.10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C). Enfin, l'utilisation d'électrolyte solide permet d'augmenter les courants et potentiels avant dégradation comparativement à la voie liquide. Les électrolytes classiques sont généralement des combustibles au contact de l'air et d'une source de chaleur, la stabilité des électrolytes solides est alors un gain. Il faut aussi noter le risque de diffusion des matériaux d'électrodes dans les électrolytes liquides induisant des autodécharges conséquentes. La diffusion des ions porteurs de charge (Li^+ étendu à la voie sodium : Na^+) ne se fait pas seule dans le cas des batteries à électrolyte liquide, les anions sont mobiles. La création de gradient de concentration à l'intérieur de la batterie est alors un frein à la réponse des électrolytes avec un risque de croissance dendritique. L'instabilité intrinsèque de l'électrolyte liquide est augmentée par des charges/décharges rapides. La stabilité plus élevée en température des électrolytes solides permet d'imaginer des températures de fonctionnement des accumulateurs plus élevées, mais aussi de lutter contre les risques de surchauffe de ces batteries [3-7].

D'un point de vue structural, les électrolytes sous forme de gel-polymère permettent une accommodation des interfaces lors des expansions volumiques des matériaux d'électrode [8]. Ainsi deux grandes voies sont ouvertes:

- De type I: l'utilisation de séparateur de type gel-polymère est une solution qui tire sa force d'une mise en oeuvre et en forme relativement aisée. Ces électrolytes offrent l'avantage d'une tenue mécanique élevée, par les propriétés de plasticité de ces matériaux et autorisent la réalisation de batteries flexibles. Deux cas :
 - Les électrolytes polymères solides (SPE)
 - Les électrolytes polymères gélifiés (EPG)
- De type II: l'utilisation d'un électrolyte solide de type verre, céramique, vitrocéramique ou composé cristallin. Ces cas amènent à des structures des assemblages plus complexes et doivent prendre en compte une barrière de diffusion entre les électrodes et l'électrolyte solide complexe. Les matériaux de types Lisicon

et thio-Lisicon offrent aujourd'hui des possibilités dans le cas du lithium. On notera que les pérovskites, grâce notamment à leur structure, permettent des applications de type séparateur électrochimique solide.

Le (**Tableau I.1**) résume l'ensemble des matériaux d'électrolyte des batteries lithium, la dernière ligne montre comparativement un matériau de type I (Polymère PEO).

Tableau I.1: Propriétés des électrolytes solides pour batteries tout-solide au lithium. [6,7]

Type	Matériaux	Conductivités	Avantages	Désavantages
Oxyde	Pérovskite Liscon ($\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$) Structure grenat ($\text{Li}_2\text{LaZr}_2\text{O}_{12}$) $\text{Li}_{3,3}\text{La}_{0,56}\text{TiO}_3$	10^{-5} à 10^{-3} S.cm ⁻¹	Stabilité chimique Propriétés Mécaniques Oxydation à haut potentiel	Non Flexible Coût élevé
Sulfure	$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_3$ $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_3\text{-MS}_x$	10^{-7} à 10^{-3} S.cm ⁻¹	Hautes conductivités Peu résistivité des joints de grain. Propriétés Mécaniques	Facilement Oxydable Sensible à l'humidité Comptabilité faible avec les matériaux de cathode
Hybride	LiBH_4 $\text{LiBH}_4\text{-}$ $\text{LiX}(\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ou $\text{I})$, $\text{LiBH}_4\text{-LiNH}_2\text{Li}_3\text{AlH}_6$ et Li_2NH	10^{-7} à 10^{-4} S.cm ⁻¹	Stable au contact de Lithium métallique Bonnes Propriétés Mécaniques	Sensible à l'humidité Comptabilité faible avec les matériaux de cathode
Halogénure	LiI , Spinelle Li_2ZnI et anti pérovskite Li_3OCl	10^{-8} à 10^{-5} S.cm ⁻¹	Stable au contact de Lithium métallique Bonnes Propriétés Mécaniques	Facilement Oxydable Sensible à l'humidité Comptabilité faible avec les matériaux de cathode Faibles conductivités
Borate/ Phosphate	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, Li_3PO_4 et $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$	10^{-7} à 10^{-6} S.cm ⁻¹	Durabilité chimique Mise en forme aisée Production de masse possible	Faibles conductivités
Couches minces	LiPON	10^{-4} S.cm ⁻¹	Stable au contact de Lithium métallique Stable avec les matériaux de cathode	Coûts élevés
Polymère	PEO	10^{-4} S.cm ⁻¹ (65-78°C)	Stable au contact de Lithium métallique Idéal pour des productions de masse Flexible	Stabilité thermique limitée Oxydation à faible voltage

I.5.4. Les microbatteries tout solide

Une microbatterie est une source d'énergie miniaturisée, elles sont définies comme un assemblage d'électrodes et d'un électrolyte solide déposés en couches minces de l'ordre du micromètre d'épaisseur. L'épaisseur totale du système est de 5 à 20 μm , sans l'encapsulation finale.

Les microbatteries au lithium sont préparées par dépôts successifs d'un collecteur de courant (acier inoxydable, par exemple), de l'électrode positive, de l'électrolyte solide (verre conducteur ionique) et de l'électrode négative sur un substrat rigide ou souple [9] (**Figure I.9**).

Elles sont ensuite encapsulées (film polymère ou autre) afin de les protéger de l'humidité. Leur principe de fonctionnement est identique à celui d'une batterie au lithium. Le schéma d'une telle microbatterie est représenté sur la (**Figure I.10**).

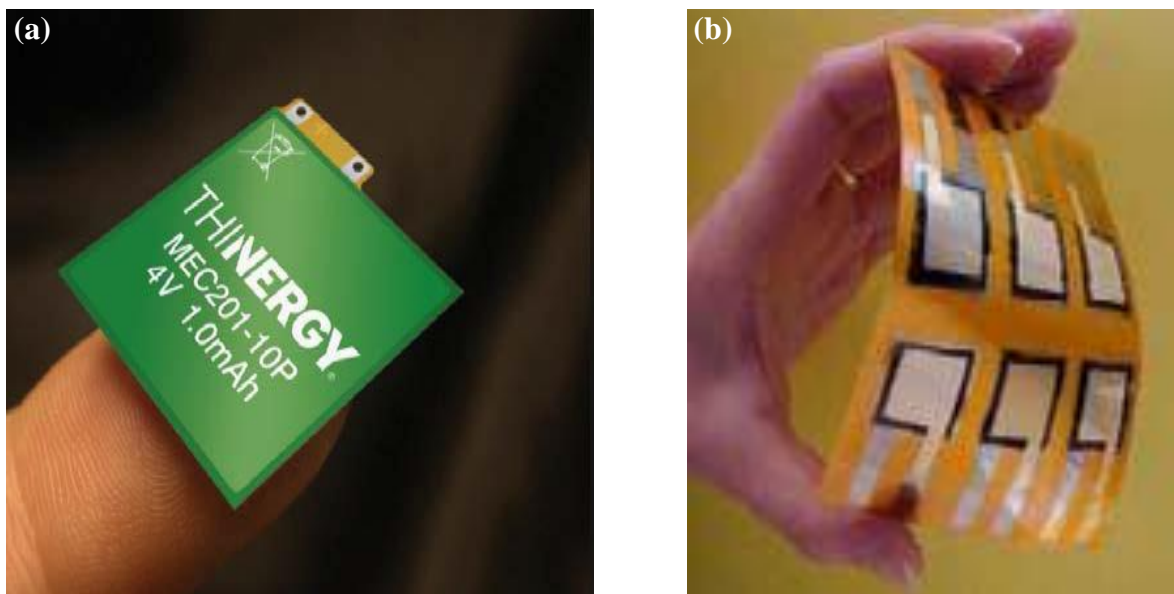


Figure I.9: (a) Micro batteries commerciales tout solide lithium de chez Infinite Power Solution, (b) Six microbatteries déposées sur un substrat souple.

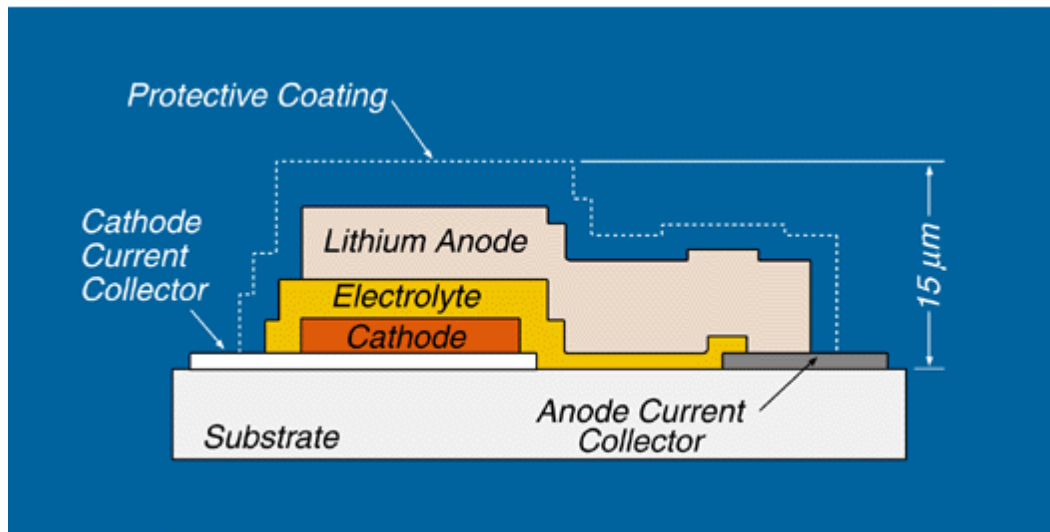


Figure I.10: Schéma d'une microbatterie.

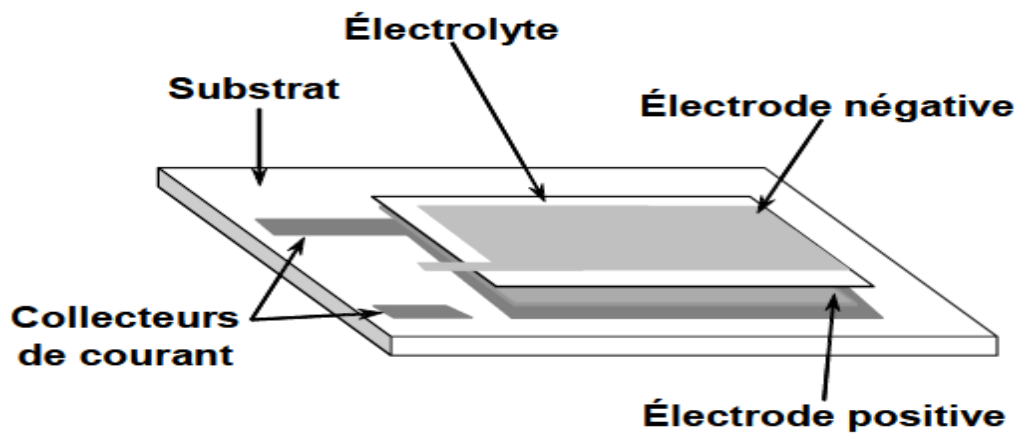


Figure I.11: Schéma d'une microbatterie avec les différentes couches minces empilées.

Chapitre II: Les batteries Lithium-ion (Li-ion)

II.1. Introduction

Au cours des décennies ayant suivi leur découverte des batteries Li-ion en 1970, et leur première commercialisation par Sony en 1991, les batteries lithium-ion sont devenues les plus utilisés, dans toute application en électronique mobile et dans les véhicules hybrides et électriques (Chevrolet, Tesla, Nissan, Renault...) [10]. Le défi essentiel, pour la recherche étant une autonomie de ces batteries Li-ion, plus performantes. En 2019, le Prix Nobel de Chimie fut attribué à John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino pour leurs travaux pionniers sur la technologie Li-ion, reflétant l'impact majeur de cette innovation sur la société humaine [11].

II.2. Technologie lithium-ion

La technologie Li-ion repose principalement sur l'intercalation des ions lithium dans les structures hôtes de ses électrodes positives et négatives. Les matériaux les plus couramment utilisés pour l'électrode positive sont des oxydes de métal lithié LiMO_x , où M est un métal tel que le cobalt ou une combinaison de métaux tels que le nickel, manganèse et cobalt (NMC). Pour l'électrode négative, un matériau graphitique est généralement employé, permettant l'intercalation et désintercalation des ions lithium au cours des cycles de charge/décharge [12]. Les deux électrodes sont isolées électriquement par un séparateur poreux. Celui-ci est imbibé de l'électrolyte liquide, classiquement composé de sels de lithium dissouts dans un solvant organique.

Au cours de la charge, les ions lithium se déplacent depuis l'électrode positive jusqu'à l'électrode négative où ils s'intercalent. Au cours de la décharge, le processus inverse se produit. La **(Figure II.1)** illustre schématiquement le principe de décharge d'une batterie Li-ion composée d'une électrode positive de LiCoO_2 et une électrode négative de graphite.

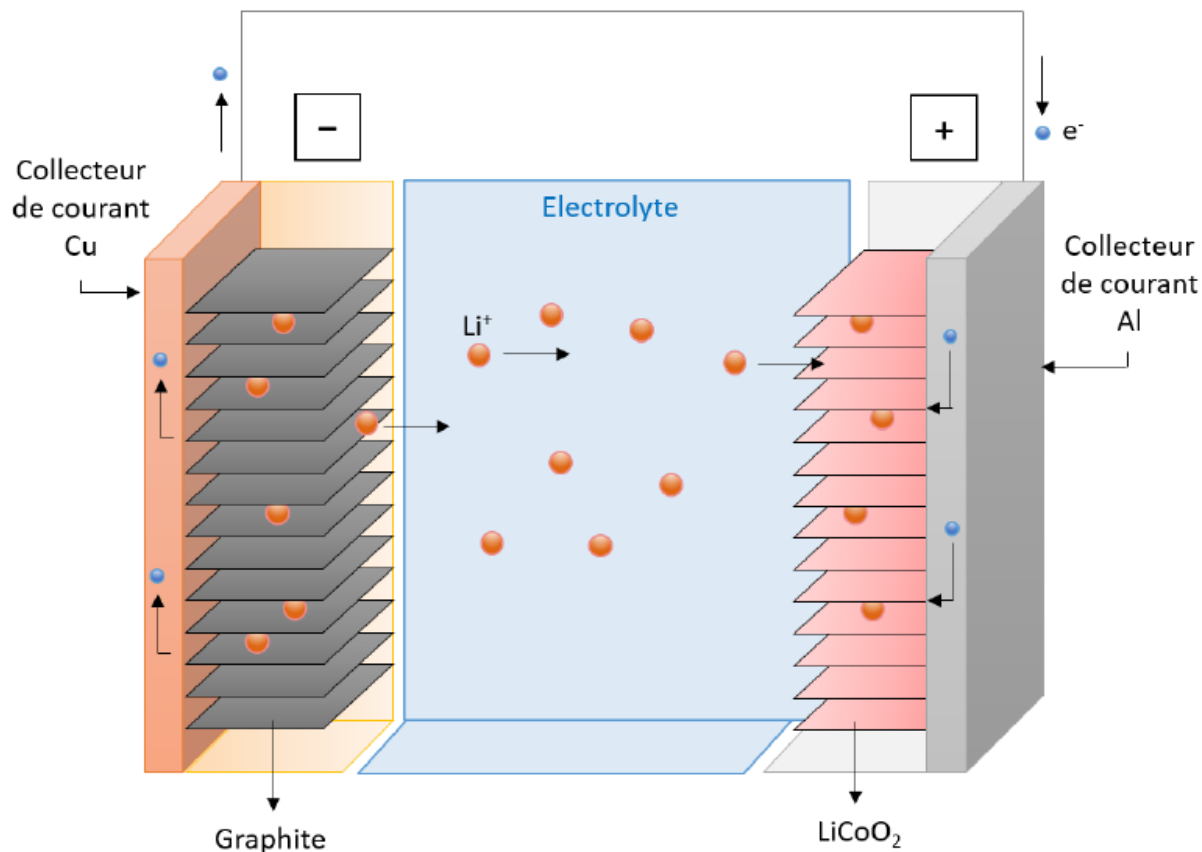


Figure II.1: Représentation schématique du fonctionnement en décharge d'une batterie Li-ion.

La technologie Li-ion fut le centre de l'attention de très nombreuses équipes de recherches académiques et industrielles au cours des quarante dernières années, permettant une optimisation de chacun des éléments qui la composent.

A l'électrode positive, trois grandes familles de matériaux se distinguent : les matériaux d'alliage, les matériaux de conversion, et les matériaux d'insertion (ou d'intercalation), comme présentés plus haut. Le plus répandu de ceux-ci est l'oxyde de cobalt LiCoO_2 (ou LCO), présentant de très bonnes capacités massiques et volumiques ($\sim 150 \text{ mAh.g}^{-1}$ et $\sim 500 \text{ mAh.cm}^{-3}$), ainsi qu'un haut potentiel vs Li/Li^+ ($\sim 4 \text{ V}$) [13].

A l'électrode négative, si le graphite reste le matériau le plus couramment utilisé (présentant une capacité théorique de 372 mAh.g^{-1}), d'autres structures de matériaux d'insertion carbonés ont été développées, tels que les nanotubes de carbone dont la conductivité électrique et les propriétés mécaniques ont permis d'atteindre des capacités très élevées de l'ordre de 1000 mAh.g^{-1} [14]. L'un des matériaux les plus prometteurs se trouve cependant être le **silicium**, dont la capacité théorique s'élève à 3570 mAh.g^{-1} et sur lequel portent de nombreux travaux d'optimisation [15,16].

[Chapitre II: Les batteries Lithium-ion (Li-ion)]

Enfin, les électrolytes principalement utilisés dans les batteries Li-ion commerciales demeurent des électrolytes liquides à base de sel de lithium (LiPF_6 , LiBF_4 ...) dissout dans un solvant organique, tels que les carbonates d'éthylène ou de diméthyle. D'autres types d'électrolytes liquides, tels que les liquides ioniques, présentent également des performances intéressantes mais restent difficiles à utiliser dans des conditions de température usuelles. De plus, les problématiques de sécurité liées à l'inflammabilité des électrolytes liquides en cas d'emballage thermique ont conduit les recherches à s'orienter vers des électrolytes de types polymères, gel ou solides à forte conductivité ionique [17].

Ainsi, le développement des batteries Li-ion au cours des dernières décennies engendrant une augmentation de leur performance et une diminution de leur coût de production [18] (*Figure II.2*), a permis d'asseoir leur domination vis-à-vis des technologies les ayant précédées (*Tableau II.1*).

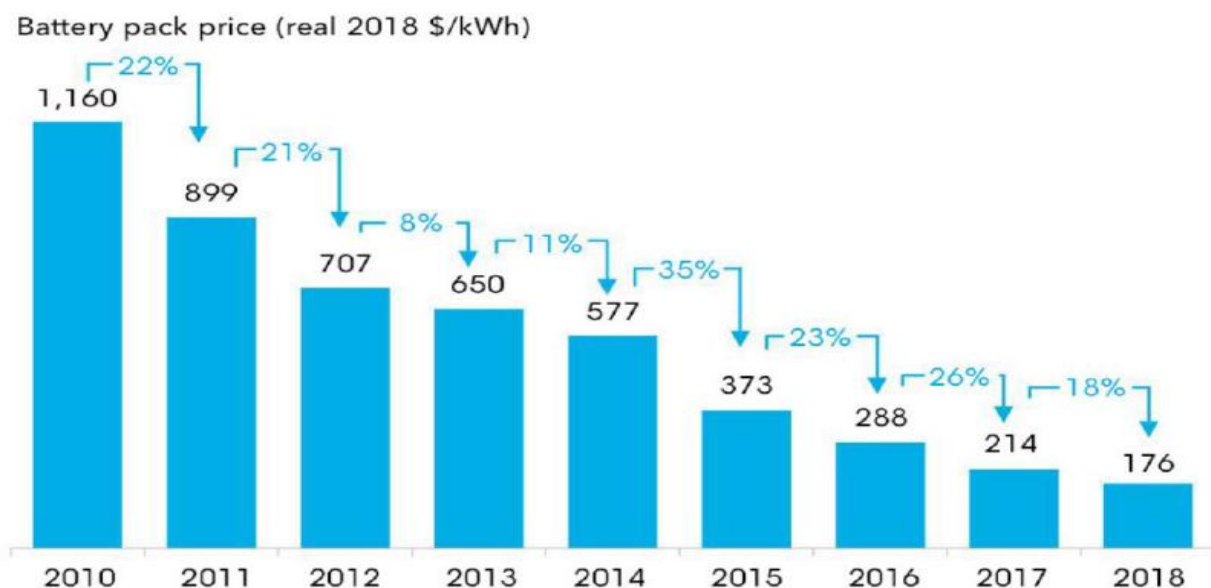


Figure II.2: Evolution du prix des batteries Li-ion (exprimée en \$/kWh). [18]

Tableau II.1: Comparaison des caractéristiques des différentes technologies de batterie actuelles. [19-22]

Technologie	Densité d'énergie (Wh kg^{-1})	Densité d'énergie (Wh L^{-1})	Densité de Puissance (W kg^{-1})	Durée de vie (nb de cycles)	Potentiel (V)	
Pb-acide	30-50	60-100	50-120	200-300	2V	
Ni-Cd	45-80	60-180	40-110	1000	1,2V	
NiMH	60-120	120-300	60-200	300-500	1,2V	
Li-ion	Cobalt	150-250	500-600	200-300	500-1000	3,6V
	Manganèse	100-250	300-700	250-400	500-1000	3,7V
	Phosphate de fer	90-120	~300	~200	1000-2000	3,2-3,3V

II.3. Domaines d'applications des batteries Li-ion

II.3.1. L'électronique

Les batteries lithium-ion sont déjà très largement utilisées dans tous les appareils électroniques grand public, comme les ordinateurs, les téléphones portables ou les lecteurs musicaux. Le leader japonais et mondial dans ce domaine est Sanyo, qui fabrique 90% d'accumulateurs Li-ion des téléphones portables au Japon. Il existe potentiellement autant d'applications pour le Li-ion que d'appareils dans une version portable qui présenterait un avantage par rapport à une version classique.

Les applications envisagées concernent notamment les domaines de la sécurité (systèmes de détection, de reconnaissance et de surveillance), militaire (moyens de communication, imagerie thermique et vision de nuit, systèmes de visée), l'aérospatial (batteries de satellites, robots et sondes spatiales – les électrodes sont dans ce cas faites de matériaux nobles, ce qui permet à la batterie de fonctionner à très basse température) ou encore en médecine (défibrillateurs et moniteurs portables).

II.3.2. Véhicules électriques

Le plus grand potentiel de croissance de la batterie Li-ion réside dans les moyens de transport, les bicyclettes à assistance électrique se répandent déjà, notamment en Chine, mais ce n'est pas encore le cas des voitures.

Si la capacité des batteries est actuellement insuffisante pour alimenter une voiture entièrement électrique sur de longues distances, elle est parfaitement adaptée à des véhicules hybrides qui la mettent à contribution sur les courtes accélérations et la recharge lors du freinage. Ce système permet de réduire la consommation de carburant d'environ 20%. Les normes toujours plus exigeantes en matière de rejet de CO₂ ainsi que l'envolée récente des cours de pétrole sont propices à la commercialisation de tels véhicules.

II.4. Verrous actuelles des batteries Li-ion

Les appareils électroniques nomades sont de plus en plus gourmands en énergie ce qui a motivé l'optimisation des performances de la technologie Li-ion. En effet, Les densités d'énergies actuellement atteintes sont autour de 250 à 300 Wh.kg⁻¹, celle souhaitées pour une utilisation dans une voiture électrique, sont estimées à plus de 400 Wh.kg⁻¹[23].

En outre, l'utilisation du cobalt dans les matériaux actifs d'électrode positive pose un certain nombre de problématiques. Il s'agit d'un matériau rare dont l'extraction s'effectue majoritairement en Afrique, plus particulièrement en République Démocratique du Congo, et dont le traitement s'effectue principalement en Chine. Sa rareté ainsi que les coûts de transports associés à sa production en font un matériau au prix élevé et au futur incertain [24,25]. De plus, les électrodes positives à base de cobalt présentent une instabilité à haute température accentuant les risques d'emballement thermique lors d'un mauvais fonctionnement de la batterie, ainsi qu'une toxicité élevée posant des risques à différents niveaux de son utilisation (de l'extraction du minerai jusqu'au recyclage potentiel des électrodes).

Le recyclage des batteries Li-ion s'avère lui aussi complexe et problématique. D'une part, les risques d'accident associés à l'instabilité thermique de certains composants de la batterie (en particulier si celle-ci n'est pas complètement déchargée avant son démantèlement) rend le processus d'extraction des matériaux recyclables de la batterie particulièrement délicat et onéreux. De nombreuses techniques sont employées pour séparer et extraire les matériaux contenus dans les électrodes des batteries Li-ion, en particulier les matériaux d'électrode positive (par dissolution, par séparation ultrasonique, ou encore par traitement thermique) [26]. Cependant, l'extraction des métaux contenus dans l'électrode positive, tels le cobalt, s'avère très gourmande en énergie et entraîne des conséquences néfastes pour l'environnement à travers la production collatérale d'eaux usées, résidus polluants, ou de gaz.

Ainsi, le contexte environnemental et énergétique actuel et les limitations des batteries Li-ion motive la recherche de nouvelles technologies de batterie, moins onéreuses et plus vertes, s'affranchissant de l'utilisation de métaux problématiques et se raréfiant, tels le cobalt.

II.5. Vision future des batteries

Certaines stratégies visant de nouvelles générations de batteries, s'orientent vers le remplacement du lithium par un autre matériau ayant des propriétés électrochimiques similaires: le sodium (le sodium étant 1000 fois plus abondant que le lithium sur Terre) [27].

Néanmoins, malgré l'intérêt récent et croissant porté à la technologie sodium-ion, sa densité d'énergie peine à entrer en compétition avec celle du lithium-ion, principalement en raison de ses porteurs de charges et matériaux d'intercalation plus massifs.

Les technologies phares envisagées pour les prochaines générations de batteries demeurent basées sur l'utilisation du **lithium métallique**. En effet, l'utilisation du lithium métallique comme matériau d'électrode négative présente un certain nombre d'avantages, mais dont l'exploration au début des années 70 avait été ralentie par les problèmes de sécurité liés à la formation de dendrites de lithium au cours des cyclages (phénomène détaillé au paragraphe I.2.3.) [23]. Il est cependant indéniable que l'utilisation d'une électrode négative à base de lithium métallique, avec une électrode positive à forte capacité spécifique, permet en théorie de dépasser les performances des batteries Li-ion en termes de densité d'énergie.

L'une des technologies recensées est le système **lithium/air (Li/air)**. L'un des attraits principaux de cette technologie est que l'un de ses matériaux clé, le dioxygène (O_2), est naturellement présent dans l'atmosphère et serait ainsi directement absorbé via une électrode positive poreuse. Ce dioxygène réagit ensuite avec le lithium, provenant d'une électrode négative en lithium métallique, pour former du Li_2O_2 stocké à l'électrode positive [28]. Une représentation schématique d'un système Li/air classique est présentée en (**Figure II.3**).

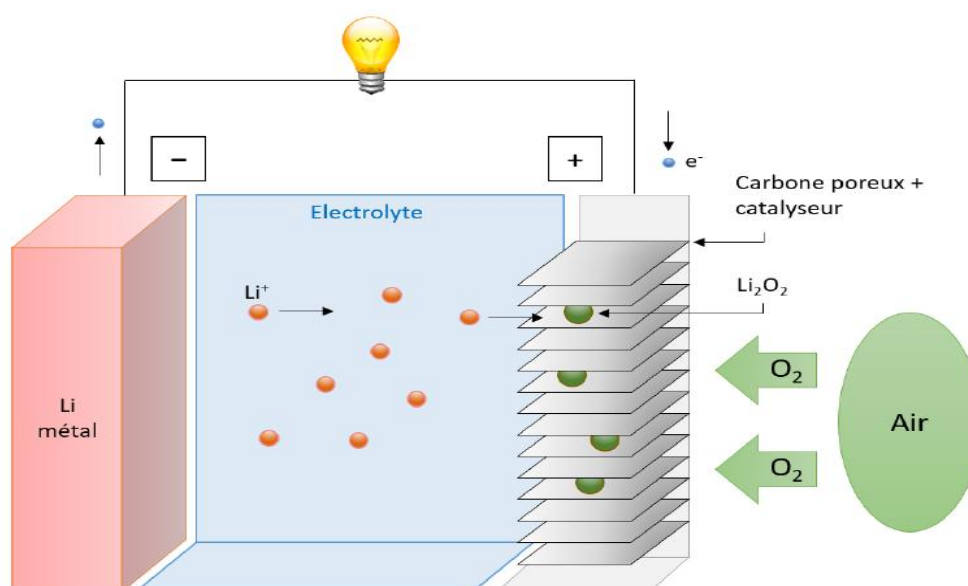


Figure II.3: Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie lithium-air.

Puisant une partie de ses réactifs dans l'atmosphère, cette technologie de batterie présente une densité d'énergie massique particulièrement élevée, avec une valeur théorique avoisinant les 12 000 Wh.kg⁻¹ [29]. Cependant, la forte réactivité du lithium avec l'air et l'eau rend ce système complexe et difficile à contrôler. Malgré un intérêt certain de la communauté scientifique pour la technologie Li/air, sa commercialisation n'est pas envisagée avant plusieurs décennies de recherche et d'optimisations supplémentaires.

La seconde technologie de batterie sans aucun doute la plus prometteuse à moyen terme est le système lithium/soufre (Li/S). Les progrès issus des nombreuses recherches effectuées au cours des dernières dizaines d'années sur cette technologie en font la plus réaliste et la plus à même d'être commercialisée dans un futur proche. Depuis 2010, le nombre de publication sur les batteries Li/S augmente chaque année, (*Figure II.4*).

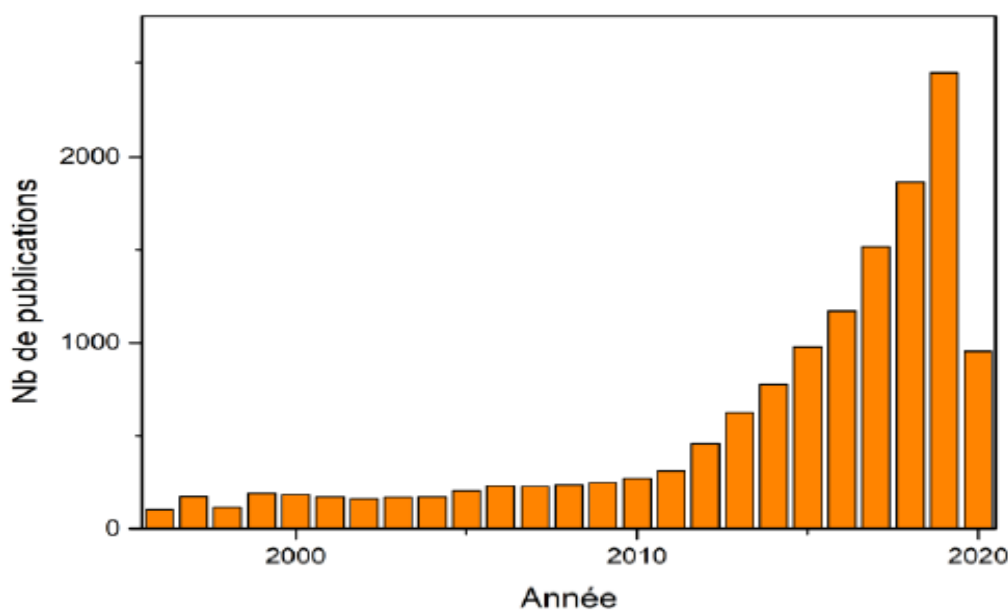


Figure II.4: Evolution du nombre de publications sur la thématique Li/S. (données de Elsevier, Janvier 2020)

Le chapitre suivant détaillera le principe de fonctionnement du système (Li/S), ses avantages et ses limites, ainsi que les domaines d'amélioration les plus récents pour certains de ses composants.

Chapitre III: Les batteries Lithium/Soufre (Li-S)

III.1. Contexte de l'étude

L'utilisation du soufre en tant que matériau d'électrode positive pour batterie au lithium remonte aux années 60, d'après l'histoire des batteries, c'est le système qui a été le premier utilisé dans les années 1962. Le premier brevet a été mentionné en 1969, il décrit le système Li-S à des hautes températures. Par la suite, quelques travaux sur le système Li/S ont été entrepris dans les années 70 et 80 [30-32], le développement de ce système a été relativement délaissé au profit des accumulateurs Li-ion. La raisons de cet abandon réside dans les risques associés à l'utilisation d'une électrode de lithium métallique, nécessaire dans la configuration classique d'un accumulateur Li/S. c'est illogique, un système qui existe depuis plus de 60 ans et qui n'a pas encore été commercialisé.

La question qui se pose, pourquoi ces derniers temps, autant d'intérêt pour ce système?

La technologie Li/S présente de nombreux avantages. La plus évidente est son matériau actif de l'électrode positive: le soufre. Un des dix éléments les plus abondants sur la planète, peu cher et non-toxique. Le soufre est un élément non métallique tétravalent, facilement extractible (mais inflammable). Ce composé se trouve à l'état natif sous forme de solide jaune, dans les régions volcaniques et notamment à proximité des sources chaudes. Le soufre élémentaire existe sous forme de solide moléculaire, c'est-à-dire qu'il est constitué de molécules associées entre elles par des liaisons Van der Waals. Les molécules sont elles-mêmes composées d'atomes de soufre arrangés sous forme de cycles à huit, d'où la dénomination S_8 . [33-35]

Le soufre élémentaire existe, à température ambiante, sous la forme polymorphe α thermodynamiquement la plus stable. Il cristallise dans le réseau orthorhombique faces centrées (groupe d'espace F_{ddd}).[34]. Sa masse molaire est de $32,066 \text{ g.mol}^{-1}$ et sa densité de $2,07 \text{ g.cm}^{-3}$.

Paramètres de maille:

$$a = 10,437 \text{ \AA}$$

$$b = 12,845 \text{ \AA}$$

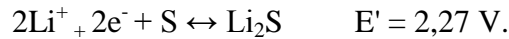
$$c = 24,369 \text{ \AA}$$

4 molécules de S_8 par maille [34].

[Chapitre III: Les batteries Lithium/Soufre (Li-S)]

Mais ce sont ses caractéristiques électrochimiques qui en font un candidat prometteur de matériau d'électrode. Chaque atome de soufre peut accueillir deux ions Li^+ (sous forme Li_2S), induisant une très haute capacité spécifique (1675 mAh.g^{-1}) et conduisant à une densité d'énergie massique théorique de la batterie Li/S très élevée (2567 Wh.kg^{-1}).

Si on fait les calculs théoriques basés sur la réaction:



$$\text{capacité spécifique} = \frac{n \times F}{M_s} (\text{As.g}^{-1}) = \frac{1000 \times n \times F}{3600 \times M_s} (\text{mAh.g}^{-1}) = 1675 \text{ mAh.g}^{-1} \text{ de soufre}$$

Avec:

n = nombre d'électrons échangé = 2

F = La constante de Faraday = 96485 C

M_s = masse molaire du soufre = 32 g.mol^{-1}

En pratique, cette densité d'énergie massique se situe entre 400 et 600 Wh.kg^{-1} , ces valeurs restent largement supérieures aux limites actuelles des batteries lithium-ion autour de 340 et 350 Wh.kg^{-1} , soit un facteur de 8, d'où à priori, ce système est très intéressant.

(Figure III.1) [34].

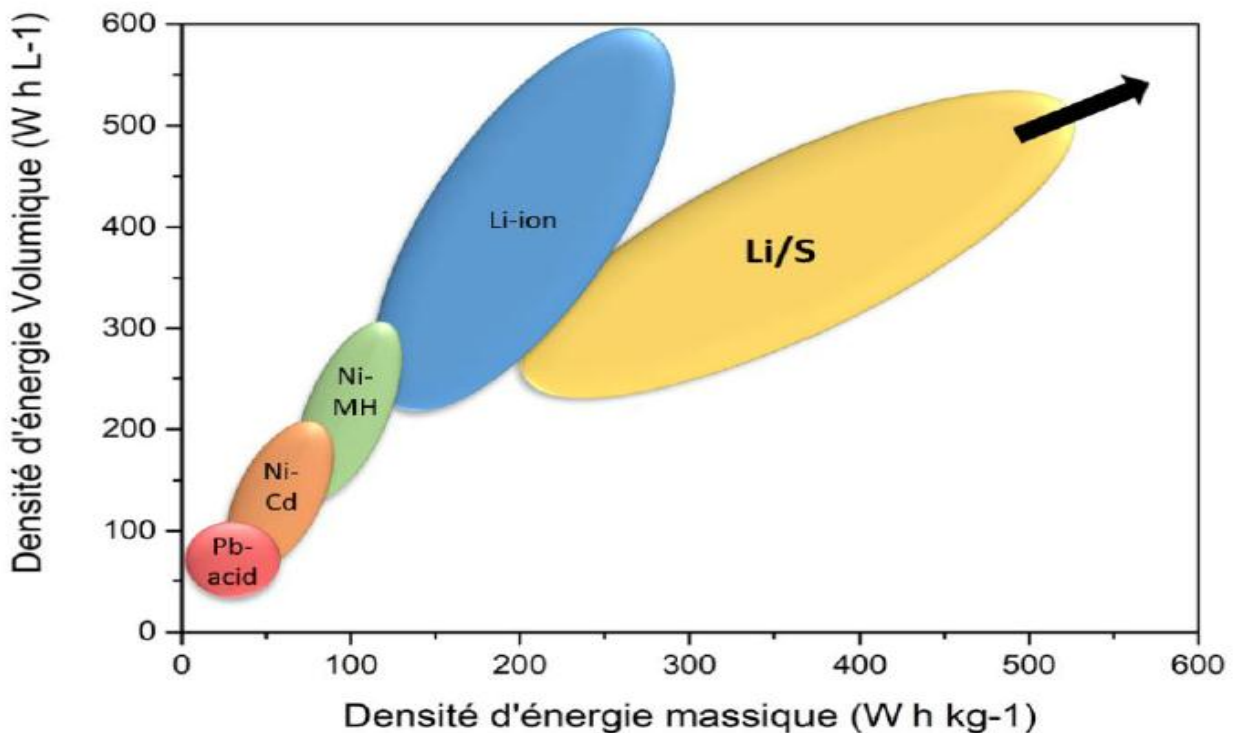


Figure III.1: Densités d'énergies massiques et volumiques des différents types de batteries. [23]

Par ailleurs, ce système présente beaucoup de problèmes et de verrous.

- La densité d'énergie théorique de ce système est de 2567 Wh.kg^{-1} mais en pratique elle est de l'ordre de 380 Wh.kg^{-1} .
- Le nombre de cycle des batteries Li-S est relativement limité à moins de 100 cycles.
- La dissolution du soufre partiellement réduit ($\text{S}_x^{\text{n-}}$), les espèces réduites sont des polysulfures de lithium, solubles dans l'électrolyte organique, ce qui engendre:

→ Perte de matières actives.

→ Perte de capacité / énergie.

→ Phénomène de couple navette.

- le caractère isolant du soufre ($\rho = 5 \times 10^{-30} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C).

III.2. Principe de fonctionnement d'une batterie Li-S

De manière classique, une batterie Li/S est constituée d'une électrode positive composite à base de soufre et d'une électrode négative en lithium métallique séparées par une membrane poreuse imbibée d'électrolyte liquide. (**Figure III.2**) [28]

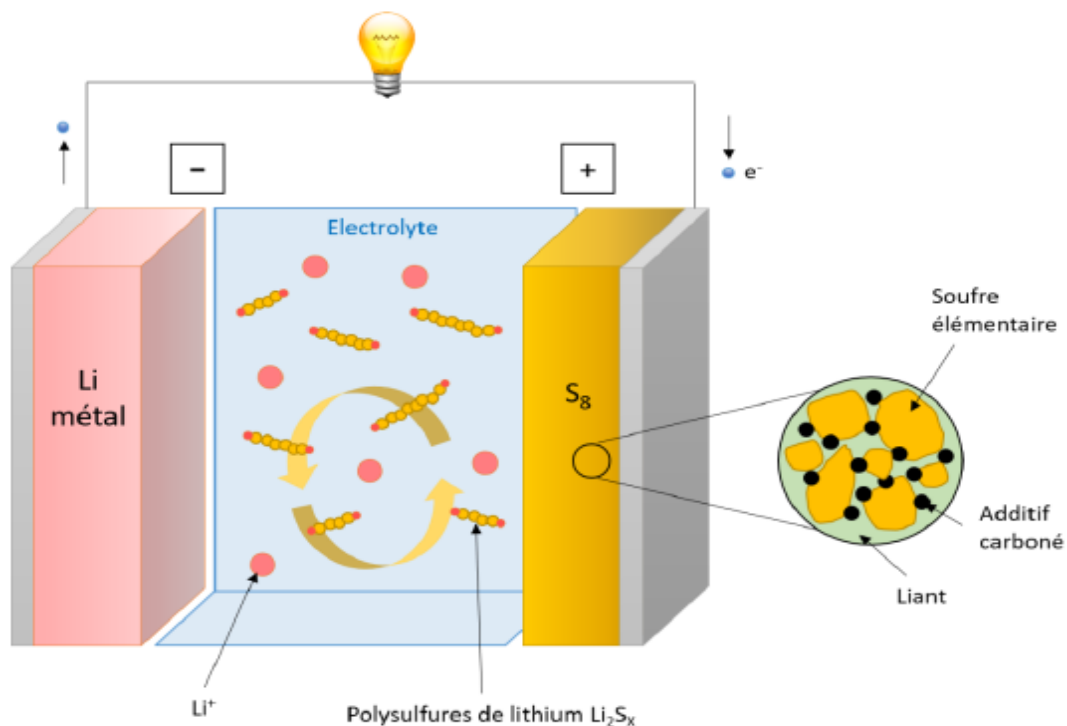
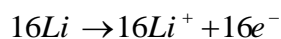


Figure III.2: Configuration schématique d'une cellule Li-S typique, comprenant la cathode au soufre, l'anode au lithium et l'électrolyte liquide.

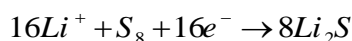
Il est nécessaire d'ajouter à l'électrode positive un additif conducteur, généralement du carbone nanométrique, afin de conférer à l'électrode une meilleure conductivité électronique. Un liant polymère est utilisé pour garantir l'homogénéité et la cohésion de ces deux composants, ainsi que l'adhésion de ceux-ci au collecteur de courant, généralement un feuillet d'aluminium.

L'électrode négative est composée d'une feuille de lithium métallique solide. De ce fait, l'état initial d'une batterie Li/S classique après assemblage est l'état chargé.

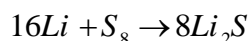
Au cours de la décharge de nombreux équilibres de réactions surviennent impliquant des réactions électrochimiques successives entre le soufre élémentaire et les ions lithium [36]. La réaction de l'oxydation de l'électrode négative de lithium métallique peut être décrite comme suite:



A l'électrode positive, le soufre est réduit tout en acceptant les ions Li^+ , selon la réaction suivante :



Donnant ainsi la réaction totale :



Cette réaction se produit avec une tension moyenne de 2,17 V environ. L'échange de 16 électrons et la légèreté du soufre en comparaison des métaux usuels des batteries Li-ion confèrent à l'électrode positive sa forte capacité d'environ 1672 mAh.g^{-1} . Cependant, les mécanismes intermédiaires ayant lieu au cours de la décharge et de la charge de la batterie sont plus complexes et impliquent la formation de différents polysulfures de lithium Li_2S_x ($8 \geq x \geq 2$) ayant des différentes chaînes linéaires, comme détaillé dans la courbe électrochimique (**Figure III.3**); Le mécanisme de décharge de l'accumulateur Li/S n'est pas une réaction d'insertion, de conversion, ni d'alliage, comme c'est le cas pour le système Li-ion. En effet, pour les batteries Li/S, la matière active passe successivement de l'état solide à l'état soluble, en fonction de l'état de charge de l'accumulateur. La majeure partie du mécanisme de réduction (décharge) se produit en solution, et il est alors possible de parler de catholyte (= cathode dissoute dans l'électrolyte, terme défini dans la littérature par Rauh *et al.*).[31]

Le potentiel en fonction de la capacité. Ce qui est intéressant c'est que ces polysulfures de lithium formés ont des couleurs différentes donc des spectres d'absorption différents ce qui permet de comprendre les mécanismes de leurs formation (**Figure III.3**).

Il semble qu'à l'heure actuelle, le mécanisme exact de réduction du soufre élémentaire en électrolyte organique est encore incertain.

En effet, la molécule de départ est S_8 , les premiers composés formés sont les polysulfures de lithium a chaines longues, tels que Li_2S_8 ou Li_2S_6 . Ces polysulfures de lithium étant solubles dans les électrolytes organiques, la première étape de décharge consiste donc en la solubilisation de la matière active dans l'électrolyte, et la production de polysulfures de lithium a chaines longues en solution. Puis, au fur et à mesure que la réduction du soufre se poursuit, la longueur de chaîne des polysulfures est graduellement réduite, et des composés tels que Li_2S_5 , Li_2S_4 ou encore Li_2S_2 , sont formés en solution. Enfin, le produit final de réduction est le sulfure de lithium (Li_2S), qui est insoluble dans les électrolytes organiques. Ainsi, la dernière étape du mécanisme de réduction du soufre consiste en la précipitation de la matière active soufrée [37-39].

Les mécanismes de formation des polysulfures vont dépendre des électrolytes, de leurs stabilités, de leurs polarités et des sels

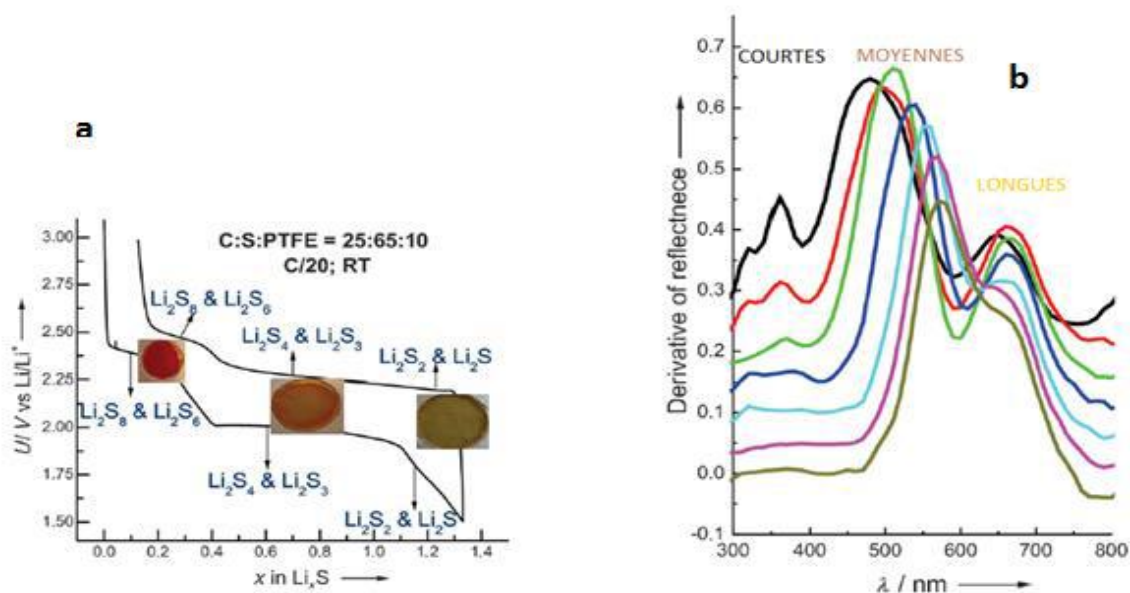


Figure III.3: (a) Les couleurs typiques des polysulfures dissous (Li_2S_8 , Li_2S_4 et Li_2S_2) dans 1m bis(trifluorométhane) sulfonimide sel de lithium (LiTFSI) dans un électrolyte à base de sulfolane. (b) Les dérivées spectres UV/Vis correspondants des différents polysulfures Li_2S_x (où $x=2-8$). [40]

Le problème vient en grande partie des nombreux équilibres de réactions, notamment de dismutation et d'antidismutation, qui existent en solution, et rendent complexe l'étude des solutions de polysulfures de lithium. La courbe de décharge typique d'un accumulateur Li/S est présentée sur la (Figure III.4). [41]

La courbe de décharge présente deux plateaux d'allures différentes. Le plateau a haut potentiel, *i.e.* entre 2,4 et 2,2 V vs. Li^+/Li , est pentu et relativement court. En revanche, le plateau observable a plus bas potentiel, *i.e.* à environ 2 V, est relativement plat et beaucoup plus long.

Au final, le potentiel moyen de décharge est de l'ordre de 2,1 V vs. Li^+/Li , ce qui permet d'en déduire la densité d'énergie massique théorique, potentiellement accessible, de l'ordre de 2445 Wh.kg^{-1} de Li_2S nettement plus importante que celle de $\text{Li-ion} = 416 \text{ Wh.kg}^{-1}$ de $\text{LiCoO}_2/\text{LiC}_6$.

$$\begin{aligned}
 & \text{S}_8 + 16\text{e}^- \rightarrow 8\text{S}^{2-} \\
 & (\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + 1\text{e}^-) \times 16 \\
 & \text{S}_8 + 16\text{Li} \rightarrow 8\text{Li}_2\text{S} \\
 & Q_{th} = \frac{1000 \times n \times F}{3600 \times (2M_{\text{Li}} + M_{\text{S}})} \\
 & Q_{th} = 1165 \text{mAh.g}^{-1} \\
 & D_{th} = 2445 \text{mWh.g}^{-1}
 \end{aligned}$$

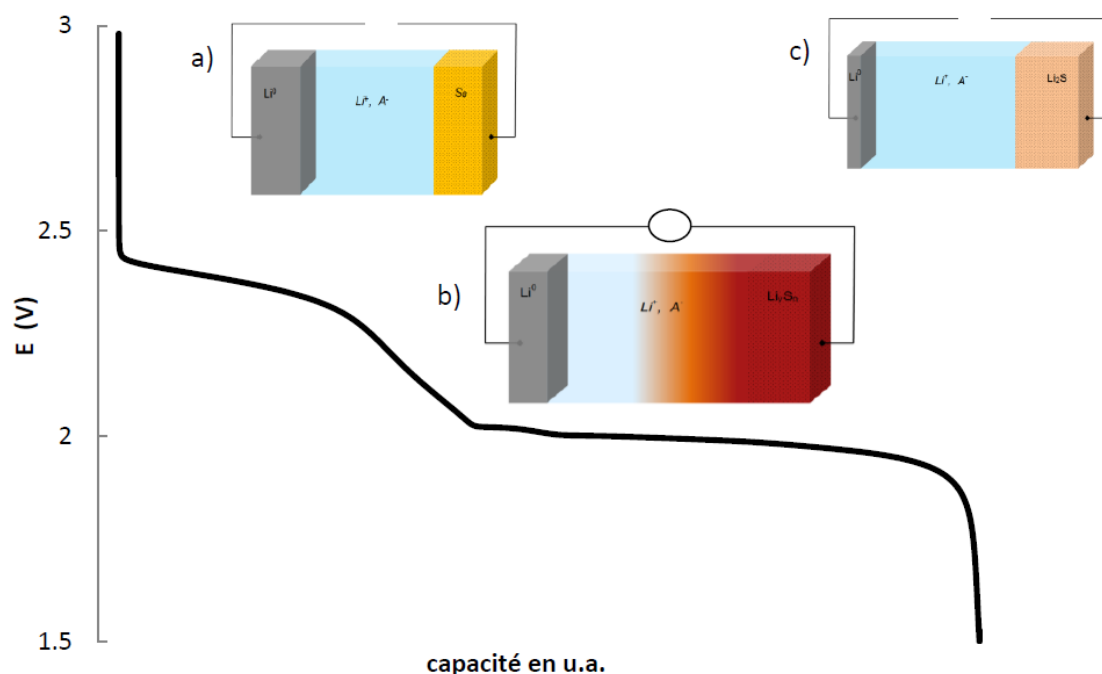


Figure III.4: Courbe de décharge typique d'un accumulateur Li/S. [41]

Au faite, l'allure de cette courbe de décharge, n'est pas encore totalement expliquée pour le système Li-S. Le profil de décharge d'un accumulateur Li-ion est généralement révélateur du mécanisme d'insertion électrochimique du matériau, et chaque plateau est relié à une transition de phase. Cependant, puisqu'il ne s'agit pas, dans le cas de l'accumulateur Li/S, d'un mécanisme d'insertion des ions lithium, mais plutôt de réactions dissolution/précipitation, il est donc difficile de prédire l'évolution du potentiel en décharge. Cette complexité implique que l'allure de la courbe dépend de la configuration de l'électrode positive et des facteurs influençant la nature/proportion des espèces solubles.

III.3. Limitations et inconvénients du système Li-S

Les différents composants de la batterie Li/S (électrode positive, électrolyte, électrode négative) présentent chacun leurs limitations propres. Bien que souvent reliées, celles-ci sont détaillées une à une ci-dessous.

III.3.1. Inconvénients d'électrode positive

L'un des inconvénients majeurs liés à l'utilisation du soufre en tant que matériau actif d'électrode positive est sa **très faible conductivité électronique** ($\sigma = 5.10^{-30} \text{S.cm}^{-1}$ à 25°C).

En conséquence, la cinétique de réaction à l'électrode positive est quasi nulle sans l'ajout d'un additif conducteur électronique, tel que le noir de carbone.

Les proportions de soufre/carbone/liant utilisées permettant un compromis entre la quantité de matière active et la conductivité de l'électrode sont de l'ordre de 80/10/10 %_m.

Le second inconvénient lié au soufre est sa **solubilité importante** dans les électrolytes organiques généralement utilisés dans les batteries Li/S. En effet, le soufre partiellement soluble dans les solvants organiques diffuse au travers de l'électrolyte liquide, gagne la surface de l'électrode négative, réagit chimiquement avec le lithium et le corrode. De ce fait, l'autodécharge des accumulateurs Li/S est souvent importante, en circuit ouvert de même qu'en fonctionnement [42,44].

Ainsi, des batteries stockées pendant plusieurs dizaines de jours avant utilisation peuvent voir leur capacité initiale grandement réduite par ce phénomène.

Comme mentionné plus haut, le soufre peut constituer jusqu'à 80% de la masse de l'électrode positive. Au cours de la décharge, l'intégralité du soufre se réduit sous forme de polysulfures solubles dans l'électrolyte, avant d'être redéposé sous forme de Li_2S en fin de décharge. Ces phénomènes de dissolution/déposition successifs causent d'importantes **variations volumiques** et donc **morphologiques** à l'électrode positive [45,47]. Ces variations peuvent entraîner un effondrement de l'électrode ainsi qu'une déconnexion de certaines parties du domaine carbone/liant du collecteur de courant, résultant en une diminution de la surface active de l'électrode. Une baisse de capacité caractéristique est observable sur les premiers cycles de vie d'une batterie Li/S, fortement corrélée à ces modifications morphologiques.

La formation de Li_2S en fin de décharge conduit à une expansion volumique de l'électrode (de près de 80%), sa densité étant de $1,66 \text{ g.cm}^{-3}$ comparé à $2,07 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le soufre élémentaire initial [45]. De plus, le Li_2S est lui aussi isolant électronique, il est susceptible de passiver (i.e. former une couche inerte) la surface active de l'électrode, augmentant la résistance interne et la polarisation de la cellule, pouvant bloquer les réactions électrochimiques. Cette accumulation de Li_2S peut dans certains cas s'avérer irréversible et faire chuter drastiquement la capacité de la batterie au cours du cyclage.

Pendant la réduction, il y a migration des polysulfures solubles formés vers l'électrode négative où ils sont réduits chimiquement en polysulfures plus courts et retournent vers la cathode où ils seront oxydés. C'est ce qu'on appelle phénomène de **navette redox**. Cet effet navette est responsable de la capacité excédentaire qu'on observe lors de la charge, (*Figure III.5*).

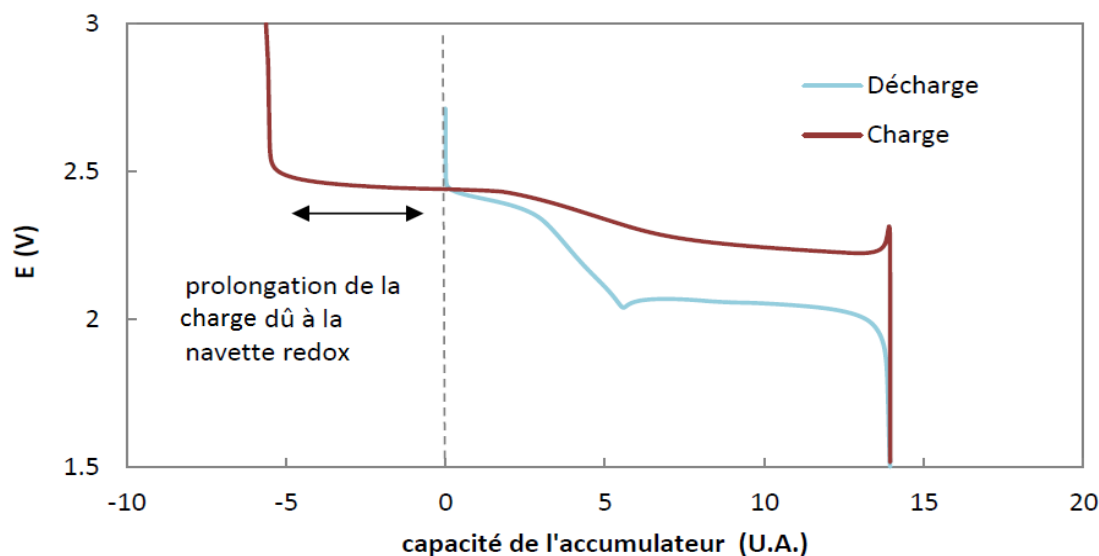


Figure III.5: Cycle de décharge- charge typique d'un accumulateur Li/S classique, charge anormalement longue dû à la navette redox. [41]

III.3.2. Inconvénients d'électrolyte

La **solubilisation des polysulfures de lithium** dans l'électrolyte est au coeur du fonctionnement des accumulateurs Li/S. Cependant cette mécanique particulière entraîne son lot d'inconvénients pouvant mener à une perte de capacité ou d'efficacité de la batterie. D'une part, l'augmentation de la concentration en polysulfures de l'électrolyte résulte en une augmentation progressive de la viscosité de ce dernier, affectant la conductivité ionique et la résistance interne de la cellule. Aussi, les polysulfures peuvent diffuser jusqu'à l'électrode négative et former une couche barrière à sa surface, résultant là aussi en une perte de capacité de la cellule.

Par ailleurs, si la précipitation du Li_2S a lieu assez tôt dans le processus de décharge (dès le début du second plateau). Celle-ci passive la surface de l'électrode positive, la rendant isolante et donc inactive pour la réduction d'une partie des espèces soufrées restantes dans l'électrolyte. Ce qui a pour conséquence, que les capacités théoriques ne sont jamais atteintes [48,49].

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

De plus, les espèces solubles sont susceptibles de faire des allers-retours entre les deux électrodes au cours de la recharge. Ce phénomène, décrit pour la première fois par Mikhaylik et al. en 2004, est appelé « **navette rédox** » et est illustré en **(Figure III.6)** [50,51]. Lors de la charge, les chaînes courtes de polysulfures s'oxydent à l'électrode positive pour former des chaînes plus longues. La concentration en longues chaînes de polysulfures est alors plus importante près de l'électrode positive, créant un gradient de concentration dans l'électrolyte. Les longues chaînes diffusent alors jusqu'à l'électrode négative, où elles sont à nouveau réduites à sa surface, formant des chaînes plus courtes. Ces chaînes courtes diffusent une fois de plus vers l'électrode positive, et ainsi de suite.

Ce phénomène a pour conséquence de ralentir les interactions ioniques dans l'électrolyte, en particulier si la mobilité des espèces ioniques est importante (haute température, faible viscosité de l'électrolyte ou faible régime de cyclage). La navette rédox peut ainsi engendrer une charge s'éternisant, « quasi-infinie », réduisant l'efficacité coulombique de la cellule.

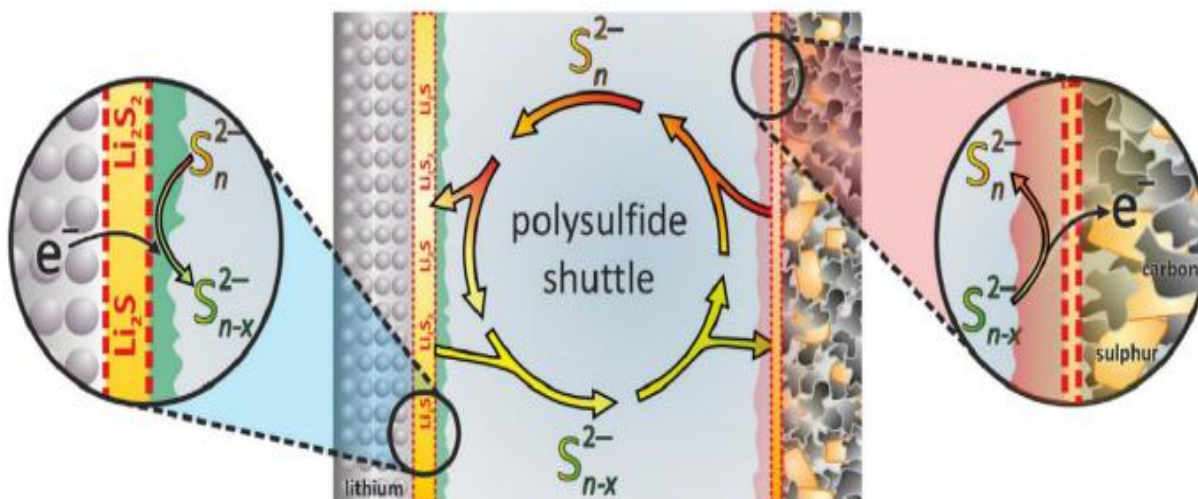


Figure III.6: Illustration du phénomène de navette rédox. [40]

Le mécanisme navette se produit à potentiel constant. En revanche, sa mise en place dépend de la capacité des espèces à diffuser à travers de l'électrolyte. Celle-ci est donc fonction du régime de cyclage, qui fixe le temps dont dispose les espèces pour diffuser à travers de l'électrolyte (mécanisme visible à bas régime). De même, la température de cyclage (Figure III.7.a), ainsi que la viscosité des solvants d'électrolyte (Figure III.7.b), jouent un rôle important sur ce mécanisme navette, puisque ces paramètres fixent la mobilité des espèces dans l'électrolyte (mécanisme navette favorisé à température élevée ou pour des faibles viscosités).

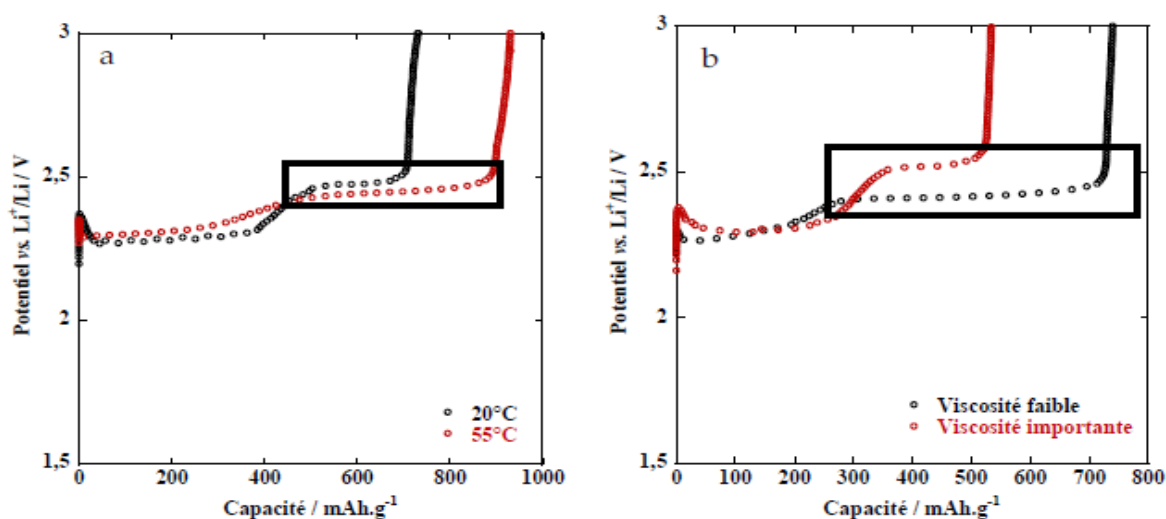


Figure III.7: Courbes de charge galvanostatique d'accumulateurs Li/S. Sur la gauche (a), influence de la température de cyclage (formulation d'électrolyte à base de tétraéthylène glycol diméthyléther). Sur la droite (b), influence de la viscosité du solvant d'électrolyte (formulations d'électrolytes à base de monoéthylène glycol diméthyléther vs. polyéthylène glycol diméthyléther). [52]

Si cette navette est partielle, c'est-à-dire si l'oxydation à l'électrode positive est plus rapide que la réduction à l'électrode négative, l'accumulateur continue de se charger progressivement, et la borne supérieure de cyclage est atteinte au bout d'un certain temps. La charge totale de l'accumulateur est possible mais très longue, ce qui entraîne une chute importante de l'efficacité coulombique. En revanche, ce mécanisme navette peut aussi se mettre en place à l'infini (*Figure III.6*), si la mobilité des espèces est favorisée. Dans ce cas, l'accumulateur n'est jamais totalement chargé, ce qui pose problème pour les cycles suivants, et la mise en place de ce mécanisme navette n'est donc pas souhaitable [52].

III.3.3. Inconvénients d'électrode négative

L'utilisation d'une électrode négative à base de lithium métallique pose un nombre de problématiques connues. Tout d'abord, le lithium est **hautement réactif** à l'air, l'eau et les composés organiques. Non seulement sa manipulation en dehors d'une atmosphère contrôlée peut s'avérer complexe et dangereux, mais il est aussi courant qu'un film de passivation SEI (*solid electrolyte layer*) se forme à la surface du lithium durant les différentes étapes précédant l'assemblage d'une cellule, ou même pendant l'utilisation de la batterie.

Ensuite, l'inconvénient majeur de l'utilisation de lithium métallique est la possible formation de **dendrites de lithium** (illustré en *Figure III.8*) lors des cycles de charge/décharge de la batterie [53-55]. Les dendrites sont des croissances de lithium provenant d'un dépôt inhomogène progressif. A terme, ces dendrites peuvent percer le séparateur et atteindre l'électrode positive, causant un court-circuit du système et un emballement thermique.

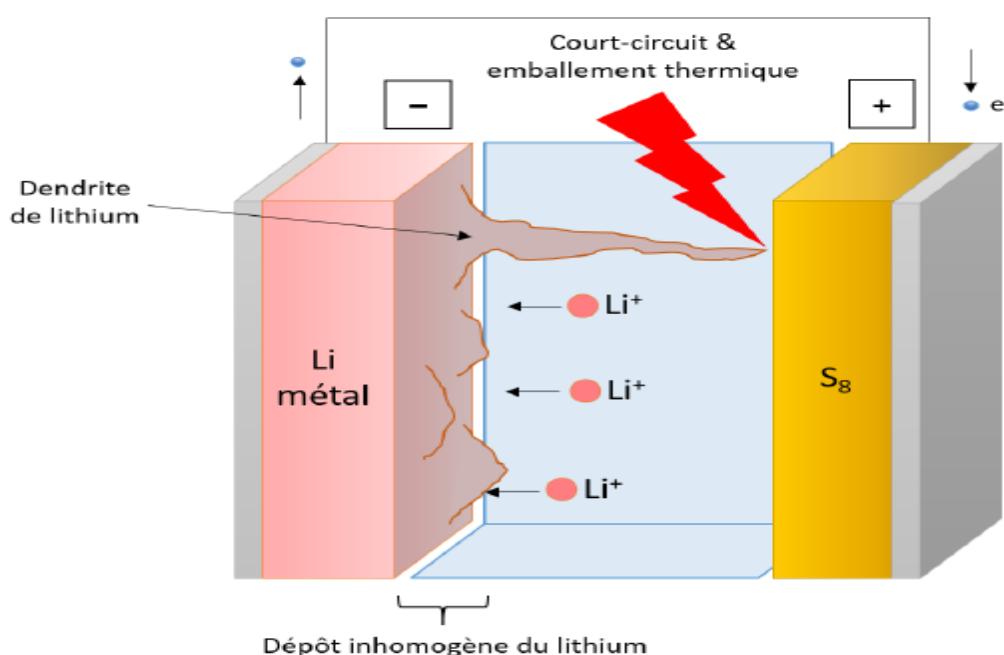


Figure III.8: Illustration d'un court-circuit provoqué par la croissance de dendrites de lithium dans une batterie Li/S. [40]

Le lithium métal est très réactif vis-à-vis des électrolytes organiques et leurs impuretés. Lors de l'activation de l'accumulateur, le lithium métal se passive immédiatement. La couche de passivation est composée de produits de dégradation des solvants organiques, du sel de lithium et des impuretés. Si cette couche de passivation formée *in situ* n'est pas bonne conductrice ionique, l'électrode sera bloquante et l'accumulateur défaillant.

De même, si cette couche est formée en continu, l'électrode de lithium sera graduellement consommée, et ne sera alors plus disponible pour participer aux processus électrochimiques.

III.4. Stratégies pour remédier aux inconvénients du système Li-S

Pour pallier à ces inconvénients, les travaux de recherche consacrés au développement des accumulateurs Li/S sont abondants, différentes stratégies sont considérées.

Ces recherches portent sur chacun des composants des batteries Li/S. Parmi ces travaux:

- l'optimisation de l'électrode positive, dans le but de contenir au maximum la matière active dans l'électrode;
- employer des additifs adsorbants, des structures élaborées de carbone et des mélange S – C pour assurer un bon contact soufre/carbone, et limiter le transport des polysulfures de lithium vers l'électrode négative;
- le développement d'électrolytes performants;
- essayer de diminuer la réactivité de l'électrode négative vis-à-vis des polysulfures de lithium, et de limiter la formation de dendrites.
- développer et utiliser des séparateurs.

III.4.1. Amélioration des cathodes de soufre

L'amélioration des performances des électrodes positives a été obtenue grâce à une ingénierie de surface. Cette innovation a été possible suivant une approche physique et une approche chimique.

- L'approche physique : les méthodes utilisées sont l'encapsulation et le confinement où le soufre est imprégné dans une matrice en carbone et libéré par la suite.
- L'approche chimique consiste à suivre l'interaction entre le soufre et les oxydes de surface de composés inorganiques (l'adsorption). d'autres approches consistent à provoquer des réactions redox sur d'autres surfaces, ce qui s'appelle les médiateurs Redox. pour la suite, nous prendrons, au moins, un exemple de chaque type d'approche.

Le premier cas est l'approche physique, elle consiste à enrober le soufre par du carbone après un simple broyage mécanique du carbone.

La matière active peut être broyée, de manière à réduire la taille des particules de soufre, et à obtenir une meilleure capacité. En effet, selon Choi et al. [56], la taille des particules de la matière active influe sur la nature du réseau percolant. En effet, plus les particules de soufre ne sont fines, plus la surface de contact soufre/carbone est importante, ce qui permet d'augmenter le pourcentage d'utilisation de la matière active, (**Figure III.9**) (passage de 35 à 50% d'utilisation lorsque la taille des particules passe de 20 à 5 μm) [56].

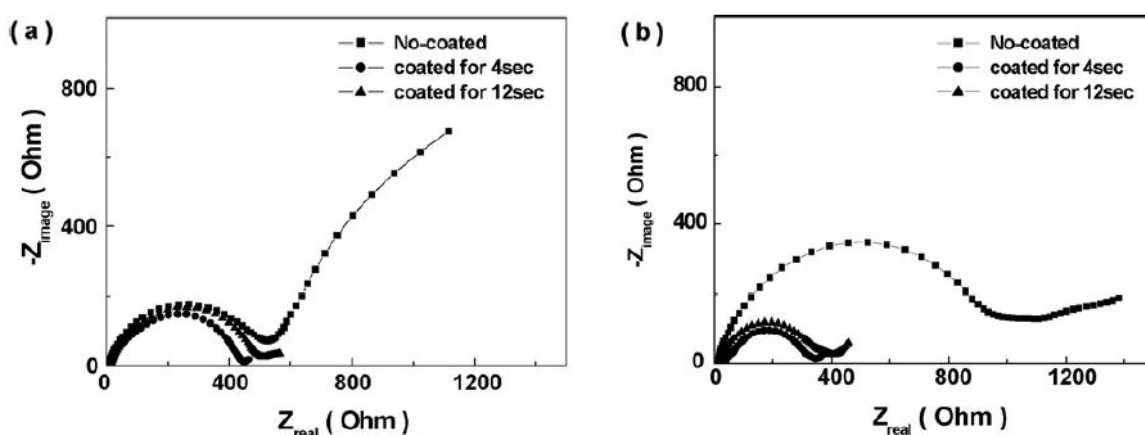


Figure III.9: Modifications de la résistance interfaciale des piles lithium/soufre : (a) avant décharge et (b) après 50 cycles.

Le travail peut être réalisé par la fusion, dans ce cas on prend un four sous forme de tube et on chauffe le mélange carbone-soufre. Le soufre va diffuser à l'intérieur de la structure microporeuse (**Figure III.10**).

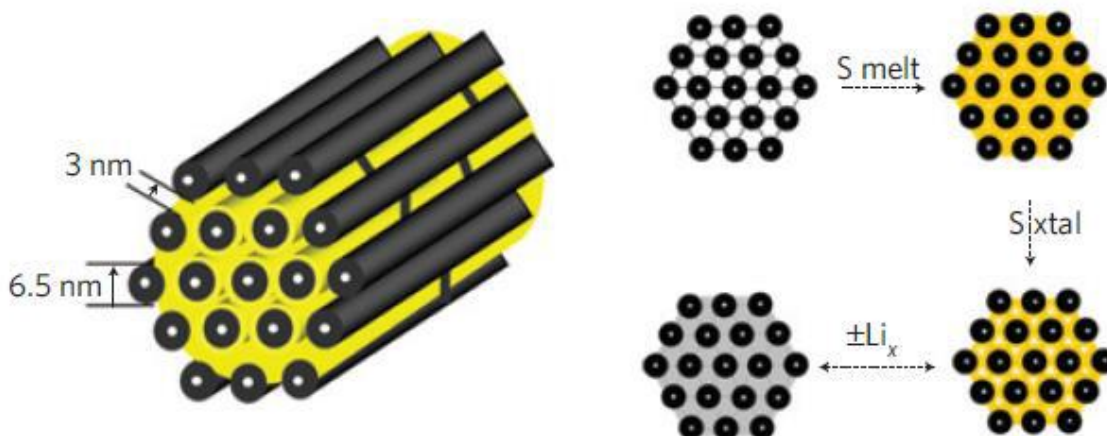


Figure III.10: Schéma de principe de la préparation du composite carbone/soufre, telle que décrite par Nazar et al. [57]

Cette architecture permet de confiner les polysulfures de lithium formés au cours de la décharge, de réduire leur diffusion vers l'électrode négative, et de limiter la perte de capacité en cyclage. De cette manière, l'efficacité coulombique est très bonne, et la perte de capacité est faible (85% de la capacité initiale conservés après 200 cycles) (*Figure III.11.*) [57].

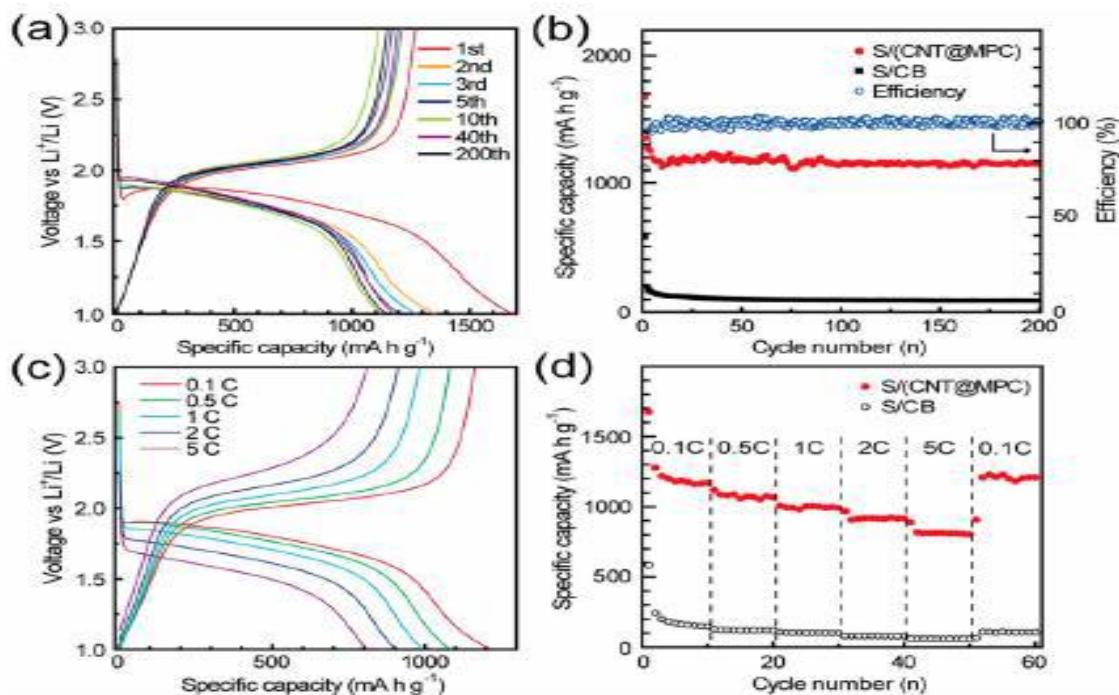


Figure III.11: Propriétés électrochimiques dans l'électrolyte à base de carbonate. (a) Profils de tension GDC de S/(CNT@MPC) à 0,1 C. (b) performances aux cyclage S/(CNT@MPC) et S/CB à 0,1 C (les cercles bleus indiquent l'efficacité coulombienne de S/(CNT@MPC)). (c) profils de tension GDC S/(CNT@MPC) à différents taux de décharge/charge. (ré) Capacités de débit de S/(CNT@MPC) et S/CB.

Cependant, le confinement des polysulfures dans la structure n'est pas parfait, puisque l'électrolyte se retrouve tout de même en contact avec la matière active soufrée. Ainsi, la teneur en composés soufrés augmente progressivement dans l'électrolyte au cours du cyclage. Néanmoins, ce phénomène reste, largement moins influent par rapport à l'utilisation d'un noir de carbone conventionnel. La troisième méthode qui va coupler solution et température, elle consiste à préparer des nanoparticules de soufre qui seront ensuite enrobés ou encapsulés par du carbone, cette préparation peut se faire par l'une des trois méthodes suivante:

- par le désulfures de carbone CS₂;
- avec Na₂S;
- avec la méthode la plus utilisée, par réaction Na₂SO₃ avec l'acide chlorhydrique qui va donner des nanoparticules de soufre qui peuvent être utilisés ensuite pour construire des électrodes.

III.4.2. Matériaux carbonés pour les batteries Li-S

Des chercheurs ont étudié toutes sortes de carbones : en poudre, misoporeux, nanotube, des sphères creuses... (**Figure III.12**) [57].

Le confinement physique ou infiltration du soufre dans les pores ou feuillet lamellaires des matériaux, fait que le soufre, par effet de confinement, ne puisse pas passer directement en solution et aller accentuer les chutes de la capacité de ce matériau.

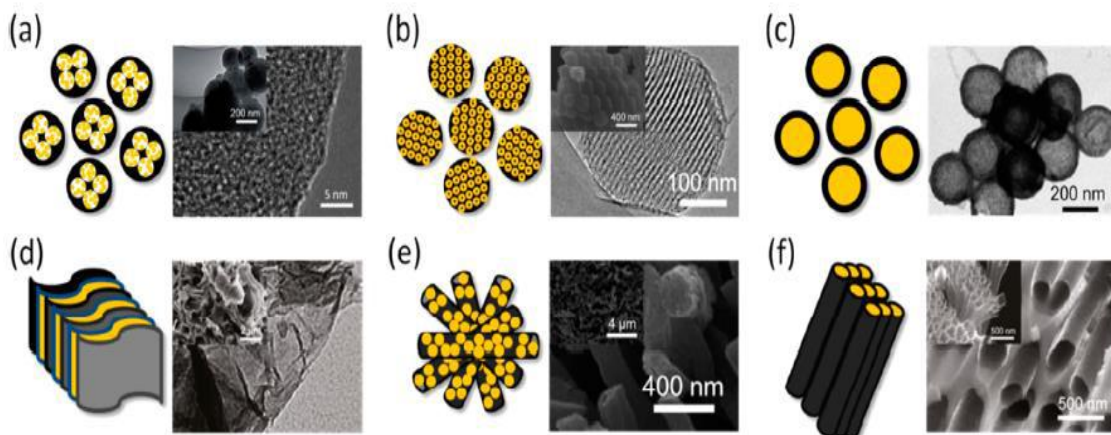


Figure III.12: Confinement physique du soufre dans les pores ou feuillet des matériaux lamellaires [57].

Ces approches sont intéressantes et conduisent à des performances électrochimiques légèrement meilleures, par ce que le carbone apporte une meilleure conductivité électrique.

D'autre part, le carbone étant non polaire, il ne va pas y avoir interaction entre le soufre et le carbone. Donc c'est plutôt les forces capillaires qui vont permettre de piéger le soufre à l'intérieur des porosités.

Comme suite à ces travaux, les recherches ont été focalisées à tester des matériaux polaires (des oxydes) et voir le rapport entre la polarité et l'adhésion.

Parmi ces matériaux, Les MOF (Structure Métal Organique), ces oxydes sont composés d'une partie inorganique, des octaèdres SiO_6 et une composante organique des ligands de type benzène ou des carboxylates. Le soufre peut être introduit dans ces composés par simple chauffage (150°C), on obtient des matériaux imprégnés comparable avec les zéolites SBA-1 ou SBA-15 qui peuvent être utilisé pour préparer du carbone misoporeux. Finalement ces matériaux présentent différentes tenues en cyclage selon la nature des structures, (**Figure III.13**).

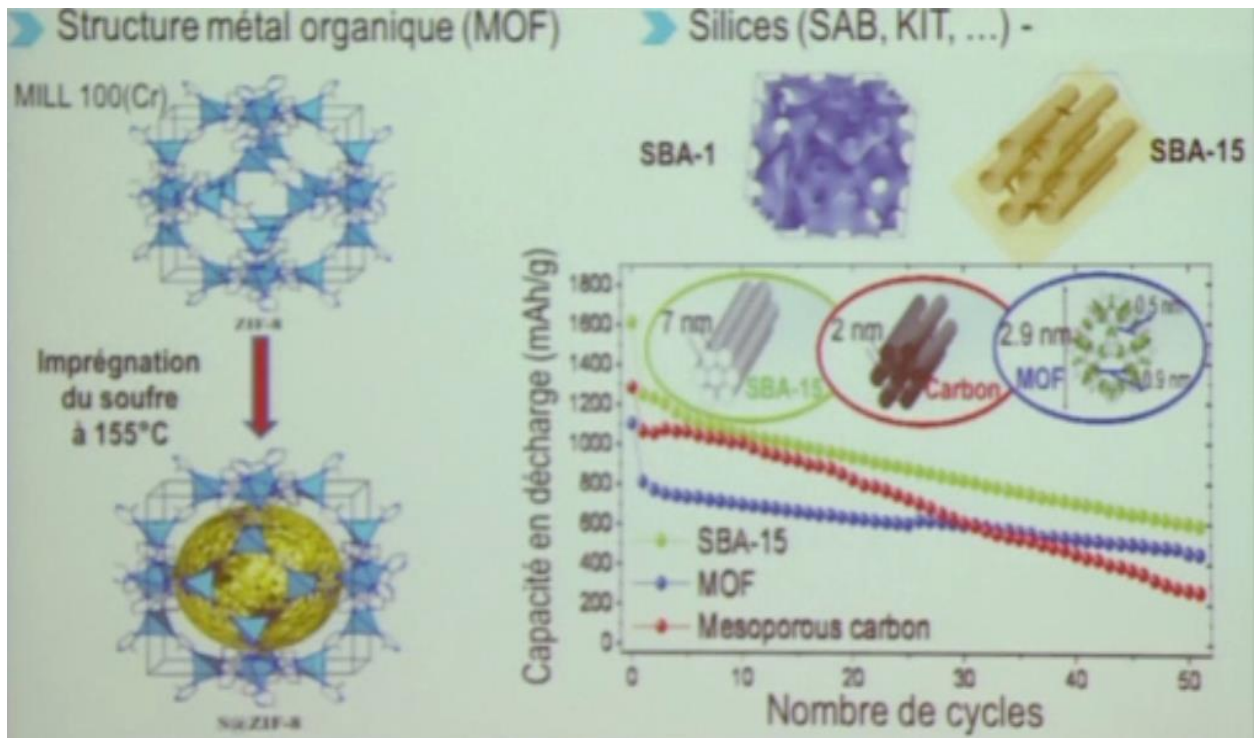
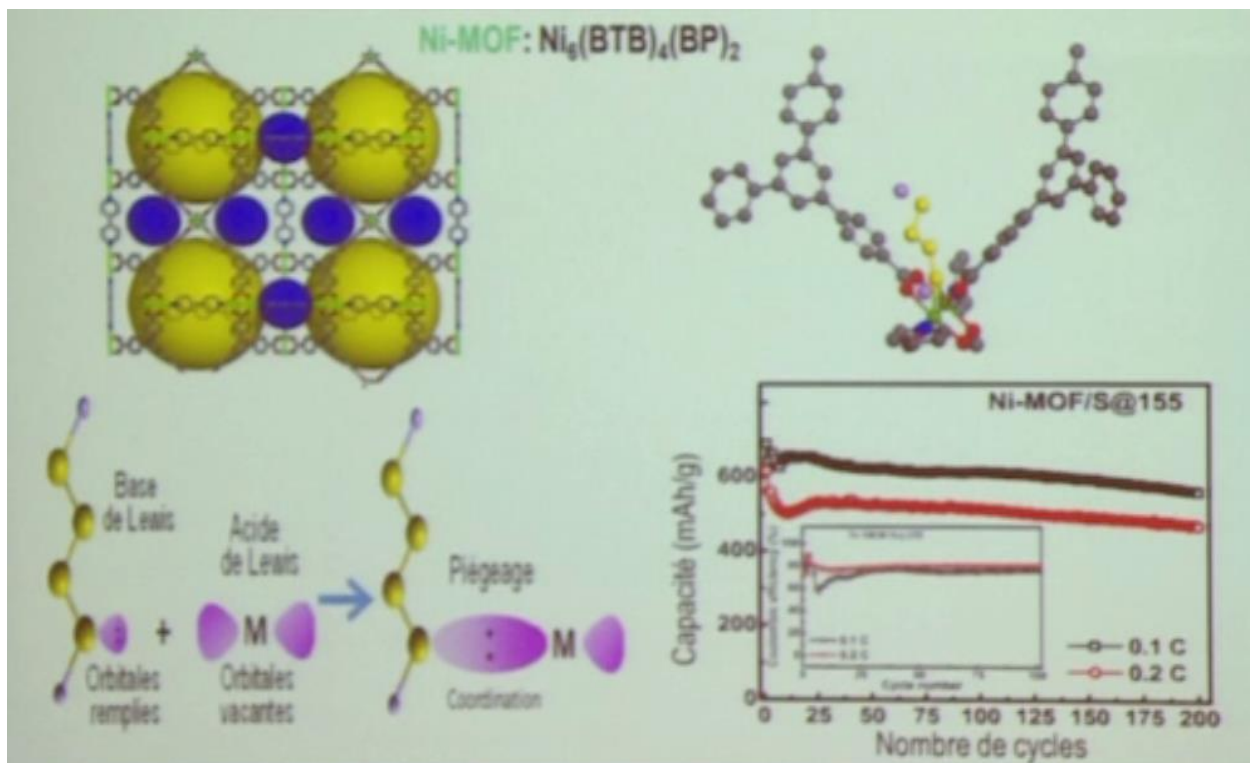


Figure III.13: Capacité en décharge de quelques matériaux imprégnés.

D'après les charges associées aux polysulfures, MOF : 3,9 mAh ; SBA : 9,2 mAh, Carbone mésoporeux : 10,8 mAh, les MOF sont les plus attractifs au niveau du piégeage. Des composés Ni - MOF apportent des améliorations aux niveaux de piégeage des polysulfures mais au dépend de la puissance (Figure III.13). Les performances de ces matériaux sont limitées par leurs conductivités électroniques.



D'autres stratégies consiste en un double confinement du soufre, en effet, un deuxième confinement par un polymère conducteur électronique est réalisé en utilisant comme polymère; le PEDOT. PSS où la tenue en cyclage a pu atteindre les 200 cycles.

Une autre façon de procéder consiste à enchevêtrer du soufre massif dans une matrice en polymère conducteur, c'est une technique intéressante, mais insuffisante en terme de capture de polysulfures et de puissance. En note 25% de perte en capacité après 500 cycle ce qui est intolérable pour une éventuelle application.

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

En pratique; il existe deux possibilités pour obtenir ces micro-réacteurs: La mise en forme de couche de protection autour des particules de matière soufrée (*Figure III.14a*) ou la synthèse de la matrice puis l'incorporation a posteriori de la matière soufrée à l'intérieur de celle-ci (*Figure III.14b*).

L'enrobage semble la méthode la plus simple mais nécessite de prendre en compte les contraintes physico-chimiques imposées par le matériau soufré : le soufre fond à 115 °C et se sublime très facilement, ce qui limite considérablement les conditions de synthèse possible pour la couche de matériau protecteur. L'équipe de Nazar [58] propose par exemple; une réaction dans laquelle du soufre partiellement réduit est mélangé à de l'oxyde de graphène provoquant la coprécipitation du S⁰ et du graphène.

Il est également possible de travailler à partir de Li₂S, dont la stabilité à haute température permet des traitements de type CVD (dépôt chimique de carbone en phase vapeur) ou carbonisation [59,60].

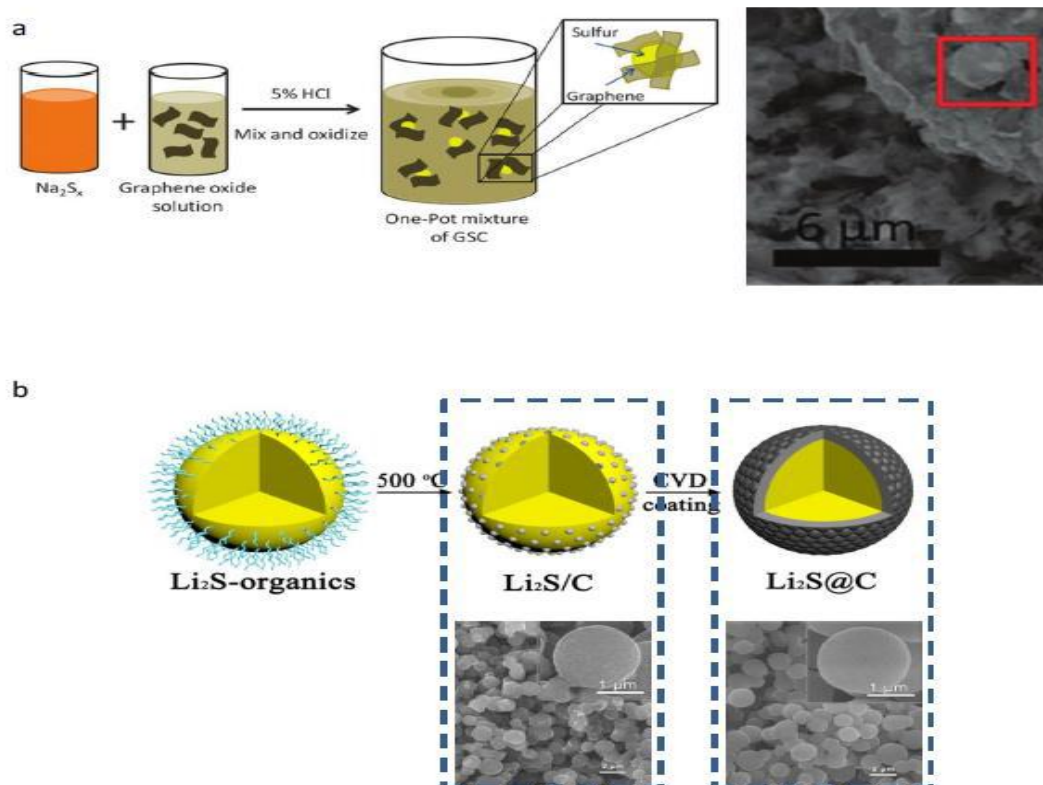


Figure III.14: (a) co-précipitation d'un composite soufre/graphène [58], (b) enrobage du Li_2S par de carbone, traitement thermique et dépôt par CVD. [61]

Quelle que soit la méthode, ces structures d'encapsulation réduisent de façon importante la quantité de PS solubilisé dans le volume de l'électrolyte et ralentissent nettement la diminution de la capacité et améliorent l'efficacité coulombique du système. Ces méthodes sont cependant limitées par des synthèses longues (plusieurs étapes) et/ou difficilement industrialisable pour les structures encapsulantes, pour obtenir un taux final de soufre actif dans l'électrode inférieure 60% [62].

Certaines équipes ont tenté de prendre en compte les changements de volume de la matière soufrée au cours du cyclage pour éviter une dégradation mécanique des matériaux d'électrode : ainsi Zhi Wei Seh *et al* [63] proposent une structure de sphères inorganique de TiO_2 partiellement remplie de soufre, l'espace vacant recevant l'expansion volumique, c'est la structure dite « yolk-shell » (**Figure III.15**). Le microréacteur de TiO_2 qui encapsule le soufre est dimensionné pour prendre en compte l'expansion lors du cyclage, il est obtenu par le dépôt d'une couche de TiO_2 autour de chaque particule de soufre, puis un vide est obtenu par dissolution d'une partie de la matière active à l'aide de toluène ou dissolution partielle par CS_2 .

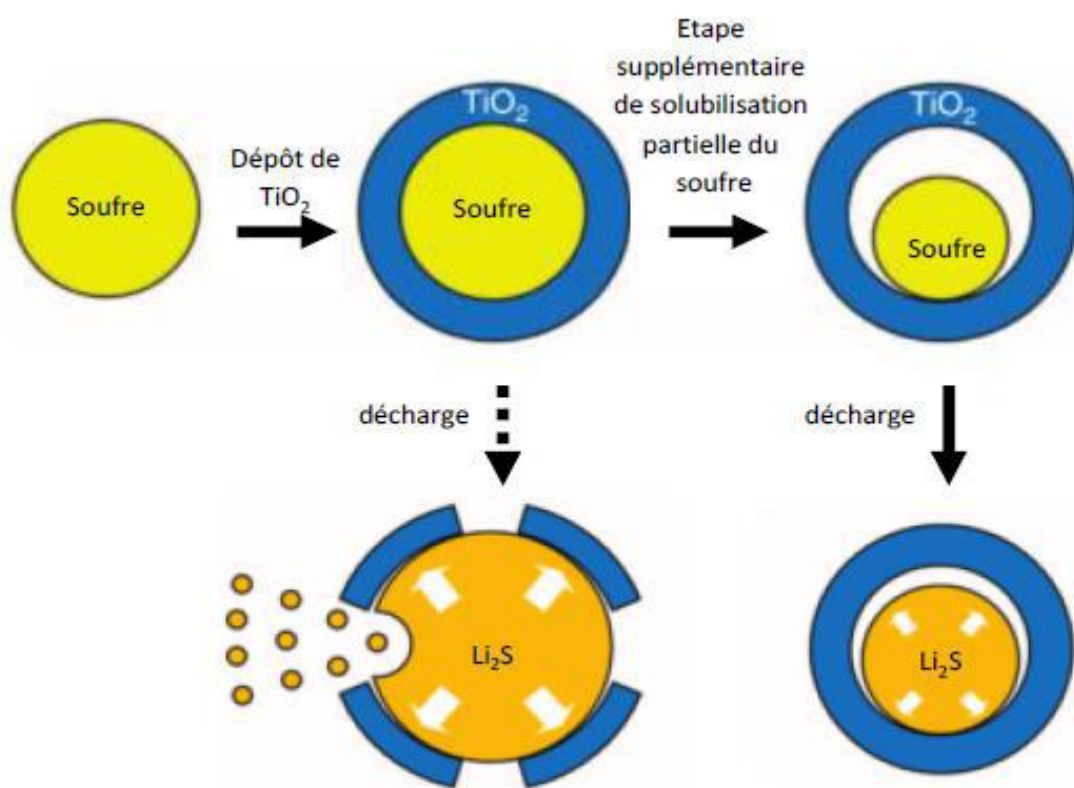


Figure III.15: Principe de fonctionnement d'une structure « yolk-shell ». [63]

III.4.3. Piégeage des polysulfures sur la surface de matériaux polaire

Parmi les matériaux utilisés, l'oxyde de Graphène, le carbone dopé par différents atomes et le $g-C_3N_4$, (**Figure III.16**).

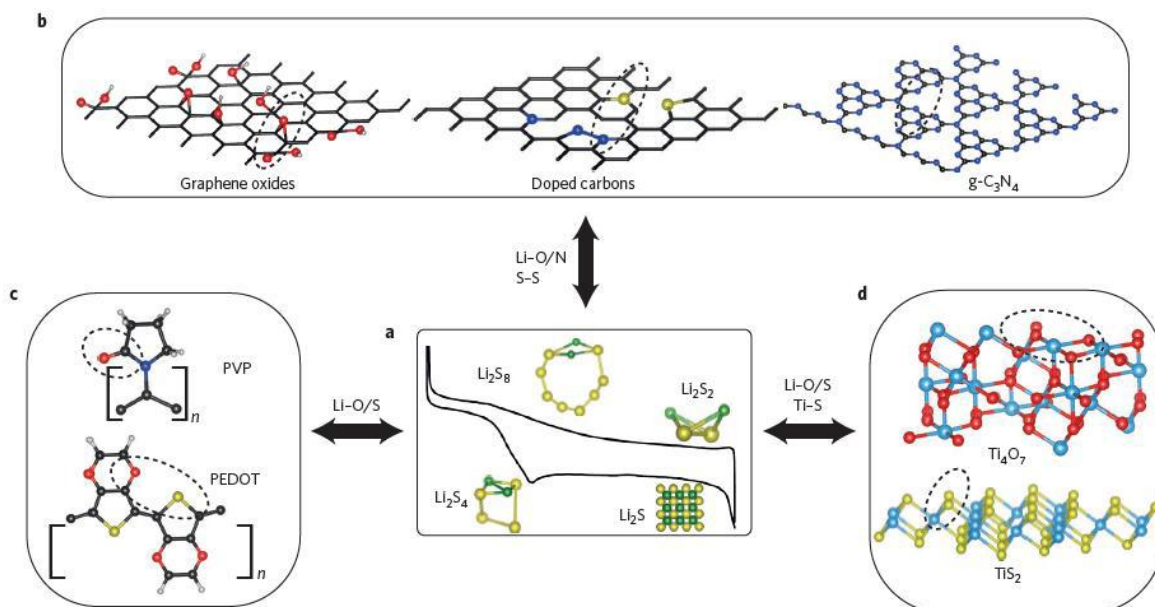


Figure III.16: Quelques matériaux utilisés dans le piégeage des polysulfures, (a) oxyde de Graphène, carbone dopé et le $g-C_3N_4$, (b) polymères fonctionnels, polyvinylpyrrolidone (PVP) et poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), (c) oxydes et sulfures métalliques, (d) Ti_4O_7 et TiS_2 .

La (**Figure III.16**) résumé des interactions chimiques polaires-polaires entre les polysulfures de lithium et les hôtes polaires sulfurés, (a) représente une décharge représentative profil de tension d'une cellule Li-S, montrant la formation séquentielle de polysulfures de lithium à différents stades d'oxydoréduction. Les LiPS interagissent fortement avec le soufre polaire hôtes, tels que les oxydes de graphène, les carbones dopés par des hétéroatomes et le nitrure de carbone graphitique. (b), les polymères fonctionnels, le polyvinylpyrrolidone (PVP) et poly(3,4-éthylènedioxythiophène) (PEDOT), (c), oxydes et sulfures métalliques, (d). Comme l'indiquent les flèches noires, ces types d'interaction sont caractérisés par la liaison entre les unités polaires N, O et S avec les centres métalliques, M et les ions Li^+ (ou Sx^{2-}) où est impliqué le transfert de charge. Les sites d'interaction pour chaque cas sont indiqués par un cercle en pointillé. Les boules noires, rouges, jaunes, vertes, bleues, gris clair et bleu clair représentent le carbone, l'oxygène, le soufre, les atomes de lithium, d'azote, d'hydrogène et de titane, respectivement.

Des tests physiques et électrochimiques, sur le composite Ti_4O_7 , démontrent une forte teneur en polysulfure / Li_2S_4 se liant à cet hôte composite « sulfophile » et fournissent des preuves expérimentales pour une médiation redox à la surface. En effet, la décoloration de la solution Ti_4O_7/S indique le piégeage des polysulfures par le composite, (**Figure III.17**). Dans la cellule lithium-soufre, les cathodes Ti_4O_7/S offrent une capacité de décharge de 1070 mA.h.g^{-1} à des taux intermédiaires, et un doublement de la capacité de rétention par rapport à une électrode de carbone conductrice typique, avec une masse active de soufre de l'ordre de 70 % en poids. Une tenue au cyclage stable après 500 cycles.

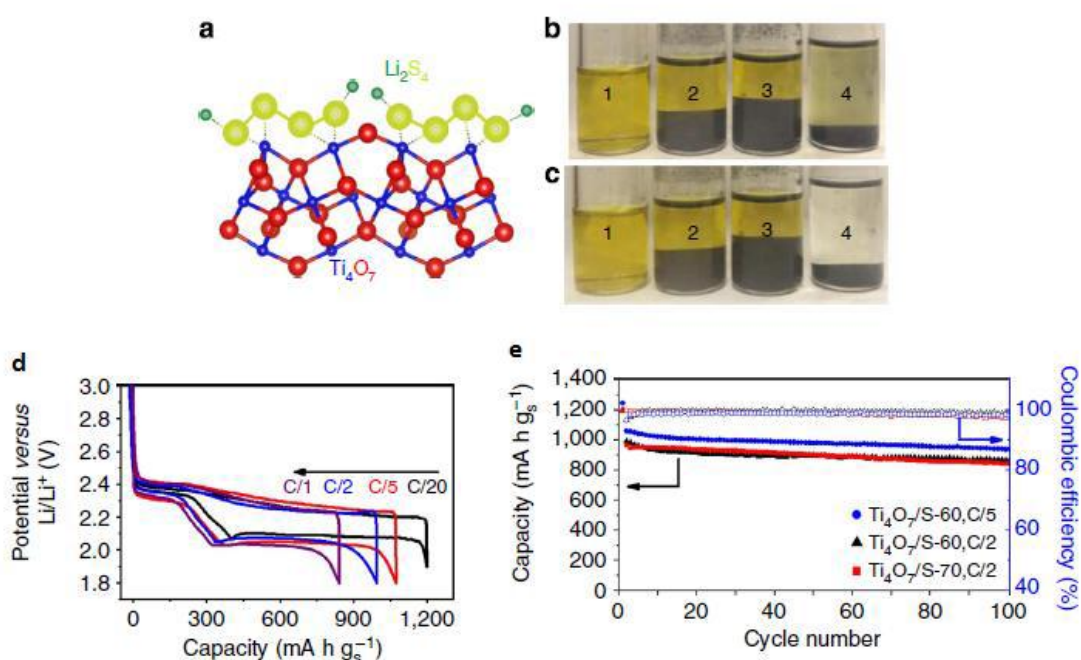


Figure III.17: Démonstration de l'interaction forte de LiPS avec Ti_4O_7 . (a) Un schéma montrant le transfert de densité électronique entre Li_2S_4 et TiO_x (jaune S, vert Li, bleu Ti, rouge O). (b,c) Flacons scellés d'une Solution Li_2S_4/THF (1), et après contact avec graphite (2), carbone VC (3) et Ti_4O_7 (4), immédiatement au contact, Performances électrochimiques des électrodes Ti_4O_7/S , (d) Profils de tension des électrodes positives Ti_4O_7/S à divers taux, (e) Performances de cyclage des composites Ti_4O_7/S avec différents teneurs en soufre.

Ces performances peuvent être expliquées par le fait que nous sommes en présence d'un substrat métallique Ti_4O_7 . Dès que les polysulfures arrivent en contact du composite, il injecte des électrons et réduit les polysulfures qui peuvent être adsorbés sous forme Li_2S et ainsi piégés les polysulfures, (*Figure III.18*).

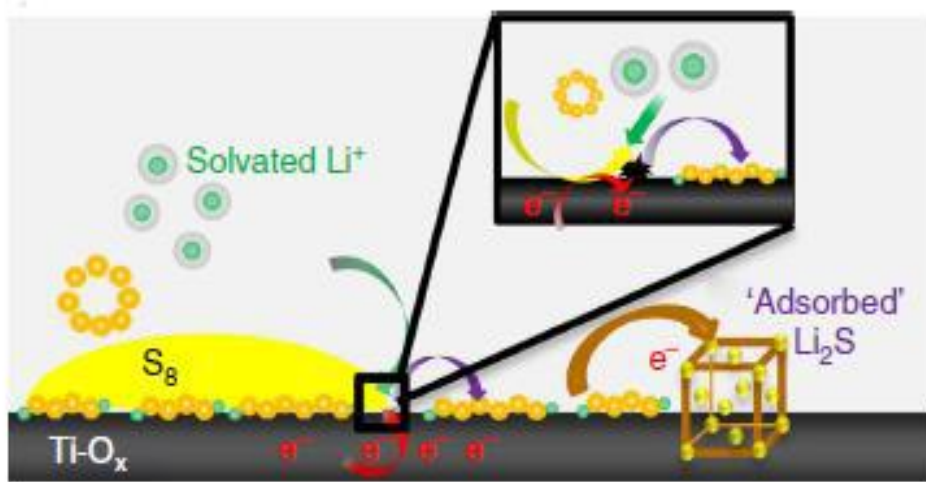


Figure III.18: Réduction de S_8 sur le Ti_4O_7 métallique polaire, les LiPS s'adsorbent en surface et sont réduits en Li_2S via réduction méditée à l'interface.

III.4.4. Capture des polysulfures par des composés lamellaires

Un exemple de phases $M_{n+1}AX_n$, nommées composés lamellaires, le Ti_3AlC_2 , où M est un métal de transition, A est un élément du groupe IIIA ou IVA, X est le C et/ou N, et $n = 1, 2$, ou 3 .

L'exfoliation de ces composés lamellaires, engendre le retrait de A ($M_{n+1}AX_n$), dans le cas de notre exemple, A est l'aluminium [64], ce composé lamellaire va s'exfolier en Ti_3C_2 (*Figure III.19*).

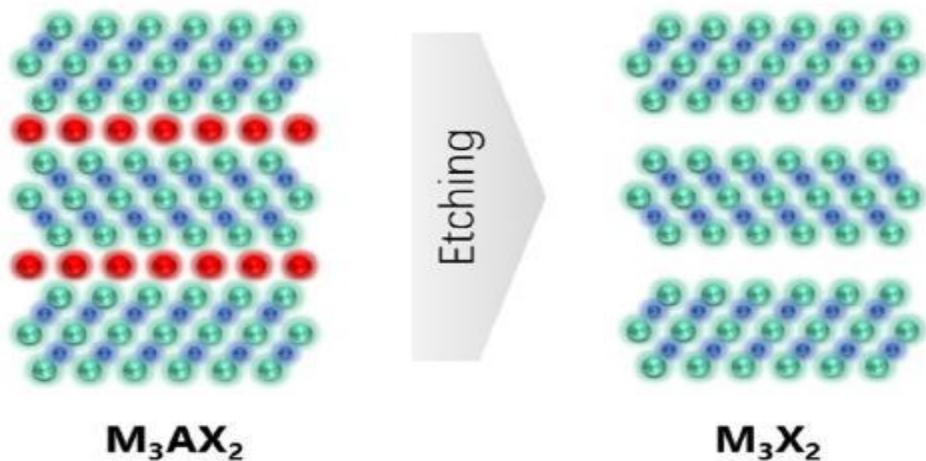
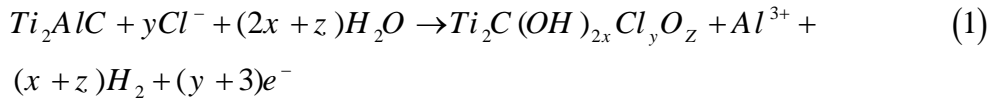
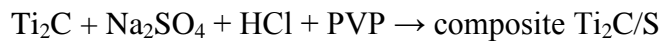


Figure III.19: Exfoliation de composés lamellaires de type $M_{n+1}AX_n$. [65]

En effet, on mettant l'un de ces composé, soit Ti_2AlC dans du HCl ou dans des solvant ayant une constante diélectrique élevée, ce composé va s'exfolier et donne un composé Ti_2C . Les réactions correspondantes sont donner ci-dessous.



Ce produit peut être charger par des nanoparticules de soufre, le composite ainsi obtenu possède des performances électrochimique intéressantes.



Le fonctionnement de ces composés, pour capter les polysulfures, peut s'expliqué par le fait que; lorsque le composé lamellaire subi ce traitement à l'HCl, il se forme les liaisons S-Ti-C qui remplace des liaisons O-H. Les polysulfures sont piégés par le titane, ce dernier, joue le rôle de donneur d'électrons pour assurer la réduction des polysulfures en Li_2S , (**Figure III.20**).

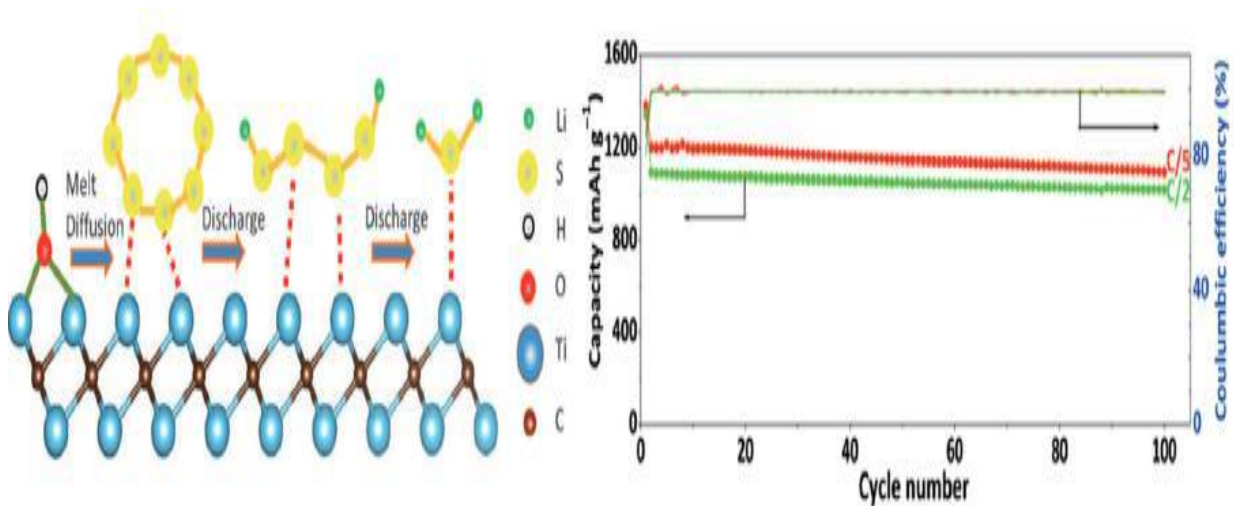


Figure III.20: Remplacement de la liaison Ti-OH à la surface du MXene par une liaison S-Ti-C par traitement thermique ou par contact avec des polysulfures et cyclage performances de 70 % en poids S/d Ti_2C à C/5 et C/2. [66]

III.4.6. Rôle du potentiel redox des oxydes dans le piégeage de polysulfures

La stratégie de piéger les polysulfures dans la cathode de soufre, a fait l'objet de nombreuses études. Le piégeage est réalisé par leur réaction de former des médiateurs redox actifs, liés à la surface. Il est montré à travers la spectroscopie de surface et la voltamétrie cyclique l'existence des fenêtres de potentiel, en fonction des couples redox des matériaux réagissent avec les polysulfures pour former des espèces polythionates actives liées à la surface, et d'autres espèces chimique selon les valeurs des couples redox, la (Figure III.22) résume l'oxydation des polysulfures selon les valeurs de potentiel des couples Ox / Red des métaux de transition, pour le système Li/S . Ces espèces sont directement corrélée à la performance des cellules Li-S, par des études électrochimiques des cathodes d'oxyde avec des potentiels redox au-dessous, au-dessus et au sein de la fenêtre du couple S / S²⁻ (en rouge) [68]. Les cellules Li-S optimisées produisent un taux de décoloration très faible de 0,048 % par cycle. Les connaissances fondamental acquises sur le mécanisme de surface; et sa corrélation avec la stabilité de la cellule électrochimique; permis la compréhension des propriétés mécanique et les performances de la batterie, essentielles pour la conception de cellules Li-S hautes performances.

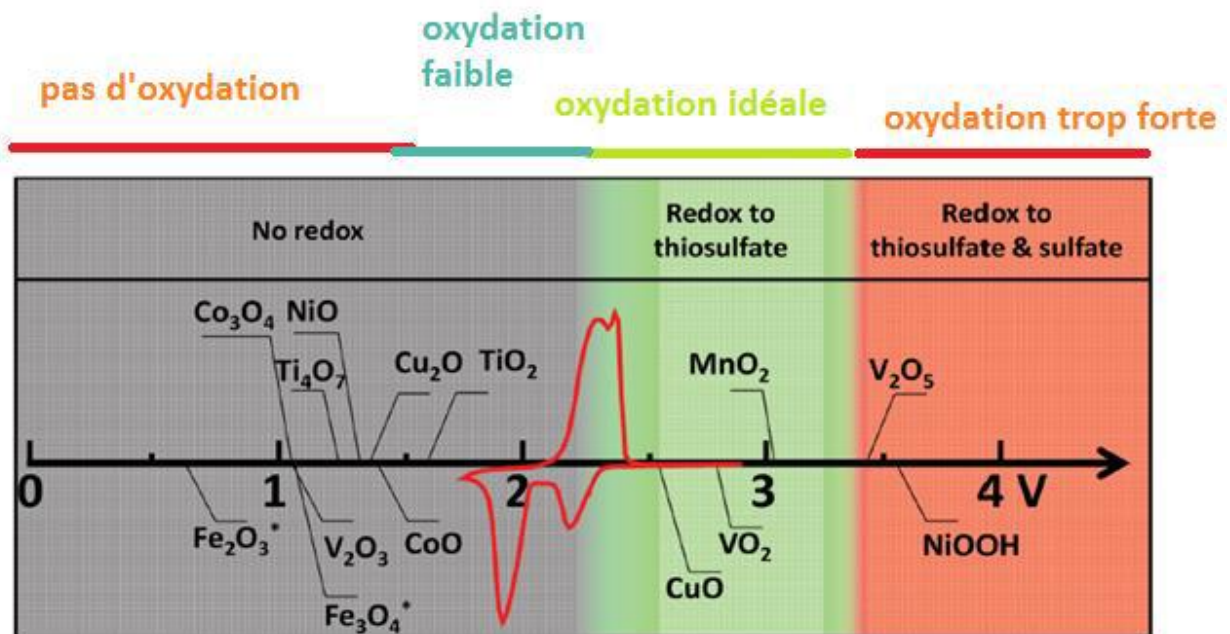


Figure III.22: Réactivité chimique de différents oxydes métalliques avec les LiPS en fonction du potentiel redox versus Li/Li⁺, superposée à une courbe typique de voltamétrie cyclique Li-S (en rouge). *Les potentiels redox de ces oxydes métalliques sont tirés de la réf. [69]

D'après des études approfondies sur la capacité d'oxydes métalliques de transition à adsorber chimiquement les polysulfures, elles montrent que la capacité est directement corrélée à leurs potentiels redox. Ce qui affecte directement leur efficacité en tant qu'hôte cathodique dans les batteries Li-S. Cela fournit des précisions sur les concepts précédemment proposé pour MnO_2 et l'oxyde de graphène, et Ti_4O_7 [70] , Ces oxydes métalliques dont le potentiel redox est inférieur à environ 1,5 V (comme le Co_3O_4 ou le Ti_4O_7) ne montre qu'une faible réaction d'oxydoréduction avec des LiPSs, malgré leurs forts avantages polaires de surface, En plus, il existe encore des interactions de sites acides qui peuvent affaiblir la dissolution des LiPS. Les oxydons avec un potentiel redox dans une fenêtre ($2,4 \text{ V} < E < 3,05 \text{ V}$) comme VO_2 – graphène (2,79 V) et ceux qui ont un potentiel redox similaire comme les nanofeuillets de MnO_2 (3,05 V), oxydent les LiPSs pour former des groupes thiosulfates / polythionates liés chimiquement à la surface réduite de l'oxyde métallique. Ceux-ci sont finalement réduits complètement en Li_2S , puis régénéré lors de la charge. Les matériaux dont le potentiel redox est trop élevé ($> 3,05 \text{ V}$), oxydent fortement les LiPSs en un mélange de sulfates et de thiosulfates ce qui va nuire au piégeage des polysulfures. En résumé, pour avoir une cathode Li/S haute performance, il faut des métaux avec des potentiels de la cellule entre 1,8 – 2,5 V, exemples; $\text{S}/\text{V}_2\text{O}_5$ – graphène, S/VO_2 – graphène et $\text{S}/\text{Co}_3\text{O}_4$ [71], dont quelques performances électrochimiques sont présentés sur la (Figure III.23).

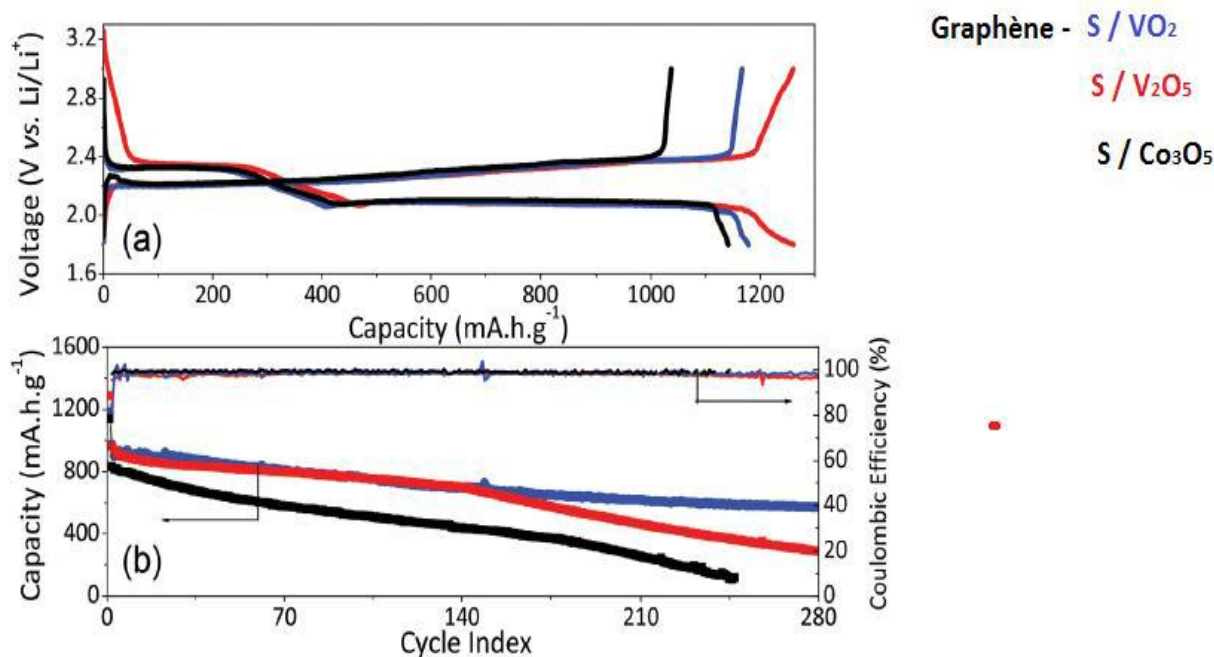


Figure III.23: (a) Courbes initiales de charge/décharge pour $\text{S}/\text{V}_2\text{O}_5$ –graphène (rouge), S/VO_2 –graphène (bleu) et $\text{S}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (noir) à C/20, (b) comparaison des performances de la tenue aux cyclages à C/2. [71]

III.4.7. Apport de la théorie (calcul des interactions chimiques polysulfures - matériaux supports)

L'analyse technico-économique suggère que les cathodes avec des charges surfaciques de soufre $> 7 \text{ mg.cm}^{-2}$ sont nécessaires pour que les batteries Li-S trouvent des applications pratiques.

Ainsi des efforts importants ont été consacrés au piégeage des LiPS dans la cathode et qu'une rétention de capacité raisonnablement stable sur un certain nombre de cycles à long terme a été atteinte. La construction d'électrodes 3D autonomes et la réticulation d'hôtes de soufre nanostructurés conventionnels sont les deux principales approches adoptées à ce jour pour les cathodes à charge surfacique élevée.

Les techniques expérimentales, y compris, la spectroscopies XPS, infrarouge et Raman [72-75], ont été utilisées pour sonder les produits chimiques issus des interactions entre les LiPS et les hôtes soufrés. L' études par compilation informatiques DFT, basés sur des calculs des forces de l'interaction des énergies de liaison, a permis de classer les matériaux hôtes en fonction des énergies de liaisons, (**Figure III.24**).

Le classement est établi selon les énergies de liaison des interactions chimiques entre les polysulfures de lithium et les hôtes soufrés. Les résultats sont déterminés à partir des calculs. Les interactions sont intuitivement classées d'après les forces des énergies de liaison calculées, La molécule Li_2S_2 est utilisée comme représentatif des polysulfures.

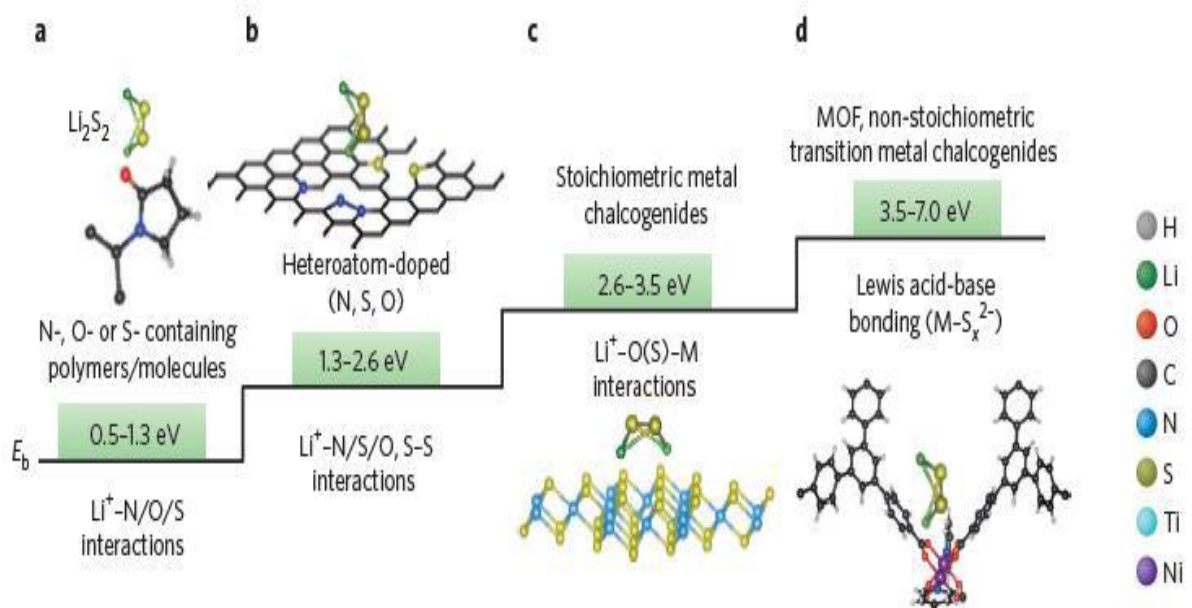


Figure III.24: classement des matériaux hôtes cathodiques en fonction des énergies de liaisons.

D'après les études par DFT des interactions chimiques entre les polysulfures de lithium et les hôtes soufrés:

- Les polymères fonctionnels interagissent sous la forme d'interactions $\text{Li}^+ - \text{N/O/S}$, avec E_b allant de 0,5 à 1,3 eV,
- les carbones dopés par des hétéroatomes interagissent principalement via des liaisons $\text{Li}^+ - \text{N/O}$ ou S-S , avec E_b compris entre 1,3 et 2,6 eV,
- Les chalcogénures métalliques stoechiométriques interagissent principalement sous forme de $\text{Li}^+ - \text{O/S} - \text{M}$, avec E_b allant de 2,6 à 3,5 eV ($\text{M} = \text{métal}$),
- Les charpentes organiques métalliques (MOF) et les chalcogénures métalliques non stoechiométriques interagissent sous la forme d'une liaison acide-base de Lewis, présentant les valeurs E_b les plus élevées allant de 3,5 à 7,0 eV.

Les résultats obtenus par DFT montrent que les meilleurs matériaux de cathode pour le système Li-S sont les MOF et les chalcogenides.

Conclusion générale

La technologie Li-S possède de nombreuses caractéristiques attrayantes, particulièrement l'abondance naturelle et le faible coût du soufre, ainsi qu'une densité d'énergie théorique élevée (2500 Wh.kg^{-1}). Cependant, la batterie Li-S n'est toujours pas commercialisée. Ce qui est dû à quelques problèmes liés à la chimie du système Li-S. Il s'agit de:

- la nature isolante du soufre, qui limite la cinétique de réactions en plus des produits de réduction solides (Li_2S , $\text{Li}_2\text{S}_2\dots$) ;
- une perte de capacité rapide due à la production de divers polysulfures solubles Li_2S_n ($3 \leq n \leq 6$) intermédiaires, ce qui donne lieu à un phénomène appelé navette redox.
- plusieurs stratégies ont été explorées pour contrôler l'interface Li/électrolyte. Des matériaux de cathodes ayant des porosités et structures capables d'assurer de transport d'électrons vers le S et le piégeage des polysulfures formés lors de la décharge.

Des travaux ont démontré que les cathodes élaborés sur des composites nanostructurés de carbone soufre fournissent des capacités réversibles plus élevées et plus soutenues. Le caractère non polaire du carbone limite cependant le piégeage efficace du soufre, d'où son remplacement par des oxydes plus polaires, dans un premier temps organique et ensuite conducteur (Ti_4O_7), le choix des oxydes pour un piégeage effectif de polysulfures étant rationalisé par leur potentiel redox. En effet, Les résultats obtenus par DFT et confirmés par l'expérimentation montrent que les meilleurs matériaux de cathode pour le système Li-S sont les MOF et les chalcogénides.

D'après cette étude, les carbones hydrophobes conduisent à une mauvaise rétention de la capacité sur le cyclage à long terme ; le dépôt non spécifique de sulfure de lithium provoque le colmatage des pores et la défaillance des cellules. La liaison du polysulfure avec les surfaces via des interactions acide-base polaires ou de Lewis, ou via la caténation est vitale. Un équilibre entre les interactions trop fortes et trop faibles doit cependant être trouvé pour permettre la mobilité des polysulfures. Pour garantir des capacités de cellule élevées et une longue durée de vie, en particulier à forte charge en soufre, non seulement la chimie de surface mais également la conductivité électronique de l'hôte semble indispensable primordiales.

Cette synthèse doit être complétée par l'étude de l'amélioration des autres composants des batteries, L'électrolyte, les séparateurs et l'électrode négative.

Comme perspectives, des travaux parallèles sont poursuivis sur les systèmes Na-S voire Mg-S ou alors sur la version aqueuse et tout solides de la technologie Li-S.

[Conclusion]

Le système Li-S est parmi les rares concurrents pouvant dépasser théoriquement la densité d'énergie du Li-ion. Cependant, pour que le système Li-S soit réellement compétitif, deux problèmes majeurs demeurent : diminuer la quantité d'électrolyte trop élevée, et résoudre le problème des dendrites.

Références

- [1] Pierre Mayé, *Générateurs électrochimiques: piles, accumulateurs et piles à combustibles*, Dunod, 2010. ISBN 2100529919, 9782100529919.
- [2] R. Chen, W. Qu, X. Guo, L. Li, and F. Wu, “The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons,” *Mater. Horiz.*, vol. 3, no. 6, pp. 487–516, 2016.
- [3] J. Janek and W. G. Zeier, “A solid future for battery development,” *Nat. Energy*, vol. 1, no. 9, pp. 1–4, 2016.
- [4] J. C. Bachman et al., “Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction,” *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 1, pp. 140–162, 2016.
- [5] G. Piana, “Electrolyte solide innovant à base de liquides ioniques pour micro-accumulateurs au lithium : réalisation par voie humide et caractérisation des propriétés de transport To cite this version : HAL Id : tel-01519319 L ’ U N I V E R S I T E P A R I S - S A C L A Y P R E P A R E E ,” 2017.
- [6] S. W. Song, K. C. Lee, and H. Y. Park, “High-performance flexible all-solid-state microbatteries based on solid electrolyte of lithium boron oxynitride,” *J. Power Sources*, vol. 328, pp. 311–317, 2016.
- [7] A. Manthiram, X. Yu, and S. Wang, “Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes,” *Nat. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 4, pp. 1–16, 2017.
- [8] Q. Yang, Z. Zhang, X. G. Sun, Y. S. Hu, H. Xing, and S. Dai, “Ionic liquids and derived materials for lithium and sodium batteries,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, no. 6, pp. 2020–2064, 2018.
- [9] J.P. Terrat, M. Martin, A. Levasseur, G. Meunier and P. Vinatier, *Techniques de l'ingénieur*, D3 (342), 1 (1998).
- [10] A.K. Stephan, *The Age of Li-Ion Batteries*, *Joule*. 3 (2019) 2583–2584. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.11.004>.
- [11] The Nobel Prize in Chemistry 2019, *NobelPrize.Org*. (n.d.). <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/popular-information/> (accessed January 28, 2020).
- [12] M. Winter, J. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak, Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Advanced Materials*. 10 (1998) 725–725.
- [13] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Materials Research Bulletin*. 15 (1980) 783–789. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4).
- [14] B.J. Landi, M.J. Ganter, C.D. Cress, R.A. DiLeo, R.P. Raffaele, Carbon nanotubes for lithium ion batteries, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 638–654. <https://doi.org/10.1039/B904116H>

- [15] Z. Karkar, Optimisation de la formulation d'électrodes négatives à base de silicium pour batteries au lithium, thesis, Nantes, 2017. <http://www.theses.fr/2017NANT4060> (accessed January 20, 2020).
- [16] V. Vanpeene, Étude par tomographie RX d'anodes à base de silicium pour batteries Li-ion, thesis, Lyon, 2019. <http://www.theses.fr/2019LYSEI023> (accessed January 29, 2020).
- [17] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M.O. Lai, L. Lu, Review on solid electrolytes for all-solid-state lithium-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 389 (2018) 198–213. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.04.022>
- [18] A Behind the Scenes Take on Lithium-ion Battery Prices, BloombergNEF. (2019). <https://about.bnef.com/blog/behind-scenes-take-lithium-ion-battery-prices/> (accessed April 1, 2020).
- [19] Secondary (Rechargeable) Batteries – Battery University, (n.d.). https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/secondary_batteries (accessed January 23, 2020).
- [20] World Energy Council, Energy Storage Monitor Latest trends in energy storage | 2019, 2019.
- [21] M.S. Whittingham, History, Evolution, and Future Status of Energy Storage, *Proceedings of the IEEE*. 100 (2012) 1518–1534. <https://doi.org/10.1109/JPROC.2012.2190170>
- [22] H.A. Kiehne, *Battery Technology Handbook*, 2 edition, CRC Press, New York, 2003.
- [23] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 414 (2001) 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- [24] E.A. Olivetti, G. Ceder, G.G. Gaustad, X. Fu, Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals, *Joule*. 1 (2017) 229–243. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.019>
- [25] P.A. Nelson, K.G. Gallagher, I.D. Bloom, D.W. Dees, *Modeling the Performance and Cost of Lithium-Ion Batteries for Electric-Drive Vehicles - SECOND EDITION*, Argonne National Lab. (ANL), Argonne, IL (United States), 2012. <https://doi.org/10.2172/1209682>
- [26] X. Zheng, Z. Zhu, X. Lin, Y. Zhang, Y. He, H. Cao, Z. Sun, A Mini-Review on Metal Recycling from Spent Lithium Ion Batteries, *Engineering*. 4 (2018) 361–370. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2018.05.018>
- [27] A. Eftekhari, D.-W. Kim, Sodium-ion batteries: New opportunities beyond energy storage by lithium, *Journal of Power Sources*. 395 (2018) 336–348. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.089>
- [28] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage, *Nature Materials*. 11 (2012) 19–29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>.
- [29] G. Girishkumar, B. McCloskey, A.C. Luntz, S. Swanson, W. Wilcke, Lithium–Air Battery: Promise and Challenges, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 2193–2203. <https://doi.org/10.1021/jz1005384>

- [30] D.A. Nole, V. Moss, Battery employing lithium - sulphur electrodes with non-aqueous electrolyte, US3532543A, 1970.
<https://patents.google.com/patent/US3532543A/en?q=3532543> (accessed January 31, 2020).
- [31] R.D. Rauh, K.M. Abraham, G.F. Pearson, J.K. Surprenant, S.B. Brummer, A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 523. <https://doi.org/10.1149/1.2129079>
- [32] H. Yamin, E. Peled, Electrochemistry of a nonaqueous lithium/sulfur cell, *Journal of Power Sources.* 9 (1983) 281–287. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(83\)87029-3](https://doi.org/10.1016/0378-7753(83)87029-3)
- [33] Sulfur price U.S. 2018, Statista. (n.d.). <https://www.statista.com/statistics/1031180/us-sulfur-price/> (accessed January 31, 2020).
- [34] A. Manthiram, Y. Fu, Y.-S. Su, Challenges and Prospects of Lithium–Sulfur Batteries, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1125–1134. <https://doi.org/10.1021/ar300179v>
- [35] M. Kane, Sony Announces Targets For Its High-Capacity Lithium Sulfur Battery, *InsideEVs.* (n.d.). <https://insideevs.com/news/326441/sony-announces-targets-for-its-high-capacity-lithium-sulfur-battery/> (accessed January 28, 2020).
- [36] C. Barchasz, F. Molton, C. Duboc, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, Lithium/Sulfur Cell Discharge Mechanism: An Original Approach for Intermediate Species Identification, *Anal. Chem.* 84 (2012) 3973–3980. <https://doi.org/10.1021/ac2032244>
- [37] Licerion® high energy density, lithium-metal rechargeable battery, (n.d.). <https://sionpower.com/> (accessed February 3, 2020).
- [38] Lithium sulphur (Li-S) is the alternative technology to Li-ion, Oxis Energy. (n.d.). <https://oxisenergy.com/technology/> (accessed February 3, 2020).
- [39] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2 edition, Butterworth-Heinemann, Oxford ; Boston, 1997.
- [40] S. Waluś, Accumulateur lithium/soufre : développement et compréhension des mécanismes électrochimiques, n.d. <http://www.theses.fr/188538399> (accessed December 9, 2019).
- [41] Valentin Vinci, thèse, Université de Grenoble (France), 2018
- [42] S.F. Sciamanna, S. Lynn, Sulfur solubility in pure and mixed organic solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 485–491. <https://doi.org/10.1021/ie00075a019>
- [43] H.S. Ryu, H.J. Ahn, K.W. Kim, J.H. Ahn, K.K. Cho, T.H. Nam, Self-discharge characteristics of lithium/sulfur batteries using TEGDME liquid electrolyte, *Electrochimica Acta.* 52 (2006) 1563–1566. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.01.086>
- [44] J. Yan, X. Liu, B. Li, Capacity Fade Analysis of Sulfur Cathodes in Lithium–Sulfur Batteries, *Advanced Science.* 3 (2016) 1600101. <https://doi.org/10.1002/advs.201600101>
- [45] X. He, J. Ren, L. Wang, W. Pu, C. Jiang, C. Wan, Expansion and shrinkage of the sulfur composite electrode in rechargeable lithium batteries, *Journal of Power Sources.* 190 (2009) 154–156. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.07.034>

- [46] Y.-X. Yin, S. Xin, Y.-G. Guo, L.-J. Wan, *Lithium–Sulfur Batteries: Electrochemistry, Materials, and Prospects*, *Angewandte Chemie International Edition*. 52 (2013) 13186–13200. <https://doi.org/10.1002/anie.201304762>
- [47] L. Zielke, C. Barchasz, S. Waluś, F. Alloin, J.-C. Leprêtre, A. Spetl, V. Schmidt, A. Hilger, I. Manke, J. Banhart, R. Zengerle, S. Thiele, Degradation of Li/S Battery Electrodes On 3D Current Collectors Studied Using X-ray Phase Contrast Tomography, *Scientific Reports*. 5 (2015) 10921. <https://doi.org/10.1038/srep10921>
- [48] D. Chang, S. Lee, S. Kim, and H. Kim, 2002, *J. Power Sources*, vol. 112, pp. 452–460.
- [49] C. Barchasz, J. C. Leprêtre, F. Alloin, and S. Patoux, 2012, *J. Power Sources*, vol. 199, pp. 322–330.
- [50] Y.V. Mikhaylik, J.R. Akridge, Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1969–A1976. <https://doi.org/10.1149/1.1806394>.
- [51] M.R. Busche, P. Adelhelm, H. Sommer, H. Schneider, K. Leitner, J. Janek, Systematical electrochemical study on the parasitic shuttle-effect in lithium-sulfur-cells at different temperatures and different rates, *Journal of Power Sources*. 259 (2014) 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.075>
- [52] K. Xu, *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4303–4417.
- [53] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions, *Solid State Ionics*. 148 (2002) 405–416. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00080-2)
- [54] Z. Li, J. Huang, B. Yann Liaw, V. Metzler, J. Zhang, A review of lithium deposition in lithium-ion and lithium metal secondary batteries, *Journal of Power Sources*. 254 (2014) 168–182. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.12.099>
- [55] R. Cao, W. Xu, D. Lv, J. Xiao, J.-G. Zhang, Anodes for Rechargeable Lithium-Sulfur Batteries, *Advanced Energy Materials*. 5 (2015) 1402273. <https://doi.org/10.1002/aenm.201402273>
- [56] Y.J. Choi, Y.D. Chung, C.Y. Baek, K.W. Kim, H.J. Ahn, J.H. Ahn, *J. Power Sources*, 184 (2008) 548–552
- [57] Xiulei Ji, Kyu Tae Lee and Linda F. Nazar, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, 134: 18510–18513
- [58] S. Evers and L. F. Nazar, Jan. 2012, *Chem. Commun. (Camb)*., vol. 48, no. 9, pp. 1233–5.
- [59] L. Chen, Y. Liu, M. Ashuri, C. Liu, and L. L. Shaw, 2014, *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 42, pp. 18026–18032
- [60] J. Liu, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, and T. Osaka, 2014, *Chem. Lett.*, vol. 43, no. 6, pp. 901–903.
- [61] C. Nan, Z. Lin, H. G. Liao, M. K. Song, Y. D. Li, and E. J. Cairns, 2014, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 12, pp. 4659–4663.
- [62] J. Schuster, G. He, B. Mandlmeier, T. Yim, K. T. Lee, T. Bein, and L. F. Nazar, Apr. 2012, *Angew. Chemie*, vol. 124, no. 15, pp. 3651–3655.

- [63] Z. Wei Seh, W. Li, J. J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M. T. McDowell, P.-C. Hsu, and Y. Cui, Jan. 2013, *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1331.
- [64] W. Sun et al, *J Mater Chem A*, **00**, 1-7, 2013
- [65] M. Naguib, V. N. Mochalin, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, *Adv. Mater.* 2014, 26, 992 –1005.
- [66] X. Liang, A. Garsuch, L. F. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 3907.
- [67] X. Liang et al, *Nature communication*, 00, 1-8, 2015.
- [68] X. Liang et al. *Adv. Energy Mater.* 6, 2016, 1501636 -1501636.
- [69] N. Yan , X. Zhao , Y. Li , F. Wang , H. Wang , Q. Chen , *Sci. Rep.* 2013, 3, 3392.
- [70] Q. Pang , D. Kundu , M. Cuisinier , L. F. Nazar , *Nat. Commun.* 2014 , 5 , 4759.
- [71] X. Liang , C. J. Hart , Q. Pang , A. Garsuch , T. Weiss , L. F. Nazar , *Nat. Commun.* 2015 , 6 . 5682.
- [72] Pang, Q., Kundu, D., Cuisinier, M. & Nazar, L. F. Surface-enhanced redox chemistry of polysulphides on a metallic and polar host for lithium–sulphur batteries. *Nat. Commun.* 5, 4759 (2014).
- [73] Song, J. et al. Strong lithium polysulfide chemisorption on electroactive sites of nitrogendoped carbon composites for high-performance lithium–sulfur battery cathodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 4325–4329 (2015).
- [74] Ma, L. et al. Tethered molecular sorbents: enabling metal–sulfur battery cathodes. *Adv. Energy Mater.* 4, 1400390 (2014).
- [75] Seh, Z. W. et al. Facile synthesis of Li₂S–polypyrrole composite structures for highperformance Li₂S cathodes. *Energy Environ. Sci.* 7, 672–676 (2014).

Résumé

Dans le domaine des générateurs électrochimiques, le progrès le plus attrayant réalisés durant les deux dernières décennie, est sans doute, l'accumulateur au lithium (Lithium-ion). Cependant, les performances de la technologie Li-ion atteignent leurs limites théoriques, il est donc indispensable de trouver de nouvelles technologies de substitution. La technologie lithium-soufre (Li-S) est considérée comme une des solutions « post-Li-ion ». Malgré la persistance de plusieurs problèmes liés à la chimie de Li-S. Cette étude est une synthèse des avantages de ce type de batteries, leurs principe de fonctionnement, leurs limitations, inconvénients et enfin une chronologie de quelques solutions publier dans la littérature, visant de surmonter les différents limitations des électrodes positifs du système Li / S.

Summary

In the field of electrochemical generators, the most attractive progress made during the last two decades is undoubtedly the lithium battery (Lithium-ion). However, the performance of Li-ion technology is reaching its theoretical limits, so it is essential to find new replacement technologies. Lithium-sulfur (Li-S) technology is considered to be one of the « post-Li-ion » solutions. Several problems related to the chemistry of Li-S remain and requires finding solutions. This study is a summary of the advantages of this type of batteries, their operating principle, their limitations, drawbacks and finally a chronology of some solutions published in the literature, in order to overcome the various limitations of the positive electrodes of the Li / S system.

ملخص

في مجال المولدات الكهروكيميائية، يعتبر التقدم الأكثر جاذبية الذي تم إحرازه خلال العقدين الماضيين هو بلا شك بطارية الليثيوم (ليثيوم-أيون) ومع ذلك فإن أداء تقنية Li-ion تصل إلى حدودها النظرية، لذلك توجب إيجاد تقنيات جديدة بديلة. تعتبر تقنية الليثيوم-الكبريت (Li-S) واحدة من الحلول « ما بعد Li-ion ». لكن تظل العديد من المشاكل المتعلقة بكيمياء Li-S قائمة، تستوجب إيجاد حلول لها. في هذه الدراسة قدمنا ملخصا لمزايا هذا النوع من البطاريات من حيث مبدأ تشغيلها، ومحدوديتها، وعيوبها، وأخيرا ملخص لبعض الحلول المنشورة في المنشورات ذات الصلة، من أجل التغلب على القيود المختلفة للأقطاب الموجبة في نظام Li/S.