



INSA



Institut national
de la recherche
scientifique

N° d'ordre NNT : xxx

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON

opérée au sein de **l'INSA**

En cotutelle internationale avec **l'INRS-EMT**

Ecole Doctorale N° EDA 034

Matériaux de Lyon

Spécialité de doctorat : Matériaux

Soutenue publiquement le 18/06/2020, par :

Quentin Lemarié

**Développement et caractérisation in situ d'électrodes
positives pour batteries Lithium/Soufre**

Devant le jury composé de :

Rapporteurs :

Laure Monconduit, DR-CNRS, Université de Montpellier, France

Daniel Bélanger, Professeur, UQAM, Canada

Directeurs de thèse :

Hassane Idrissi, Maître de Conférences-HDR, INSA-Lyon, France

Lionel Roué, Professeur, INRS-EMT, Canada

Invités :

Bernard Normand, Professeur, INSA-Lyon, France

Fannie Alloin, DR-CNRS, Université Grenoble Alpes, France

Pierre-Xavier Thivel, Maître de Conférences-HDR, Université Grenoble Alpes, France

Département FEDORA – INSA Lyon - Ecoles Doctorales – Quinquennal 2016-2020

SIGLE	ECOLE DOCTORALE	NOM ET COORDONNEES DU RESPONSABLE
CHIMIE	<u>CHIMIE DE LYON</u> http://www.edchimie-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage secretariat@edchimie-lyon.fr INSA : R. GOURDON	M. Stéphane DANIELE Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon IRCELYON-UMR 5256 Équipe CDFA 2 Avenue Albert EINSTEIN 69 626 Villeurbanne CEDEX directeur@edchimie-lyon.fr
E.E.A.	<u>ÉLECTRONIQUE,</u> <u>ÉLECTROTECHNIQUE,</u> <u>AUTOMATIQUE</u> http://edeec.ec-lyon.fr Sec. : M.C. HAVGOUDOUKIAN ecole-doctorale.eea@ec-lyon.fr	M. Gérard SCORLETTI École Centrale de Lyon 36 Avenue Guy DE COLLONGUE 69 134 Écully Tél : 04.72.18.60.97 Fax 04.78.43.37.17 gerard.scorletti@ec-lyon.fr
E2M2	<u>ÉVOLUTION, ÉCOSYSTÈME,</u> <u>MICROBIOLOGIE, MODÉLISATION</u> http://e2m2.universite-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : H. CHARLES secretariat.e2m2@univ-lyon1.fr	M. Philippe NORMAND UMR 5557 Lab. d'Ecologie Microbienne Université Claude Bernard Lyon 1 Bâtiment Mendel 43, boulevard du 11 Novembre 1918 69 622 Villeurbanne CEDEX philippe.normand@univ-lyon1.fr
EDISS	<u>INTERDISCIPLINAIRE</u> <u>SCIENCES-SANTÉ</u> http://www.ediss-lyon.fr Sec. : Sylvie ROBERJOT Bât. Atrium, UCB Lyon 1 Tél : 04.72.44.83.62 INSA : M. LAGARDE secretariat.ediss@univ-lyon1.fr	Mme Sylvie RICARD-BLUM Institut de Chimie et Biochimie Moléculaires et Supramoléculaires (ICBMS) - UMR 5246 CNRS - Université Lyon 1 Bâtiment Curien - 3ème étage Nord 43 Boulevard du 11 novembre 1918 69622 Villeurbanne Cedex Tel : +33(0)4 72 44 82 32 sylvie.ricard-blum@univ-lyon1.fr
INFOMATHS	<u>INFORMATIQUE ET</u> <u>MATHÉMATIQUES</u> http://edinfomaths.universite-lyon.fr Sec. : Renée EL MELHEM Bât. Blaise PASCAL, 3e étage Tél : 04.72.43.80.46 infomaths@univ-lyon1.fr	M. Hamamache KHEDDOUCI Bât. Nautibus 43, Boulevard du 11 novembre 1918 69 622 Villeurbanne Cedex France Tel : 04.72.44.83.69 hamamache.kheddouci@univ-lyon1.fr
Matériaux	<u>MATÉRIAUX DE LYON</u> http://ed34.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction ed.materiaux@insa-lyon.fr	M. Jean-Yves BUFFIÈRE INSA de Lyon MATEIS - Bât. Saint-Exupéry 7 Avenue Jean CAPELLE 69 621 Villeurbanne CEDEX Tél : 04.72.43.71.70 Fax : 04.72.43.85.28 jean-yves.buffiere@insa-lyon.fr
MEGA	<u>MÉCANIQUE, ÉNERGÉTIQUE,</u> <u>GÉNIE CIVIL, ACOUSTIQUE</u> http://edmega.universite-lyon.fr Sec. : Stéphanie CAUVIN Tél : 04.72.43.71.70 Bât. Direction mega@insa-lyon.fr	M. Jocelyn BONJOUR INSA de Lyon Laboratoire CETHIL Bâtiment Sadi-Carnot 9, rue de la Physique 69 621 Villeurbanne CEDEX jocelyn.bonjour@insa-lyon.fr
ScSo	<u>ScSo*</u> http://ed483.univ-lyon2.fr Sec. : Véronique GUICHARD INSA : J.Y. TOUSSAINT Tél : 04.78.69.72.76 veronique.cervantes@univ-lyon2.fr	M. Christian MONTES Université Lyon 2 86 Rue Pasteur 69 365 Lyon CEDEX 07 christian.montes@univ-lyon2.fr

*ScSo : Histoire, Géographie, Aménagement, Urbanisme, Archéologie, Science politique, Sociologie, Anthropologie

Remerciements

En premier lieu, je souhaiterais remercier la région Auvergne Rhône-Alpes pour avoir financé ces travaux de recherche, ainsi que le Conseil de Recherches en Sciences Naturelles et Génie du Canada (CRSNG) et les Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies (FRQNT) ayant apporté leur soutien financier lors des séjours au Canada.

Il est difficile, voire impossible, d'exprimer en quelques lignes seulement l'immense gratitude que je ressens envers les nombreuses personnes m'ayant soutenu, aidé ou accompagné durant ces longues années de thèse. Il est indéniable que l'ensemble des résultats obtenus et présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'un travail collectif, et que rien n'aurait été possible sans la contribution de chacune des personnes mentionnées ci-dessous, ainsi que de toutes celles que j'aurais involontairement oubliées.

Effectuer une thèse en cotutelle entre deux continents séparés par plusieurs milliers de kilomètres peut s'avérer être une épreuve. Aussi, mes premiers remerciements vont vers mes deux directeurs de thèse, Hassane Idrissi à l'INSA de Lyon et Lionel Roué à l'INRS-EMT. C'est avant tout leur encadrement, leur expérience, leur savoir scientifique et leur professionnalisme qui a permis à cette thèse de voir le jour. Lionel, je te remercie pour ta disponibilité et ta réactivité à corriger mes manuscrits ou mes figures parfois au milieu de la nuit, et ta capacité à cibler l'intérêt dans des résultats parfois déroutants. Hassane, merci pour les nombreuses connaissances partagées dans plusieurs domaines (comme l'émission acoustique, bien sûr, ou encore la corrosion) ayant permis d'en apprendre beaucoup au néophyte que j'étais. Je vous souhaite à tous deux une bonne continuation dans vos projets respectifs, professionnels, académiques et personnels.

En plus de cette cotutelle, j'ai eu l'immense chance de travailler en partenariat avec d'autres laboratoires ou équipes à l'envergure et au rayonnement considérables. Ainsi, je souhaite remercier très chaleureusement Fannie Alloin et Pierre-Xavier Thivel du LEPMI de Grenoble. Leur expérience dans le domaine de l'électrochimie et du stockage de l'énergie, et en particulier leurs travaux passés sur le lithium/soufre, a permis non seulement de partir du bon pied lors des premiers travaux et des premières manipulations de cette thèse, mais ont également grandement enrichi les débats autour des résultats obtenus. Fannie, merci pour ton savoir inépuisable (dans des domaines multiples) et ta bienveillance constante, ainsi que pour ton sens du détail et ta rigueur scientifique à toute épreuve. Pierre-Xavier, merci également pour tes conseils avisés, ta disponibilité, et ta positivité.

Je souhaiterais également remercier particulièrement Eric Maire de l'INSA de Lyon, qui malgré sa position de directeur du prestigieux laboratoire MATEIS a mis son temps à disposition pour nous accompagner au synchrotron ou pour partager son immense expérience, notamment en tomographie.

Je ne sais pas si j'aurai à nouveau l'occasion de travailler sur une ligne de lumière d'un synchrotron dans l'avenir professionnel qui m'attend, mais cela restera dans tous les cas l'une des expériences les plus mémorables de ces années de thèse. De nombreuses personnes ont contribué à la mise en place et la réussite des expériences qui y ont été menées, notamment le personnel technique et les scientifiques des synchrotrons SOLEIL et ESRF. Ne pouvant tous les nommer, je remercierai donc tout particulièrement Andrew King pour son aide lors des manipulations à SOLEIL, et Marta Majkut et Jon Wright à l'ESRF. Un immense merci également à ceux qui m'ont accompagné (ou que j'ai accompagné !) lors de ces longues journées et nuits. Merci ainsi à Didier Devaux, notamment pour m'avoir permis de monter des batteries au beau milieu de la nuit, merci à Fannie et Eric à nouveau, ainsi qu'à Lucile, Quentin S. et enfin Victor, avec qui une nuit blanche au synchrotron devient éminemment plus fun.

De nombreuses mains ont également œuvré à la mise en place des expériences (ou tout simplement au bon déroulé de cette thèse), tant à MATEIS qu'à l'INRS. A ce titre, en ce qui concerne l'INRS, je remercie Julie Gaudet pour sa gestion du laboratoire, Claude Sirois pour nos demandes parfois farfelues à l'atelier, Christophe Chabanier pour ses formations en microscopie et en DRX, et Hélène Sabourin et Louise Hudon à l'administration. Côté MATEIS, je remercie Sabrina Marcelin sa gestion (notamment compliquée par les travaux) de CorrIS, Jérôme Adrien pour son aide précieuse sur les tomographes, Kader et Ghani à l'atelier, et Yasmina Salhi et Antonia Riccobene à l'administration.

J'ai ainsi eu le privilège de faire partie non seulement du laboratoire MATEIS, mais plus particulièrement de l'équipe CorrIS, où j'ai pu tisser de nombreux liens que rien ne saura venir corroder. Sous l'œil attentif et savant de Bernard Normand, de Marion Fregonese, ainsi que de Benoît Ter-Ovanessian et Sheng Yuan, cette équipe prend vie à travers ses nombreux doctorants et post-doctorants venant de tous les horizons, et partageant cette faculté de savoir maintenir la bonne humeur malgré des conditions de travail parfois tumultueuses (je ne re-mentionnerai pas les travaux ici). Merci donc à Yu Shi, Dwaipayana, Kate, Chloé, Philippe, Hugo, Liza, Huo Ying, Zhiheng, Imen, Jung Eun. Merci également aux anciens : Kurt, Monse, Nico, José, Amandine, Hela, Malo et Aurélien. Promis, je laisserai un dessin sur le tableau avant de partir, pour que vous ne puissiez pas m'oublier de sitôt.

Bien sûr, je ne peux que remercier les membres de la « team Roué » de l'INRS, pour avoir toujours su mettre l'ambiance dans notre bureau pendant les longs hivers et les chauds étés canadiens. Merci Mohamed (j'espère que le lithium ne flambe pas trop), Etienne et Saeed, et ici aussi, les « anciens » : Victor (encore), Sylvain, Emmanuel, Alix et Zouina.

Et ensuite, il y a les autres, tous ceux qui ont contribué à cette thèse à leur manière, par leur soutien, leur présence ou simplement leur amitié. Ici, je remercie en premier mon père, qui a toujours été un pilier et un modèle, même dans les moments les plus difficiles, durant ces quelques années et les autres. Je remercie aussi ma mère et tout ce qu'elle a pu me donner, même si j'aurais aimé qu'elle puisse lire ces lignes. Je remercie également le reste de ma famille, en particulier Isabelle et Patrick et leurs enfants pour leur bonne humeur indéfectible. Et puis, il y a les amis, avec qui j'ai pu partager des expériences inoubliables et mes plus belles aventures ces dernières années. Jordan, évidemment, pour les soirées improvisées, les voyages à l'autre bout du monde parfois eux aussi improvisés, et les « bro-talks » en traversant les rues nocturnes de Lyon. Et les autres « globetrotteurs », Kévin, Camille, Thibaud, Antoine, et puis aussi Yann, Arthur, Jean et Mehdi.

Et bien sûr, merci Caroline, pour ta présence, évidemment, pour ton soutien sans faille, pour ton sourire, pour tout ce que tu m'apportes au quotidien. Merci d'être dans ma vie.

Merci à tous.

« Il est bien difficile de croire que tant de merveilles, tant d'ingéniosité dans le monde soient l'effet du hasard et de la chimie seulement. » – René Barjavel.

Résumé

La technologie Li-ion, bien que dominant le marché actuel des batteries, souffre du prix élevé et de la toxicité de certains de ses matériaux et peine à atteindre les objectifs de performances notamment fixés pour leur utilisation dans les véhicules électriques et hybrides. Face à ces limitations, la technologie lithium/soufre (Li/S) se pose en candidat prometteur pour remplacer à moyen terme la technologie Li-ion. Basée sur un matériau actif abondant et peu cher, le soufre, elle permettrait d'atteindre des densités d'énergie pratiques deux à trois fois supérieures à celles des batteries Li-ion actuelles. Cependant, les réactions électrochimiques du système Li/S impliquent une dissolution/déposition de la matière active, engendrant d'importantes variations morphologiques et la perte de matière active à l'électrode positive qui ont un impact majeur sur la capacité et la tenue au cyclage des batteries Li/S.

Ainsi, une bonne compréhension de ces mécanismes de dégradation est nécessaire afin de développer de nouveaux matériaux d'électrode innovants et permettant une optimisation des performances du système Li/S. À ce titre, l'objectif premier de cette thèse était d'appliquer des techniques de caractérisation *in situ* novatrices permettant de relier les propriétés mécaniques et les variations morphologiques des différents matériaux d'électrode utilisés à leur comportement électrochimique. Pour ce faire, trois techniques ont été employées : l'émission acoustique, la tomographie RX et la dilatométrie. Les conclusions tirées des observations effectuées à l'aide de ces outils de caractérisation ont permis d'axer la conception d'électrodes sur l'utilisation d'un liant innovant de type polyélectrolyte.

Au cours de ces travaux, nous avons notamment pu démontrer une relation entre l'activité acoustique mesurée au cours des premiers cycles de charge/décharge de différentes formulations d'électrode à leurs propriétés mécaniques. Ensuite, le couplage de la tomographie et de la diffraction RX synchrotron *in situ* a permis de mettre en évidence de nouveaux phénomènes liés à la dissolution et la déposition du soufre lors du 1^{er} cycle. Enfin, la combinaison de l'étude de la variation d'épaisseur des électrodes par dilatométrie, du suivi de l'activité acoustique et d'observations tomographiques a permis d'attester des propriétés mécaniques améliorées du liant polyélectrolyte. Additionnées à ses propriétés de régulation de la diffusion des espèces soufrées, ces conclusions renforcent l'intérêt certain de ce type de liants pour les électrodes positives des batteries Li/S.

Mots clés : batteries Li/S ; émission acoustique ; tomographie RX ; dilatométrie ; liant polyélectrolyte.

Abstract

Even though the Li-ion technology is dominating nowadays battery market, it is suffering from the high cost and toxicity of some of its materials as well as struggling to reach the performance goals set by always more demanding hybrid and electric vehicles. Facing the need for a new battery generation, the lithium/sulfur (Li/S) technology stands as a promising candidate for a medium term industrialization and commercialization. Based on an abundant and low-cost active material, elemental sulfur, it enables practical energy densities two to three times higher than current Li-ion batteries. However, the intermediate electrochemical reactions of this system imply many dissolutions/depositions of the active material, causing important morphological variations at the positive electrode which have a major impact on the capacity and cycling performance of the batteries.

Hence a better comprehension of those degradation mechanisms is required in order to develop new and innovating electrode materials enabling an optimization of the performance of the system. Therefore, the first goal of the thesis was to employ innovative *in situ* characterization techniques in order to develop tools allowing to link the properties of the different electrode materials to the performance of the batteries. To do so, three techniques were used: acoustic emission, X-ray tomography and dilatometry. Then, the conclusions drawn from the observations made from the characterization tools enabled us to focus the conception of the electrodes on using a new binder based on a polyelectrolyte material.

In this work, we were in particular able to demonstrate a relationship between the measured acoustic activity during the first charge/discharge cycles of different electrode formulations to their mechanical properties. Then, coupling *in situ* X-ray tomography and diffraction enabled us to shed light on new phenomena linked to the dissolution and deposition of sulfur during the 1st cycle. Finally, the combination of the study of thickness variation via dilatometry, of the monitoring of the acoustic activity and of tomographic observations was the key to prove the better mechanical properties of the polyelectrolyte binder. Together with its properties of regulation of the sulfur species, our conclusions strengthen the certain interest in the family of materials as a binder of positive electrodes for Li/S batteries.

Keywords: Li/S batteries; acoustic emission; X-ray tomography; dilatometry; polyelectrolyte binder.

Table des matières

Remerciements.....	iii
Résumé.....	vi
Abstract.....	vii
Liste des figures	xi
Liste des tableaux	xiii
Introduction.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	4
1. Généralités sur les batteries	5
1.1. Contexte énergétique	5
1.2. Les différentes technologies de batteries	7
1.3. Les batteries Lithium-ion (Li-ion).....	9
1.4. Problématiques actuelles des batteries Li-ion	11
1.5. Au-delà des batteries Li-ion	12
2. Les batteries lithium/soufre (Li/S)	14
2.1. Introduction au système Li/S	14
2.2. Principe de fonctionnement	16
2.3. Limitations et inconvénients.....	18
2.3.1. Electrode positive.....	18
2.3.2. Electrolyte	19
2.3.3. Electrode négative	20
2.4. Pistes d'améliorations	21
2.4.1. Electrolyte	21
2.4.2. Séparateur	22
2.4.3. Electrode négative	23
3. Electrodes positives à base de soufre	25
3.1. Matériau actif et additif conducteur	25
3.2. Influence du liant polymère	27
3.3. Collecteurs de courant 2D et 3D.....	29
3.4. Électrodes aux architectures complexes.....	31
4. Caractérisations <i>operando</i> et <i>in situ</i> d'électrodes positives de batteries Li/S32	

4.1.	De l'importance des caractérisations <i>operando</i> et <i>in situ</i>	32
4.2.	Emission acoustique	34
4.3.	Diffraction RX.....	35
4.4.	Tomographie RX.....	37
4.5.	Dilatométrie électrochimique	40
	Conclusions	43
	Références	44
	Chapitre II : Techniques et procédures expérimentales.....	66
1.	Appareillage et mode opératoire.....	67
1.1.	Préparation des électrodes.....	67
1.2.	Montage des cellules étudiées	70
1.3.	Conditions de cyclage	71
2.	Emission acoustique	71
2.1.	Définition et historique	71
2.2.	Principe de fonctionnement	72
2.3.	Montage expérimental et paramètres d'acquisition.....	73
2.4.	Analyse des signaux d'émission acoustique	75
3.	Tomographie aux rayons X	77
3.1.	Historique et principe	77
3.2.	La tomographie synchrotron.....	79
3.3.	Montage et conditions expérimentales.....	80
3.3.1.	Cellule expérimentale.....	80
3.3.2.	Conditions et paramètres expérimentaux de la tomographie RX.....	81
3.3.3.	Couplage à la diffraction aux rayons X.....	83
3.4.	Traitement des données	84
3.4.1.	Traitement des données de DRX.....	84
3.4.2.	Traitement des images de tomographie RX	86
4.	Dilatométrie électrochimique.....	89
4.1.	Principe de fonctionnement de la dilatométrie	89
4.2.	Montage expérimental	90
5.	Techniques de caractérisation <i>ex situ</i>	92
5.1.	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	92
5.2.	Evaluation des propriétés mécaniques (<i>Peel/scratch tests</i>)	93

Références	95
Chapitre III : Résultats expérimentaux	103
1. Introduction	104
2. Résumé des résultats	105
2.1. Article 1 : Etude d'électrodes positives pour batteries Li/S par émission acoustique <i>operando</i>	106
2.2. Article 2 : Etude d'électrodes positives pour batteries Li/S à base de liant polyélectrolyte par couplage de tomographie RX et diffraction RX <i>in situ</i>	108
2.3. Article 3 : Influence de la nature du liant sur les propriétés morphologiques d'électrodes positives pour batteries Li/S étudiée par techniques de caractérisation <i>in situ</i>	111
Références	115
3. Articles publiés et soumis	116
3.1. Article 1: Study of sulfur-based electrodes by <i>operando</i> acoustic emission ...	116
3.2. Article 2: Sulfur-based electrode using a polyelectrolyte binder studied via coupled <i>in situ</i> synchrotron X-ray diffraction and tomography	141
3.3. Article 3: Impact of the binder nature on the morphological change of sulfur electrodes upon cycling investigated by <i>in situ</i> characterization methods.....	179
Conclusion générale et perspectives	216

Liste des figures

Figure I.1. Evolution de la concentration en CO ₂ dans l'atmosphère depuis 1700. [4]	5
Figure I.2. Consommation énergétique mondiale depuis 1800. [6]	6
Figure I.3. Illustration d'un réseau électrique intelligent. [9]	7
Figure I.4. Représentation schématique du fonctionnement en décharge d'une batterie Li-ion.	10
Figure I.5. Evolution du prix des batteries Li-ion (exprimée en \$/kWh). [33].....	11
Figure I.6. Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie lithium-air.	13
Figure I.7. Densités d'énergies massiques et volumiques des différents types de batteries. (adapté de [38])	15
Figure I.8. Evolution du nombre de publications sur la thématique Li/S. (données de Elsevier, Janvier 2020).....	15
Figure I.9. Schéma d'une configuration « classique » de batterie Li/S.	16
Figure I.10. Profil de tension typique d'une batterie Li/S et espèces de polysulfures de lithium intermédiaires associés. [64].....	17
Figure I.11. Illustration du phénomène de navette rédox. [85].....	19
Figure I.12. Illustration d'un court-circuit provoqué par la croissance de dendrites de lithium dans une batterie Li/S.	20
Figure I.13. Illustration de l'utilisation d'un séparateur classique (a), et d'un séparateur modifié par un revêtement empêchant la diffusion des polysulfures (b).....	22
Figure I.14. Représentation schématique de la nucléation et du dépôt du lithium sur (a) une électrode en graphène dopé et (b) un feuillet de cuivre. [138]	23
Figure I.15. (a) Schéma de la structure Li ₂ S/Si utilisée par Yang <i>et al.</i> [147], (b) performances en cellule complète à C/3 et (c) comparaison des profils de tension à C/8 et 1C.....	24
Figure I.16. Comparaison des performances d'accumulateurs Li/S en fonction de la source de noir de carbone, micrométrique (Picactif) ou submicrométrique (Super P, Ketjenblack). [119].....	26
Figure I.17. Rôles principaux d'un liant idéal d'électrode positive à base de soufre.....	27
Figure I.18. Illustration du principe de fonctionnement d'un liant polyélectrolyte. [199].....	29
Figure I.19. Images MEB de non-tissé de carbone (Freudenberg H2315) [67]	30
Figure I.20. Exemple d'architecture d'électrode combinant nano-feuillets et nano-sphères de carbone et performances associées à différents régimes de courant. [213].....	31
Figure I.21. Exemple du principe de fonctionnement d'une structure « yolk-shell » tirée des travaux de Seh <i>et al.</i> [217]	32
Figure I.22. Evolution de la présence de 4 espèces de référence étudiées par XANES (tiré des travaux de Cuisiner <i>et al.</i>). [65].....	33
Figure I.23. Evolution du potentiel de l'électrode et de l'activité acoustique (nombre d'événements) des signaux d'AE de type P1 et P2 (associés à la décrépitation et à la formation de bulles de H ₂ respectivement) pendant la 1 ^{ère} charge d'électrodes à base de (a) LaNi ₅ et (b) MgNi. [243]	35

Figure I.24. Spectres de DRX in situ d'une cellule Li/S lors de la 1 ^{ère} décharge (a) et la 1 ^{ère} charge (b) et profils de tension correspondants (c et d), d'après les travaux de Waluś et al [68]	36
Figure I.25. Représentation (contour) des pics de DRX détectés par Conder et al et attribués aux polysulfures interagissant avec l'additif SiO ₂ . [258]	37
Figure I.26. Reconstruction tomographique 3D d'une électrode à collecteur de courant 3D (NWC) (a) et évolution des dimensions moyennes de particules de soufre au 1 ^{er} , 2 ^e et 10 ^{ème} cycle. [77]	38
Figure I.27. Valeurs moyennes de pixel obtenues par intégration des reconstructions tomographiques 3D (a) et spectres DRX correspondants (b) et coupes horizontales à l'état initial et à la fin de la 1 ^{ère} charge (c et d). [274]	39
Figure I.28. Evolution du potentiel de l'électrode et de la variation d'épaisseur lors des deux premiers cycles pour une électrode (a) à pH3 et (b,c) des électrodes à pH7. [293]	41
Figure II.1. Structure des liants (a) PVdF, (b) CMC et (c) PDDA-TFSI.	67
Figure II.2. Schéma du procédé d'enduction et de la découpe d'électrodes.	69
Figure II.3. Schéma de pile bouton.....	70
Figure II.5. Schéma d'un capteur piézoélectrique d'émission acoustique. [13]	74
Figure II.4. a) Photo du montage de couplage de mesure d'émission acoustique et cyclage électrochimique sur pile bouton et b) schéma du montage.	74
Figure II.6. Schéma détaillant les paramètres d'une forme d'onde d'EA.	76
Figure II.7. Représentation schématique d'un montage expérimental de tomographie RX. .	78
Figure II.8. Schéma d'un synchrotron de troisième génération (SOLEIL). [77]	80
Figure II.9. Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures de XRCT synchrotron <i>in situ</i>	81
Figure II.10. Photos du montage expérimental de tomographie RX sur la ligne ID11 de l'ESRF.	82
Figure II.11. Schéma du montage de couplage de DRX et XRCT <i>in situ</i> (ESRF ID11).	84
Figure II.12. Intégration des images de DRX 2D en spectre 1D pour chaque position selon l'axe vertical et pour chaque étape d'acquisition.....	85
Figure II.13. Spectre DRX de la cellule électrochimique « à vide ».	86
Figure II.14. Illustration de la segmentation des différentes phases observables dans une électrode à base de soufre au cours de la décharge (imagé sur ID11, ESRF).....	88
Figure II.15. Schéma de capteur LVDT.....	90
Figure II.16. (a) photographie et (b) schéma de la cellule dilatométrique EL-CELL. [107].....	91
Figure II.17. Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage. (adapté de [109])	93
Figure II.18. (a) Photo et (b) schéma du montage du test de pelage.....	94
Figure II.19. Photographie du testeur de résistance à la rayure.	94
Figure III.1. Evolution des capacités de décharge sur 50 cycles d'une formulation S/CMC/SuperP comparée à une formulation (a) S/PAA/SuperP, (b) S/CMC/GM15 et (c) les formulations à base de CMC et PAA maturées sous atmosphère humide pendant 72 heures.	108
Figure III.2. Images TRX de l'électrode de CMC focalisée sur une particule de soufre et la zone sombre subséquente à (a) 0% DOD, (b) 50% DOD, (c) 70% DOD et (d) 100% DOD.	113

Figure III.3. Evolution du volume total de phase sombre dans la partie observable de l'électrode à base de CMC en fonction de la consommation de soufre.	114
--	-----

Liste des tableaux

Tableau I.1. Comparaison des caractéristiques des différentes technologies de batterie actuelles. [34–37].....	11
Tableau II.1. Récapitulatif des électrodes étudiées.	69
Tableau II.2. Comparatif des sources RX synchrotron utilisées.	80
Tableau II.3. Comparaison des paramètres d'acquisition de tomographie RX utilisés.	83

Introduction

L'impact de l'activité humaine sur les émissions de gaz à effet de serre (GES) et sur le réchauffement climatique qui en résulte est aujourd'hui avéré. Eviter une augmentation dramatique des températures est un défi majeur que de nombreux états se sont engagés à relever au cours des prochaines années. Pour ce faire, il est nécessaire voire indispensable de repenser l'intégralité de la production d'énergie mondiale, en substituant les énergies fossiles par des énergies renouvelables (éolien, solaire, hydroélectrique...). Il est également primordial de limiter les émissions de GES provenant du transport automobile via une transition vers l'utilisation de véhicules électriques ou hybrides. Cependant, ces sources d'énergie intermittentes et ces nouvelles générations de véhicules nécessitent des systèmes de stockage de l'énergie performants, peu coûteux et non dommageables pour l'environnement.

Depuis leur invention au XIX^{ème} siècle, les batteries se sont imposées comme le système de stockage de l'énergie de référence, en particulier les batteries lithium-ion popularisées dans les années 90. La technologie Li-ion est aujourd'hui présente dans la majorité des applications d'électronique portable (téléphones, ordinateurs...), ainsi que dans les modèles récents de véhicules électriques et hybrides. Malheureusement, en dépit de plusieurs décennies de développement et d'avancées technologiques, les batteries Li-ion atteignent aujourd'hui un plafond de performance, empêchant notamment les véhicules électriques actuels d'égaliser l'autonomie et le prix des véhicules à moteurs à combustion classiques. Afin d'assurer une transition énergétique inévitable et indispensable, il est donc nécessaire de basculer vers de nouvelles technologies de batterie.

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 classique (graphite/LiCoO₂). Si, en pratique, cette densité d'énergie est attendue autour de 400 à 600 Wh kg^{-1} , elle demeure bien supérieure à celle des technologies de batterie actuellement utilisées et pourrait permettre un bond en avant significatif dans la transition énergétique. Cependant, la technologie Li/S repose sur des mécanismes complexes, impliquant une série de réactions chimiques et électrochimiques et la formation de nombreuses espèces intermédiaires. Ces réactions, effectuées via la dissolution et précipitation répétées de la matière active, entraînent ainsi d'importantes modifications morphologiques au sein de l'électrode positive, impactant les performances du système.

Une meilleure compréhension de ces mécanismes et une optimisation des formulations des électrodes sont donc nécessaires en vue d'une commercialisation des batteries Li/S dans un futur proche. En particulier, l'étude de l'électrode positive à base de soufre constitue un enjeu majeur des travaux d'optimisation de ce système. Afin de contrôler et minimiser les dégradations subies par celle-ci au cours des cycles de charge/décharge, de nombreuses pistes d'améliorations des éléments qui la composent ont été proposées dans la

littérature, tels des liants multifonctionnels permettant la régulation des espèces solubles tout en assurant une bonne tenue mécanique, des collecteurs de courant carbonés 3D, ou encore des architectures complexes confinant la matière active à l'échelle nanométrique.

Afin de déterminer l'impact de ces matériaux ou de ces structures sur l'évolution de la morphologie de l'électrode positive, l'emploi de techniques de caractérisation *in situ* et *operando* s'avère beaucoup plus riche en informations que les études *post mortem* classiques. Des techniques *operando* comme l'émission acoustique (EA) ou la dilatométrie électrochimique ont ainsi d'ores et déjà été utilisées afin d'évaluer les performances de divers matériaux d'électrode, tels le graphite ou le silicium pour les batteries Li-ion, mais n'ont jamais été appliquées au système Li/S à ce jour. De même, la tomographie à rayons X *in situ*, bien que de plus en plus employée dans l'étude des batteries, n'a que peu été utilisée pour observer l'évolution des électrodes positives à base de soufre. L'objectif premier de cette thèse est ainsi d'appliquer ces méthodes de caractérisation novatrices à l'étude d'électrodes à base de soufre.

Cette thèse est scindée en trois chapitres. Le premier chapitre consiste en une synthèse bibliographique replaçant les enjeux du contexte environnemental et énergétique actuel, puis présentant brièvement les différentes technologies de batteries. Ensuite, le système Li/S est présenté plus en détail, de son principe de fonctionnement à ses limitations, ainsi que l'état de l'art sur les pistes d'améliorations proposées. Une section spéciale est consacrée aux électrodes positives à base de soufre, revenant sur l'importance des propriétés et du choix de chaque élément la composant. Enfin, ce premier chapitre se conclut par une revue des observations effectuées dans la littérature par le biais de techniques de caractérisation *operando* et *in situ* que sont l'émission acoustique, la diffraction et la tomographie à rayons X, et la dilatométrie, et plus particulièrement appliquées à l'étude de matériaux d'électrodes du système Li/S.

Le deuxième chapitre de cette thèse se focalise sur la description des procédures expérimentales. Dans un premier temps, la synthèse de certains matériaux, la préparation des électrodes et les procédures de cyclage électrochimique sont décrites. Ensuite, l'émission acoustique, la tomographie aux rayons X (ainsi que son couplage à la diffraction aux rayons X) et la dilatométrie électrochimique sont présentées à travers un rapide historique, leur principe de fonctionnement, montage expérimental, et les méthodologies de traitement et d'analyse des données obtenues. D'autres techniques *ex situ* également utilisées au cours de ces travaux, incluant la microscopie électronique à balayage et des mesures des propriétés mécaniques, sont présentées en fin de chapitre.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse sous la forme de trois articles, dont deux sont publiés et un soumis, brièvement résumés au préalable. Le premier article se concentre sur l'étude par émission acoustique de différentes formulations d'électrodes de soufre se différenciant par la morphologie du collecteur de courant (2D vs. 3D) et la nature du liant (polyfluorure de vinylidène (PVdF) vs. carboxymethylcellulose (CMC)). Dans le deuxième article, une électrode de soufre intégrant un liant de type polyélectrolyte et présentant des performances prometteuses est étudié en couplant la tomographie et la diffraction RX synchrotron *in situ*. Enfin, l'impact de ce liant polyélectrolyte sur la tenue mécanique et la variation morphologique des électrodes est

comparé aux liants CMC et PVdF par dilatométrie, complétée par des mesures d'EA et des observations par tomographie RX *in situ*, dans le troisième article.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

1. Généralités sur les batteries

1.1. Contexte énergétique

Le réchauffement climatique est aujourd’hui une problématique majeure, tant sur le plan scientifique que politique, social et économique. Selon le rapport du GIEC (Groupe d’experts intergouvernemental sur l’évolution du climat) publié en octobre 2018, l’activité humaine a engendré une hausse de température de 1°C depuis l’ère préindustrielle, et un réchauffement minimum de 1,5°C est anticipé d’ici 2030 à 2050 [1]. L’impact sur l’environnement et la société humaine d’un réchauffement de plus de 2°C sur cette même période ne pouvant être ignoré, de nombreux objectifs visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre (GES) dans le monde ont été mis en place, notamment lors des Accords de Paris sur le climat en décembre 2015 [2].

En effet, depuis le début de l’ère industrielle, la concentration de dioxyde de carbone (CO₂) dans l’atmosphère a franchi la limite des 300 ppm qu’elle n’avait pas dépassé depuis au moins 800 000 ans, et atteint aujourd’hui une valeur record dépassant 400 ppm (cf. **Figure I.1**) [3,4].

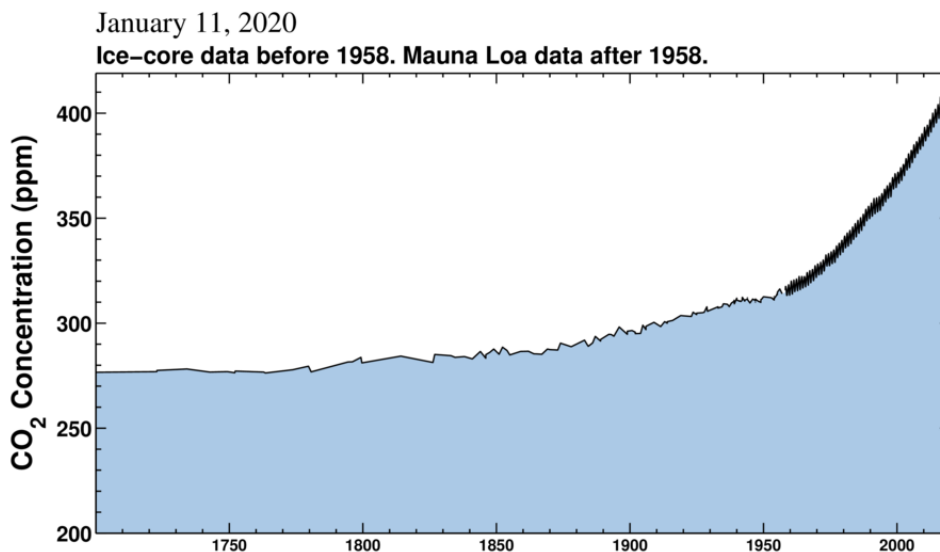


Figure I.1. Evolution de la concentration en CO₂ dans l’atmosphère depuis 1700. [4]

La principale cause de l’augmentation de ces émissions de CO₂ se trouve dans la combustion massive de carburants fossiles par l’activité humaine, rejetant de grandes quantités de GES dans l’atmosphère. A titre d’exemple, une tonne de charbon brûlé génère environ 3,7 tonnes de CO₂ [5].

Ainsi, une réflexion sur la consommation énergétique mondiale joue un rôle primordial dans le combat contre le réchauffement climatique, en particulier la diminution de l’utilisation des ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz). Cependant, comme illustré en **Figure I.2**, ces sources d’énergie constituent encore en 2017 plus de 85% de la consommation mondiale en énergie [6].

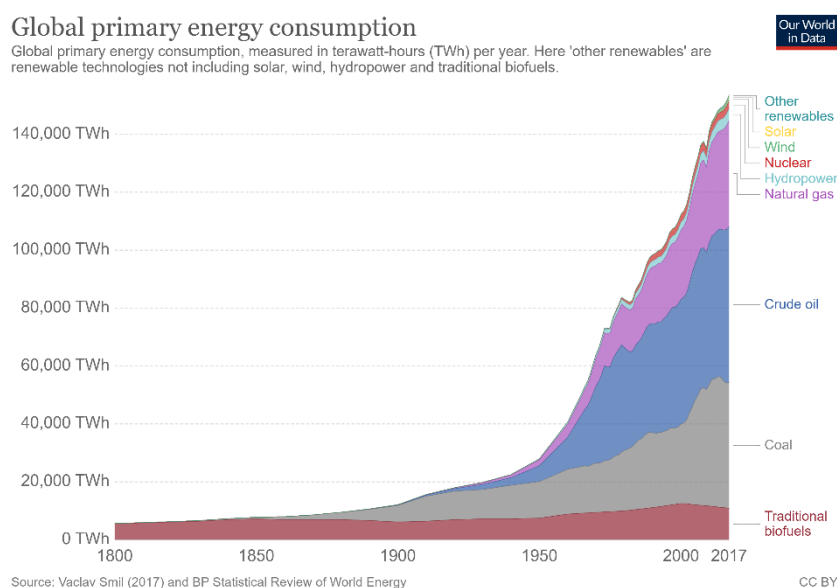


Figure I.2. Consommation énergétique mondiale depuis 1800. [6]

De plus, l'industrialisation et la demande croissante en énergie des pays émergents participe à accélérer les émissions de CO₂, dont la Chine est aujourd'hui le plus important émetteur (27%) [3].

Face à cette crise énergétique et climatique, il convient de mettre en place des solutions alternatives pour produire et stocker l'énergie de manière durable. Des sources d'énergie dites « renouvelables » mettent à profit des ressources naturelles telles que le vent, le soleil ou les marées. Cependant, si une utilisation optimale de ces ressources intermittentes pourrait contribuer à une importante réduction des émissions de GES [7,8], elle nécessite une distribution et un stockage intelligents de l'énergie produite. Si des installations de type « *smart grid* » telles qu'illustrées en **Figure I.3.** se montrent prometteuses pour tirer le meilleur profit possible des sources d'énergie renouvelables à différentes échelles [9,10], ils nécessitent l'utilisation de systèmes de stockage de l'énergie performants.

La seconde source d'émission majeure de CO₂ est le transport automobile [11]. Des objectifs de réduction d'émissions de CO₂ ont ainsi été mis en place, impliquant une électrification de 68 à 72% des véhicules automobiles d'ici 2050 [12]. Cette transformation du marché automobile nécessite donc, ici aussi, le développement de batteries plus performantes afin d'obtenir des performances et une autonomie rivalisant avec le moteur thermique [13].

Les systèmes de stockage d'énergie, et en particulier les batteries, sont ainsi au cœur des problématiques technologiques imposées par le contexte énergétique et environnemental actuel. La recherche et le développement de batteries plus performantes suscite de fait un engouement croissant [14], avec notamment l'ouverture à Shanghai d'une troisième « gigafactory » Tesla en 2019, le géant de l'automobile électrique prévoyant d'en ouvrir une 4^{ème} en Europe d'ici Janvier 2021, capable de produire 500 000 véhicules par an [15].

SMART GRID

A vision for the future — a network of integrated microgrids that can monitor and heal itself.

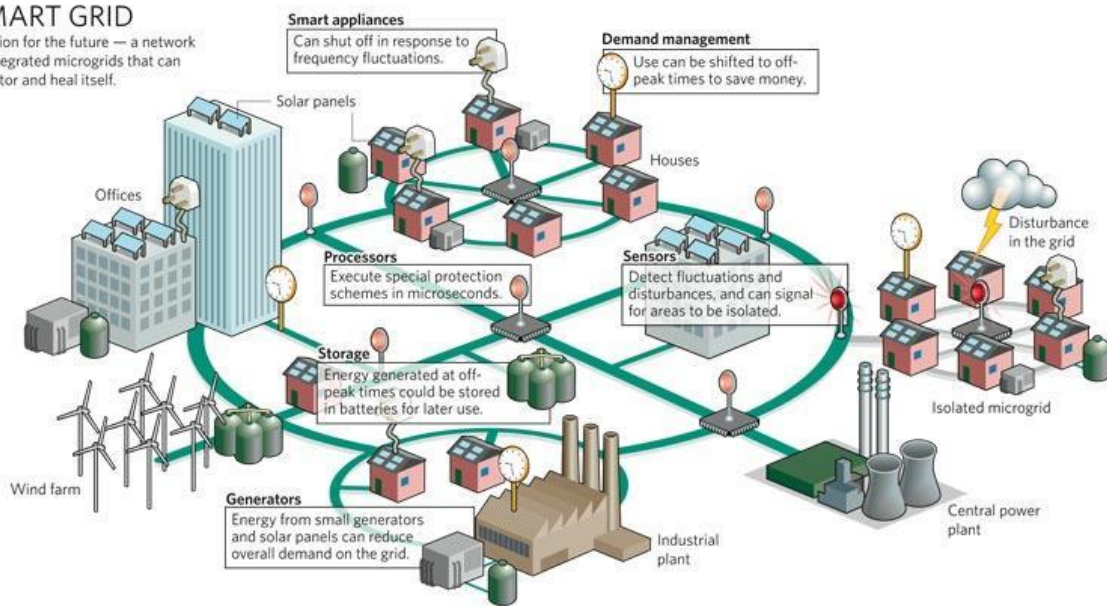


Figure I.3. Illustration d'un réseau électrique intelligent. [9]

1.2. Les différentes technologies de batteries

Une « **pile** », telle que décrite par le physicien italien Alessandro Volta en 1800, désigne un empilement de disques de deux métaux différents (en l'occurrence du zinc et du cuivre dans les travaux de Volta), séparés par un matériau imbibé d'électrolyte [16]. Chaque « cellule » élémentaire (zinc/électrolyte/cuivre) produit un courant électrique par le biais de l'oxydation du zinc à l'anode et de la réaction de réduction du cuivre à la cathode de l'électrode de zinc étant peu à peu consommée par la réaction de façon **irréversible** au cours de la décharge de la pile, ce système n'est pas rechargeable et donc à usage unique.

En revanche, un « **accumulateur** » désigne un système de stockage de l'énergie électrique basé sur des réactions électrochimiques **réversibles**. Les accumulateurs électriques peuvent ainsi être rechargés et disposent d'une durée de vie dépendant des pertes occasionnées lors des cycles de charge/décharge.

Une « **batterie d'accumulateurs** » correspond ainsi officiellement à un ensemble d'accumulateurs électriques, connectés en série ou en parallèle. Par abus de langage courant, une *batterie* désigne plus généralement un accumulateur rechargeable. Ainsi, dans la suite de cette étude, une « batterie » désigne, sauf mention contraire, un accumulateur composé d'une électrode positive, d'une électrode négative et d'un ou plusieurs séparateurs poreux imbibés d'électrolyte.

Lors de la décharge d'un accumulateur électrique, l'énergie électrique est générée par les réactions d'oxydoréduction se produisant aux électrodes positives et négatives. L'inverse se produit lors de la charge, où l'énergie électrique est convertie en énergie chimique. L'électrolyte assure le transport des espèces ioniques entre les deux électrodes, tout en

assurant l'isolation électronique de celles-ci, les électrons étant collectés par les collecteurs de courant respectifs des deux électrodes et se déplaçant dans le circuit électrique extérieur à la batterie.

Les accumulateurs sont définis par plusieurs paramètres permettant de les comparer et différencier :

- La **tension de cellule**, exprimée en Volts, correspondant à la différence de potentiel entre les deux électrodes, définis par les potentiels rédox des réactions électrochimiques se produisant à chaque électrode ;
- La **capacité de stockage** massique, exprimée en mAh g⁻¹, désignant la quantité d'électricité stockée par unité de masse de l'électrode, et calculée à partir du nombre d'électrons échangés. De même, la capacité de stockage volumique peut être calculée, alors exprimée en mAh cm⁻³ ;
- La **densité d'énergie** massique, exprimée en Wh kg⁻¹ (ou volumique, alors exprimée en Wh cm⁻³), dépendant de la capacité et de la tension de la cellule, décrivant la quantité d'énergie pouvant être stockée dans la batterie par unité de masse ou de volume ;
- La **densité de puissance** massique, exprimée en W kg⁻¹ (ou volumique, exprimée en W cm⁻³), faisant intervenir la vitesse à laquelle il est possible de restituer l'énergie stockée dans la batterie ;
- Le **rendement coulombique**, rapport de la capacité de charge et de la capacité de décharge. Un rendement de 100% signifie donc que l'on ne souffre d'aucune perte de capacité entre la charge et la décharge de la batterie ;
- La **durée de vie**, correspondant au nombre de cycles de charge/décharge pouvant être effectués sans diminution critique de la capacité.

Suite aux travaux de Volta, de nombreux matériaux d'électrode impliquant diverses réactions électrochimiques ont été étudiés au cours du XIX^{ème} et XX^{ème} siècles afin de concevoir de nouveaux systèmes de stockage de l'énergie. L'une des premières avancées majeure après la pile au zinc fut l'invention de l'accumulateur au plomb par Gaston Planté en 1859 [17], constituant le premier système rechargeable. Ces batteries de type « plomb-acide » reposent, comme leur nom l'indique, sur les interactions entre deux électrodes au plomb (à l'état chargé, une plaque de plomb à l'électrode négative, et d'oxyde de plomb PbO₂ à l'électrode positive) plongées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique hautement concentrée.

Ce système fut par la suite optimisé au cours du XIX^{ème} et XX^{ème} siècles, notamment par les travaux de Camille Alphonse Faure en 1881, et dynamisa la conception de prototypes des premiers véhicules électriques de l'Histoire [18]. En 1899, la « *Jamais contente* », voiture électrique de conception belge utilisant une batterie au plomb, fut la première automobile à dépasser les 100 km h⁻¹ [19]. Les batteries plomb-acide demeurent encore aujourd'hui l'une des technologies de batterie les plus utilisées, malgré une densité d'énergie massique et volumique peu élevée [20].

Un système plus léger et moins volumineux a vu le jour en 1899 : les batteries Nickel-Cadmium. A l'état chargé, ces accumulateurs sont constitués d'une électrode positive

d'oxyhydroxyde de nickel (NiOOH) et d'une électrode négative de cadmium. Les densités d'énergie et durées de vie améliorées de ces batteries leur valurent un fort développement lors de la première moitié du XX^{ème} siècle. Cependant, la forte toxicité du cadmium orienta la recherche vers de nouveaux matériaux d'électrode négative, et elles furent progressivement remplacées par les batteries nickel-métal hydrure (Ni-MH) [21]. Inventées dans les années 70, les électrodes négatives de ces batteries consistent en un alliage hydrurable qui absorbe l'hydrogène contenu dans l'électrolyte (hydroxyde de potassium concentré) lors de la charge. Elles constituent une alternative aux batteries Ni-Cd à la fois plus performantes en termes de densité d'énergie et plus écologiques, malgré une durée de vie réduite [22]. Ainsi, la facilité d'utilisation et la polyvalence de ces batteries ont permis leur développement dans de nombreux types d'outils portables ainsi que dans les premiers modèles de véhicules hybrides [23].

1.3. Les batteries Lithium-ion (Li-ion)

L'avancée la plus marquante du développement de batteries pour le stockage de l'énergie fut sans aucun doute l'émergence des batteries au lithium dans les années 1970. Plusieurs technologies de batteries découlent de l'utilisation du lithium, la plus répandue à ce jour étant la technologie **Lithium-ion** (Li-ion). Au cours des décennies ayant suivi leur découverte et leur première commercialisation par Sony en 1991, les batteries lithium-ion ont été au cœur des recherches sur le stockage de l'énergie et sont aujourd'hui devenues incontournables dans toute application en électronique mobile [24]. Elles sont également utilisées dans les véhicules hybrides et électriques (Chevrolet, Tesla, Nissan, Renault...), mais dont l'autonomie réduite motive le développement de batteries Li-ion plus performantes [25]. 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 [26].

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 [27]. 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 I.4** 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.

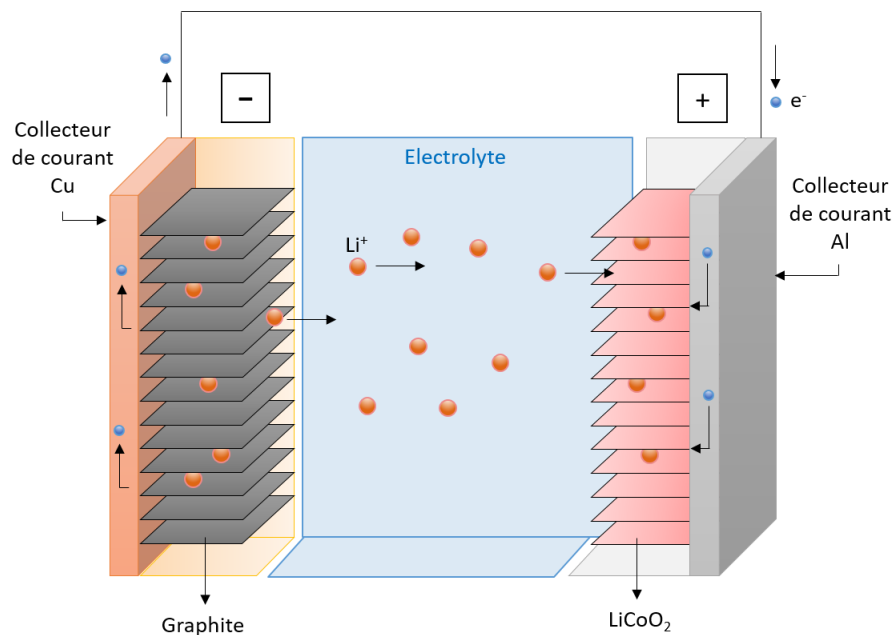


Figure I.4. Représentation schématique du fonctionnement en décharge d'une batterie Li-ion.

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^+ ($\sim 4 \text{ V}$) [28].

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} [29]. 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 [30,31].

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 [32].

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 [33] (cf. **Figure I.5**), a permis d’asseoir leur domination vis-à-vis des technologies les ayant précédées (cf. **Tableau I.1**).

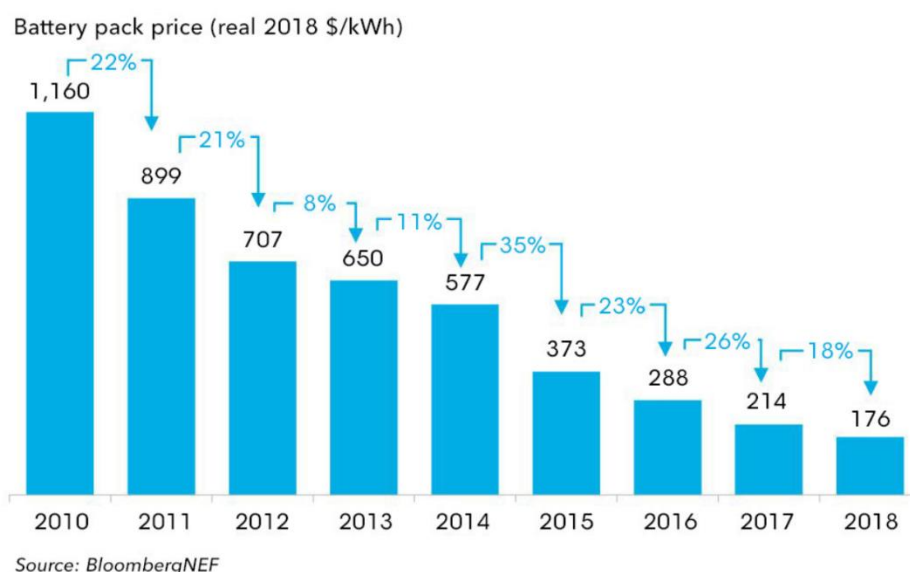


Figure I.5. Evolution du prix des batteries Li-ion (exprimée en \$/kWh). [33]

Tableau I.1. Comparaison des caractéristiques des différentes technologies de batterie actuelles. [34–37]

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

1.4. Problématiques actuelles des batteries Li-ion

Cependant, même si le développement croissant des énergies renouvelables intermittentes, des véhicules électriques et hybrides, et des appareils électroniques nomades de plus en plus gourmands en énergie et réduits en dimensions, a permis de motiver l’optimisation de la technologie Li-ion, celle-ci a peu à peu atteint son plafond de performances [38]. Les densités d’énergies actuellement atteintes par les batteries Li-ion,

autour de 250-300 Wh kg⁻¹, ne permettent notamment pas de remplir les performances souhaitées pour une utilisation dans une voiture électrique, fixées à plus de 400 Wh kg⁻¹ [39].

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 [40,41]. 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 [42]. 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) [43]. 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.

1.5. Au-delà des batteries Li-ion

Certaines pistes de nouvelles générations de batteries s'orientent vers un remplacement du lithium par un autre matériau aux propriétés électrochimiques similaires : le **sodium**. Dans les années 70, des recherches sur l'utilisation de l'ion sodium (Na-ion) comme moyen de stockage de l'énergie avaient été amorcées en parallèle des recherches sur le lithium. Si ce dernier avait alors été privilégié en raison de sa plus faible masse permettant d'obtenir des densités d'énergie massiques plus importantes, le sodium est aujourd'hui à nouveau au centre de l'attention de certaines recherches en raison de son abondance et de son faible coût (le sodium étant 1000 fois plus abondant que le lithium sur Terre) [44]. L'utilisation de sodium permet la fabrication de systèmes aqueux plus écologiques, pouvant même être directement alimentés par l'eau salée des océans dont les ions sont électrochimiquement collectés et utilisés pour le stockage de l'énergie [45]. 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 massiques.

Les technologies phares envisagées pour les prochaines générations de batteries demeurent basées sur l'utilisation du lithium, plus particulièrement 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 1.2.3.) [38]. Il est cependant indéniable que l'utilisation d'une électrode négative à base de lithium métallique, en combinaison avec une électrode positive à forte capacité spécifique, permet en théorie de grandement 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 clés, 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 [46]. Une représentation schématique d'un système Li/air classique est présentée en **Figure I.6**.

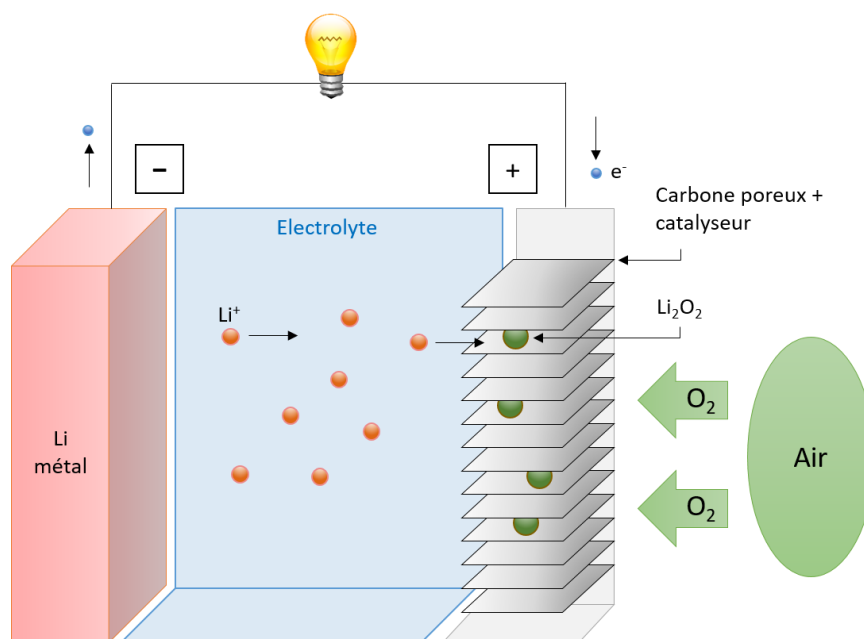


Figure I.6. Représentation schématique du fonctionnement d'une batterie lithium-air.

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 $12\ 000\ Wh\ kg^{-1}$ [47]. 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)**. Malgré des densités d'énergie massiques moins impressionnantes que le système Li/air, 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.

La partie suivante de ce chapitre détaille le principe de fonctionnement du système Li/S, ses avantages et ses limitations, ainsi que l'état de l'art des pistes d'amélioration pour certains de ses composants.

2. Les batteries lithium/soufre (Li/S)

2.1. Introduction au système Li/S

L'utilisation du soufre en tant que matériau d'électrode positive pour batterie au lithium remonte aux années 60, lorsque Herbert et Ulam brevetèrent cette technologie pour la première fois [48]. Par la suite, si quelques travaux sur le système Li/S ont été entrepris dans les années 70 et 80 [49–51], son développement a été relativement délaissé au profit des accumulateurs Li-ion. L'une des 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.

Pourtant, la technologie Li/S présente de nombreux avantages majeurs. La plus évidente est son matériau actif de l'électrode positive : le soufre. Il s'agit en effet de l'un des dix éléments les plus abondants sur la planète, notamment présent dans la croûte terrestre [52]. De ce fait, il est extrêmement peu cher [53], en plus d'être non-toxique. Mais ce sont avant tout 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 (1672 mAh g^{-1}) et conduisant à une densité d'énergie massique théorique de la batterie Li/S très élevée (2600 Wh kg^{-1}). Si en pratique, cette densité d'énergie massique se situe plutôt entre 400 et 600 Wh kg^{-1} , ces valeurs restent largement supérieures aux limites actuelles des batteries lithium-ion et autres technologies de batteries usuelles (cf. **Figure I.7**) [54].

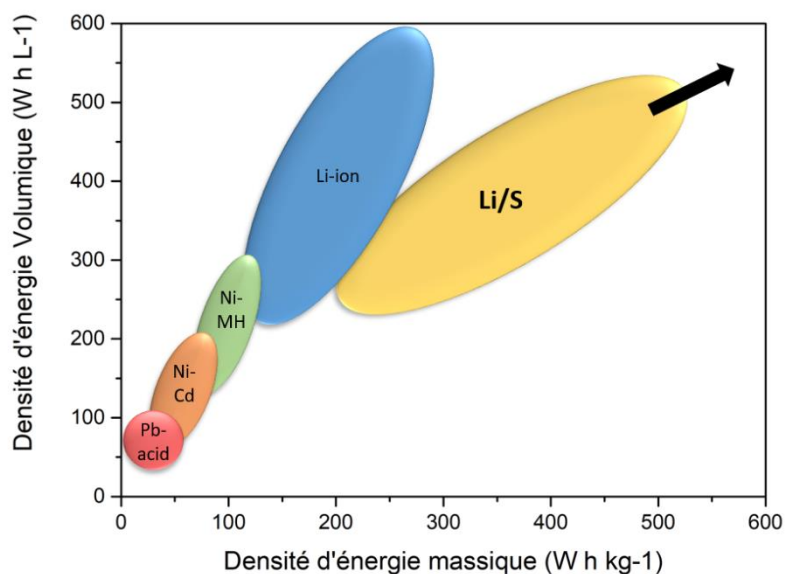


Figure I.7. Densités d'énergies massiques et volumiques des différents types de batteries. (adapté de [38])

Les perspectives promises par la technologie Li/S, en particulier dans le contexte énergétique du XXI^{ème} siècle, ont suscité un regain d'intérêt de la communauté scientifique dans les années 2000. Depuis 2010, le nombre de publication liées aux batteries Li/S augmente chaque année, ayant décuplé en moins de dix ans (cf. **Figure I.8**).

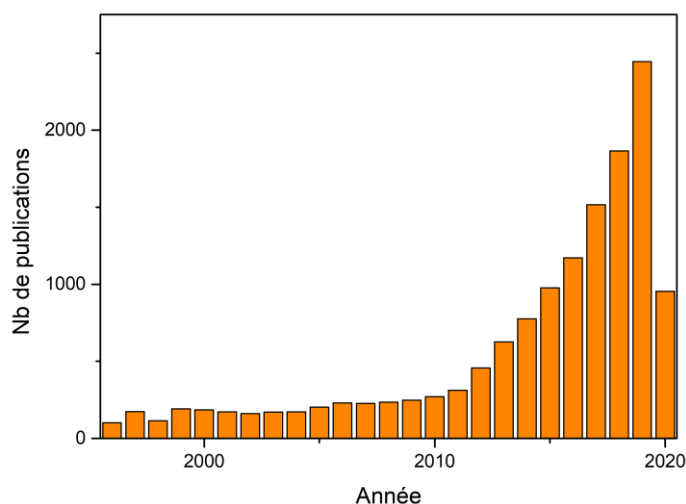


Figure I.8. Evolution du nombre de publications sur la thématique Li/S. (données de Elsevier, Janvier 2020)

En outre, l'industrie commence également à s'intéresser de plus en plus à la technologie Li/S. De grands groupes investissent dans la recherche et le développement de batteries Li/S, tel que Samsung, Bosch ou encore Sony [55]. A cela s'ajoutent des

investissement de certains gouvernements, tel le Department of Energy (DoE) américain qui a attribué en 2009 une subvention de 800 000 \$ à l'entreprise Sion Power pour le développement de batteries Li/S [56]. Sion Power fait partie, avec la compagnie britannique Oxis Energy, des entreprises pionnières brevetant et commercialisant les premiers modèles de batteries Li/S [57,58].

2.2. Principe de fonctionnement

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. Une représentation schématique simplifiée de cette configuration « classique » est donnée en **Figure I.9** [46].

L'élément principal composant l'électrode positive est donc le soufre élémentaire S_8 . Il est cependant nécessaire de lui ajouter un additif conducteur, généralement sous la forme de carbone nanométrique, afin de conférer à l'électrode une conductivité électronique que le soufre ne possède pas à l'état naturel. 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, usuellement un feuillet d'aluminium.

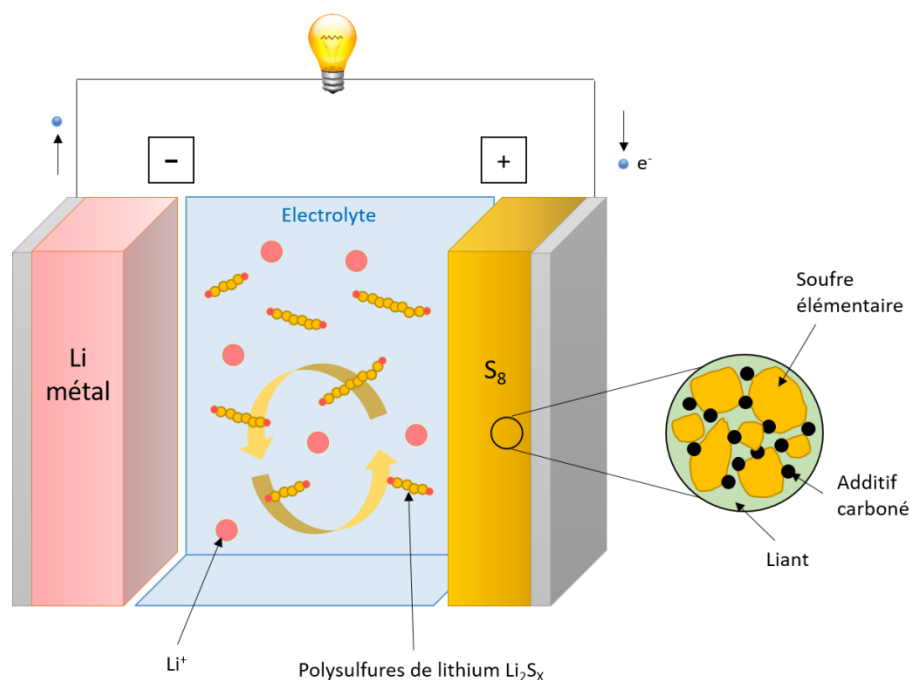


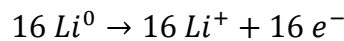
Figure I.9. Schéma d'une configuration « classique » de batterie Li/S.

Le soufre élémentaire utilisé dans l'électrode positive est composé d'un cycle de 8 atomes de soufre reliés par des liaisons Van der Waals, d'où l'abréviation S_8 . Le soufre existe sous plus de 30 formes allotropiques dont la plus stable à température ambiante est le soufre « *alpha* » ou $\alpha-S_8$, de masse molaire $32,066 \text{ g mol}^{-1}$ et de densité $2,07 \text{ g cm}^{-3}$ [59,60]. Cette

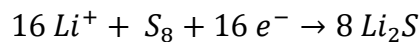
forme cristallise dans un réseau orthorhombique faces centrées. Une autre forme allotropique du S_8 est formée durant la charge des batteries Li/S, le soufre « *beta* » ou β - S_8 , une forme métastable de réseau cristallin monoclinique, généralement trouvé à des températures situées entre 95 et 115°C [61,62].

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.

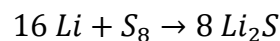
Au cours de la décharge de nombreux mécanismes surviennent impliquant des réactions électrochimiques successives entre le soufre élémentaire et les ions lithium [63]. La réaction de l'oxydation de l'électrode négative de lithium métallique est la suivante :



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 2,15 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 différents polysulfures de lithium Li_2S_x ($8 \geq x \geq 2$), comme détaillé en **Figure I.10** [64,65].

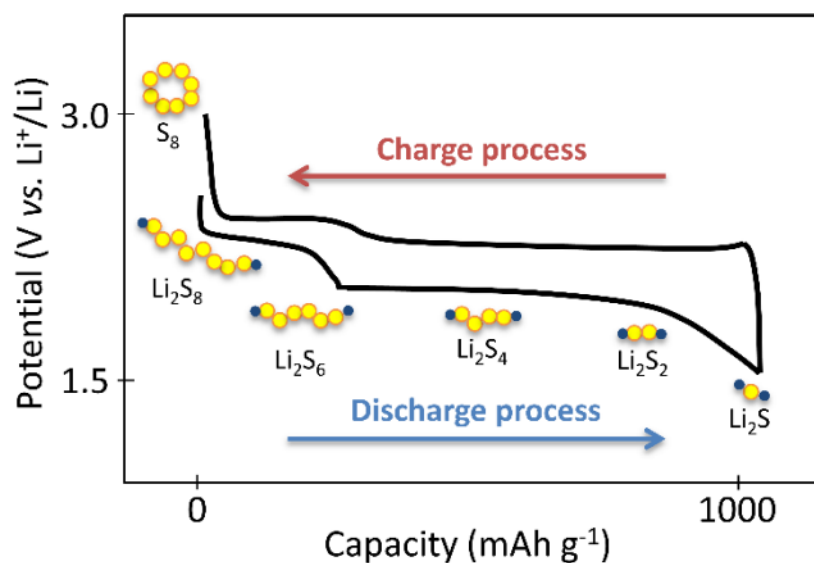


Figure I.10. Profil de tension typique d'une batterie Li/S et espèces de polysulfures de lithium intermédiaires associés. [64]

Lorsque la décharge débute, les cycles de S₈ sont réduits et « ouverts », puis réagissent avec les ions Li⁺ pour former des chaînes de polysulfures de lithium, espèces intermédiaires se dissolvant dans l'électrolyte. Au cours d'un premier plateau de décharge, généralement observé à 2,4 V, le soufre à l'état solide se réduit peu à peu en longues chaînes de polysulfures (Li₂S_x, 8 ≥ x ≥ 6). Après ce premier plateau, en théorie, tout le soufre élémentaire présent initialement dans l'électrode positive a été réduit et dissout dans l'électrolyte. Au cours du second plateau de décharge situé à environ 2,1 V, les polysulfures de lithium poursuivent leur réduction au contact des ions Li⁺ de l'électrolyte, formant des chaînes de plus en plus courtes (Li₂S_x, 4 ≥ x ≥ 2), jusqu'à formation des espèces solides Li₂S₂ et Li₂S, qui précipitent à l'électrode positive [66,67]. La formation de Li₂S solide apparaît dès le début du second plateau de décharge [68]. Au cours de la charge, un processus similaire en plusieurs étapes et quasi-réversible se produit, avec formation finale du soufre sous forme β-S₈ [69].

Ainsi, le processus de décharge/charge complexe du système Li/S implique un nombre important de facteurs pouvant nuire aux performances des batteries. Ces paramètres limitants sont détaillés dans le paragraphe suivant.

2.3. Limitations et inconvénients

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.

2.3.1. Electrode 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** ($\sigma = 5 \cdot 10^{-30} \text{ S cm}^{-1}$) [70]. En conséquence, il est nécessaire d'utiliser un additif conducteur carboné (généralement du noir de carbone), en quantité suffisante pour recouvrir l'intégralité du matériau actif afin de lui conférer une bonne conductivité électronique. Cet ajout a pour effet de réduire la proportion de matière active dans l'électrode, pouvant être réduite à 50% dans certaines études [71], diminuant ainsi les capacités massiques pouvant être obtenues. De manière classique, les proportions de soufre/carbone/liant utilisées permettant un compromis entre la quantité de matière active et la conductivité du réseau d'électrode sont 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 [72–74]. Cela conduit à une auto-décharge progressive du système, démarrant dès son assemblage à l'état chargé. 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 Li₂S en fin de décharge. Ces phénomènes de dissolution/déposition successifs causent d'importantes **variations volumiques** et donc **morphologiques** à l'électrode positive [75–77]. 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 [78].

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 [75]. 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 [79–81]. Cette accumulation de Li_2S peut dans certains cas s'avérer irréversible et faire chuter drastiquement la capacité de la batterie au cours du cycle.

2.3.2. Electrolyte

La **solubilisation des polysulfures de lithium** dans l'électrolyte est au cœur 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 [50]. 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 [82–84].

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 I.11** [85,86]. 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 [87].

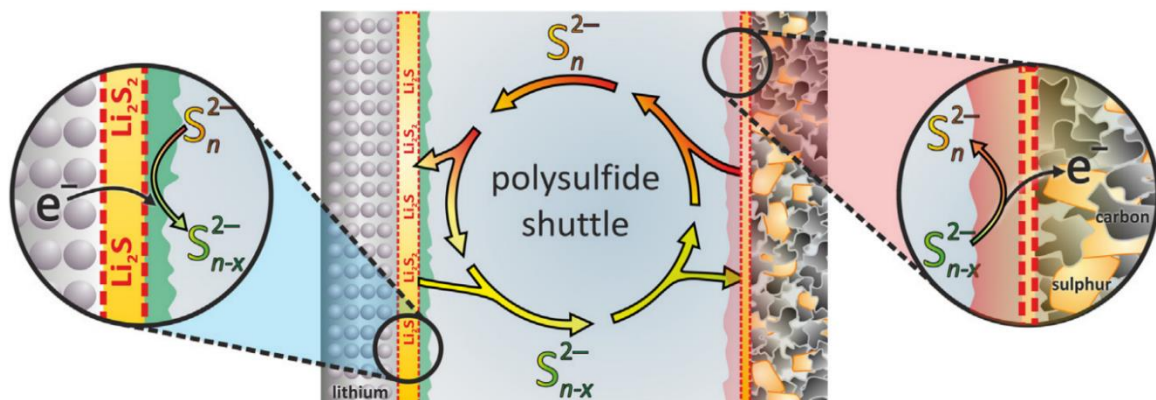


Figure I.11. Illustration du phénomène de navette rédox. [85]

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.

2.3.3. Electrode 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 protégée peut s'avérer complexe et dangereux, mais il est aussi courant qu'un film de passivation (*solid electrolyte layer*, SEI) 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 [88].

Ensuite, l'inconvénient majeur de l'utilisation de lithium métallique est la possible formation de **dendrites de lithium** (illustré en **Figure I.12**) lors des cycles de charge/décharge de la batterie [89–91]. 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 [92].

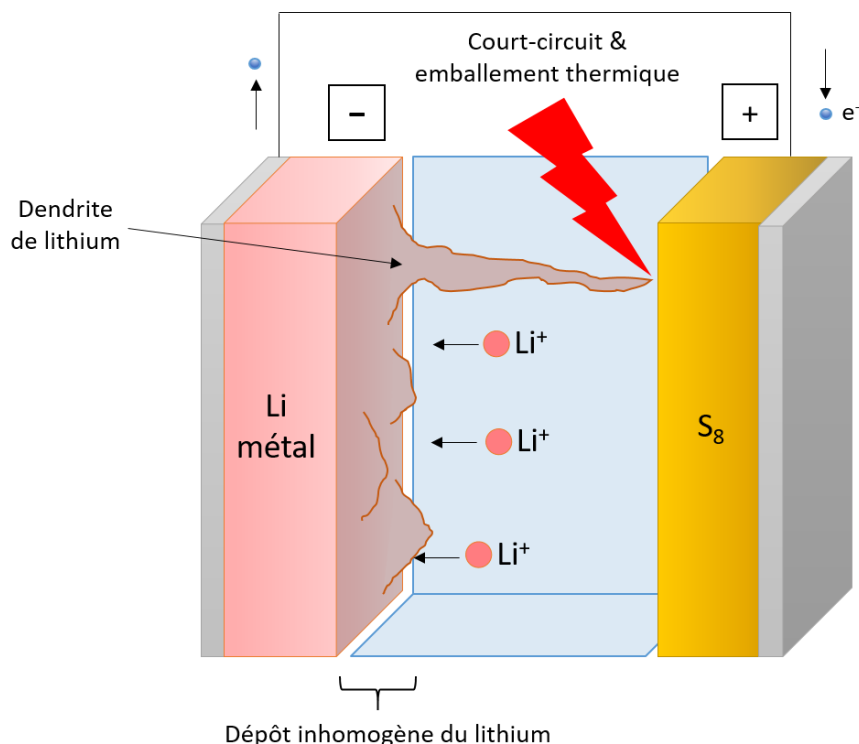


Figure I.12. Illustration d'un court-circuit provoqué par la croissance de dendrites de lithium dans une batterie Li/S.

2.4. Pistes d'améliorations

Pour pallier à ces inconvénients et s'affranchir des facteurs limitants de cette technologie prometteuse, de nombreuses études d'optimisation ont été menées sur chacun des composants des batteries Li/S. Cette section se focalise sur les travaux effectués sur la composition de l'électrolyte, sur les séparateurs, et sur les architectures d'électrode négatives.

2.4.1. Electrolyte

L'électrolyte se trouve au cœur de bon nombre des problématiques mentionnées dans la section précédente. Pour cause, il s'agit d'un élément clé du système Li/S, une partie des réactions électrochimiques s'opérant à l'état soluble [93]. Il est donc nécessaire que les espèces soufrées soient solubles dans l'électrolyte pour assurer le fonctionnement du système. Cependant, les polysulfures de lithium intermédiaires formés sont particulièrement réactifs, empêchant l'utilisation de carbonates, solvants classiques de batteries Li-ion [71,94]. De plus, il est nécessaire de contrôler la concentration en polysulfures, tant ceux-ci peuvent également réagir avec l'électrode négative et impacter la viscosité de l'électrolyte, comme mentionné plus haut. Enfin, le ratio entre la masse d'électrolyte et la masse de matière active (ratio électrolyte/soufre) a non seulement un impact direct sur les performances (capacité et tenue au cyclage) des batteries, mais est aussi un facteur primordial pour le portage de la technologie Li/S à plus grande échelle, où l'optimisation de la masse d'électrolyte représente un challenge crucial [95–97].

De manière classique, les solvants choisis pour l'électrolyte du système Li/S sont de type éthers dont les propriétés (nombre de donneurs, constante diélectrique, viscosité) favorisent la mobilité et la dissociation des polysulfures sans réactivité détériorant l'électrode négative. La composition de solvants la plus utilisée consiste en un mélange de 1,3 dioxolane (DIOX) et de tétraéthylène glycol diméthyle éther (TEGDME) avec un ratio volumique de 50/50 [94,98]. D'autres solvants de type éther ont été étudiés, notamment à base de 1,2 diméthoxyéthane (DME) [99,100], polyéthylène glycol diméthyle éther (PEGDME) ou diéthylène glycol diméthyle éther (DEGDME) [63,101–103].

Le sel de lithium généralement utilisé est le bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de sodium (LiTFSI), possédant à la fois une bonne conductivité ionique et une bonne stabilité dans la fenêtre de potentiel de fonctionnement du système (entre 1,5 et 3 V). La limite de potentiel est notamment définie par le collecteur de courant en aluminium utilisé, se corrodant à partir de 3,6 V [94], facteur limitant bien connu dans différentes technologies de batteries.

De nombreux additifs d'électrolyte ont été étudiés afin de prévenir certains phénomènes contraignants pour le système Li/S. A titre d'exemple, l'ajout de pentasulfure de diphosphore (P_2S_5) permet de ralentir la passivation de l'électrode positive par le Li_2S [104]. L'additif le plus répandu est cependant le nitrate de lithium ($LiNO_3$), popularisé par les travaux de Aurbach *et al*, permettant de passiver la surface de l'électrode négative afin de limiter ses interactions avec les polysulfures à l'état soluble et donc réduire l'effet navette [105–108].

D'autres pistes d'électrolytes liquides ont été envisagées, notamment à base de liquides ioniques [109,110], cependant ceux-ci s'avèrent difficile à utiliser à température ambiante. En revanche, ils peuvent être employés dans la formulation d'électrolytes gélifiés [111,112]. Les électrolytes sous forme de gel, ou les électrolytes polymères, font alors également office de séparateur et permettent la conception de batteries « quasi tout-solide » limitant le phénomène de navette rédox ainsi que la formation de dendrites à l'électrode négative de lithium [113–116]. Comme pour d'autres technologies de batterie, la possibilité de batteries Li/S « tout-solide », utilisant un électrolyte solide à forte conductivité ionique, permettrait également d'empêcher les problèmes de fuite d'électrolyte (souvent inflammable) lors d'une utilisation défectueuse ou abusive de la batterie, motivant les recherches en ce sens [117,118].

2.4.2. Séparateur

Élément irrémédiablement lié à l'utilisation d'un électrolyte liquide, les propriétés du séparateur poreux jouent un rôle majeur dans le contrôle des interactions et des phénomènes ayant lieu au cours des cycles de charge/décharge du système Li/S.

De manière classique, les séparateurs utilisés dans le système Li/S sont composés de membranes poreuses de polyoléfines (polypropylène, polyéthylène). Une combinaison usuelle est celle de deux séparateurs : côté électrode positive, un séparateur en polyoléfine plus épais et poreux (55%), servant de réservoir d'électrolyte [119] et côté électrode négative un séparateur en polypropylène plus fin et moins poreux (37%). Les séparateurs en polypropylène de la marque Celgard® sont notamment très répandus [120] et utilisés depuis les premiers travaux sur les batteries Li/S [121–123].

Ces séparateurs peuvent néanmoins être l'objet d'optimisation. De nombreuses équipes rapportent l'obtention de performances améliorées par l'utilisation de revêtements en carbone (carbone actif, nanotubes ou encore graphène), tel qu'illustré en **Figure I.13**,

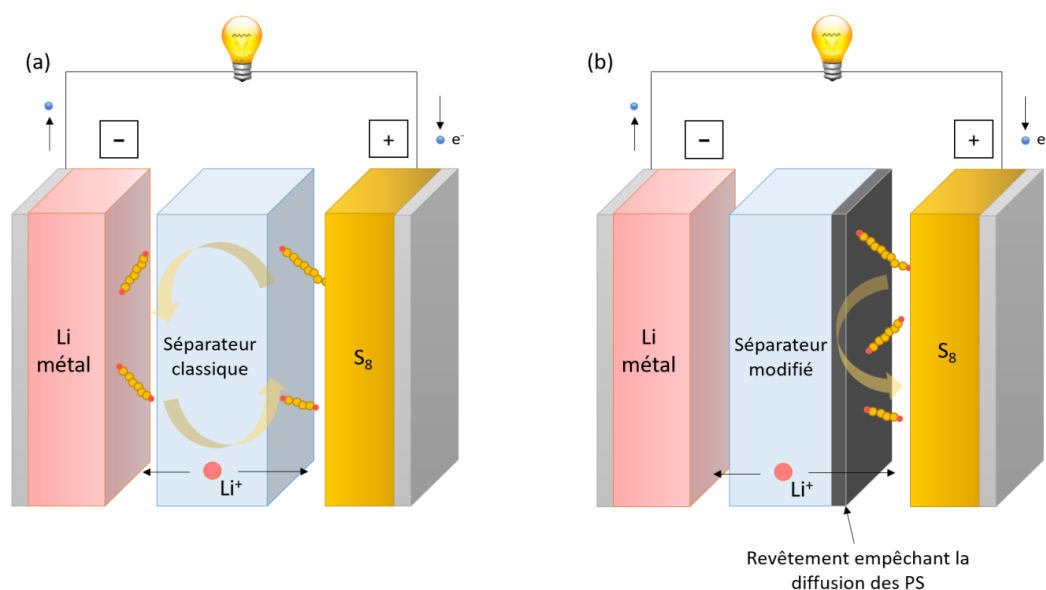


Figure I.13. Illustration de l'utilisation d'un séparateur classique (a), et d'un séparateur modifié par un revêtement empêchant la diffusion des polysulfures (b).

permettant une limitation de la diffusion des polysulfures à travers l'électrolyte via leur adsorption par les matériaux carbonés [124–128]. Une autre solution consiste à utiliser des fibres de verre [129,130] ou encore des couches protectrices de matériaux polymères [131], comme notamment le Nafion [132]. La rétention des polysulfures peut également passer par la fonctionnalisation de la surface des séparateurs en polyoléfine, par exemple via l'utilisation de feuillets de MXenes [133].

Enfin, d'autres architectures de séparateur asymétriques ont également été investiguées, permettant de réguler la diffusion des espèces soufrées à travers plusieurs couches successives composées de matériaux différents [134]. Si ces architectures sont prometteuses car permettant un contrôle et une sélection des espèces soufrées selon les propriétés des différentes couches utilisées (porosité, épaisseur, nature des polymères...), leurs faibles propriétés mécaniques exigent généralement l'utilisation d'un support (membrane de polyéthylène) et empêchent leur utilisation seule.

2.4.3. Electrode négative

Si ces altérations et optimisations de l'électrolyte agissent essentiellement sur les mécanismes liés aux espèces soufrées, d'autres travaux visent à trouver des solutions aux problématiques des électrodes négatives à base de lithium métallique. Comme mentionné plus haut, l'utilisation d'un électrolyte gélifié ou solide limite la formation de dendrites et leur propagation jusqu'à l'électrode positive [118]. En pratique, des dendrites de lithium sont susceptibles de se former malgré la présence d'un électrolyte solide si celui-ci présente des défauts ou des inhomogénéités [135].

C'est pourquoi de nombreux travaux se penchent sur le contrôle total ou partiel des dépôts de lithium et donc de la croissance des dendrites [136]. Divers types d'architectures micro/nanométriques permettent ainsi la croissance du lithium sur des sites préférentiels, assurant un dépôt global plus homogène. On peut notamment citer l'utilisation de nanoparticules d'argent [137], de graphène dopé (illustré en **Figure I.13.**) [138], ou de structures à base de ZnO [139,140].

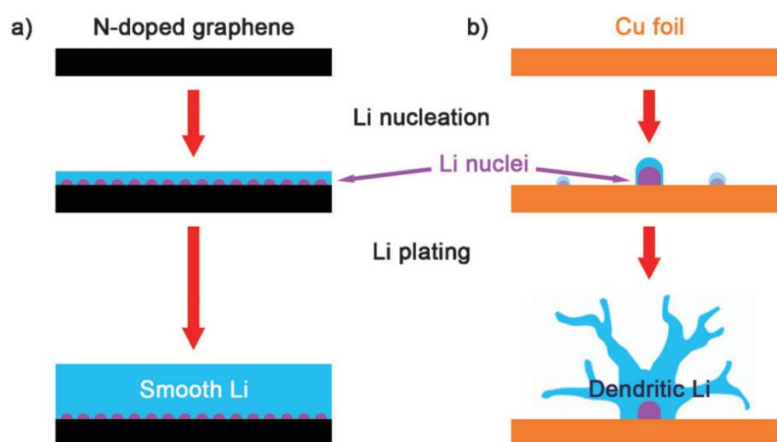


Figure I.14. Représentation schématique de la nucléation et du dépôt du lithium sur (a) une électrode en graphène dopé et (b) un feuillet de cuivre. [138]

D'autres paramètres physiques peuvent également rentrer en jeu dans la suppression des dendrites de lithium, tels que la pression [90] ou la température [141]. En effet, si la croissance de dendrites est exacerbée à forte densité de courant, la chaleur générée par un régime de courant suffisamment élevé est susceptible de faire fondre ces mêmes dendrites afin d'homogénéiser et donc réparer la surface de l'électrode négative.

Enfin, une autre piste étudiée est de prétraiter la surface de l'électrode de lithium métallique, par exemple via un précyclage électrochimique dans un électrolyte contenant un additif à base d'iodure d'aluminium [142], ou encore en polissant la surface du lithium par ablation laser pulsé afin de contrôler la présence de défauts sur l'électrode [143].

Une solution plus radicale est de s'affranchir de l'utilisation d'une électrode négative en lithium métallique. A l'instar des batteries Li-ion, il est alors possible d'utiliser une électrode négative à base de graphite ou de silicium. Cependant, il reste nécessaire d'apporter une source de lithium au système, s'opérant soit par la préolithiation de ces électrodes négatives [144,145], soit par l'utilisation d'une électrode positive à base de Li_2S .

Ce système alternatif est appelé **Li-ion/Soufre**. L'avantage majeur de ce système est ainsi de pouvoir coupler une électrode positive pré-chargée contenant du Li_2S à une électrode négative plus sûre à base de matériaux comme l'étain [146], le silicium [147,148] ou différentes architectures de carbone [148,149]. Comme mentionné au paragraphe I.1.3., ces matériaux d'électrode négative, en particulier le silicium, présentent une très grande capacité spécifique théorique et suscitent un grand intérêt pour l'optimisation de batteries Li-ion. Utilisés en combinaison avec une électrode positive à base de Li_2S tel qu'illustré en **Figure I.15**, ces configurations permettent d'obtenir des densités d'énergie parfois très avantageuses. Nous pouvons par exemple citer les travaux de Yang *et al.* qui, dès 2010, projetaient une densité d'énergie massique théorique de 1550 Wh kg^{-1} pour un système Li_2S /Nanofils de silicium [147].

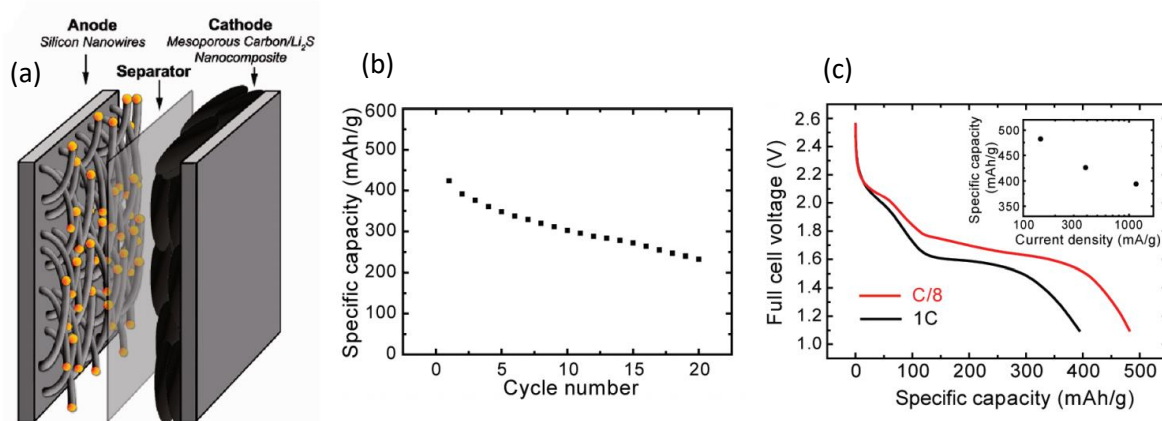


Figure I.15. (a) Schéma de la structure $\text{Li}_2\text{S}/\text{Si}$ utilisée par Yang *et al.* [147], (b) performances en cellule complète à C/3 et (c) comparaison des profils de tension à C/8 et 1C.

Cependant, bien que prometteuse, l'utilisation de Li_2S en tant que matériau actif d'électrode positive présente aussi son lot d'inconvénients [150]. Tout comme le soufre élémentaire, Li_2S présente aussi une très faible conductivité électronique. De plus, le Li_2S , par la présence de lithium, est réactif à l'air et doit être manipulé sous atmosphère inerte,

complexifiant la fabrication des électrodes positives. Ensuite, lors de la première charge de la batterie (alors assemblée à l'état déchargé, contrairement au système Li/S classique), une importante barrière de potentiel doit être franchie pour activer le Li₂S. Plusieurs facteurs définissent la hauteur de cette barrière de potentiel, parmi lesquels la facilité de la diffusion des ions lithium dans le Li₂S et la conductivité électronique de l'électrode composite.

Bien que la littérature concernant les électrodes à base de Li₂S soit moins fournie que celle concernant les électrodes positives à base de soufre élémentaire, plusieurs pistes d'optimisation pour le système Li-ion/soufre ont été investiguées [149,151,152].

Cette technologie alternative présente néanmoins bon nombre d'inconvénients en commun avec le système Li/S classique déjà introduits au paragraphe 1.2.3., notamment la perte de matière active due à la dissolution et diffusion des espèces soufrées. De nombreuses solutions ont ainsi été étudiées au cours des dernières années pour minimiser ou supprimer les inconvénients liés aux électrodes positives à base de soufre, et sont présentées dans la section suivante.

3. Electrodes positives à base de soufre

Chacun des composants des électrodes positives à base de soufre est susceptible de faire l'objet d'une optimisation permettant d'améliorer les performances des batteries Li/S et de les rapprocher d'une commercialisation future. Dans cette section, l'impact du choix de chacun de ces composants est détaillé, ainsi que l'état de l'art de certaines architectures et structures envisagées pour résoudre les problématiques du système.

3.1. Matériau actif et additif conducteur

L'utilisation du soufre élémentaire comme matériau actif est au cœur du fonctionnement de la technologie Li/S, conférant aux électrodes positives leur forte capacité théorique (1672 mAh g⁻¹). Cependant, cette capacité n'est atteinte que pour une utilisation complète et réversible du soufre présent dans l'électrode positive à l'état initial. En pratique, une telle utilisation n'est atteignable que par une optimisation importante de la structure et des matériaux complémentaires de l'électrode positive.

De plus, afin d'envisager la possible utilisation des batteries Li/S pour des applications à forte énergie (*i.e.* véhicules électriques), l'un des paramètres les plus importants entrant en jeu lors de la conception des électrodes positives est le **grammage en soufre (*loading*)**, c'est-à-dire la masse de soufre par unité de surface d'électrode. Bien que de nombreux travaux se focalisent sur l'étude d'électrodes à faible grammage (*i.e.* < 2 mg_S cm⁻²), garantissant de bonnes capacités mais pénalisant la densité d'énergie obtenue, plusieurs études confirment l'existence d'un grammage optimal, situé entre 3 et 5 mg_S cm⁻², permettant d'obtenir des performances acceptables pour des applications d'énergies [153–155]. Au-delà de ces valeurs limites, les valeurs de capacités obtenues pour des formulations d'électrodes « classiques » chutent drastiquement [156], bien que la fabrication d'électrodes positives à très forts grammages (*i.e.* > 10 mg_S cm⁻²) soit possible, notamment via l'utilisation de collecteurs de courant 3D ou d'architectures élaborées (*cf.* paragraphe 1.3.4.) [144,157,158]. Il est cependant nécessaire de garder à l'esprit que l'augmentation de la quantité de soufre dans l'électrode

positive influe également sur la ratio électrolyte/soufre mentionné précédemment, à moins de faire varier le volume d'électrolyte en conséquence (ce qui a un effet sur la densité d'énergie massique et volumique de la cellule complète) [95].

Cependant, l'un des inconvénients majeurs du soufre demeure sa faible conductivité électronique, qui est de manière classique compensée par l'utilisation d'un **additif carboné**. Le noir de carbone (Super P®, Ketjen Black®...) et le carbone actif sont particulièrement populaires grâce à leur faible coût de production et leur surface spécifique élevée [119,123,159,160]. Comme étudié lors des travaux de C. Barchasz (*cf.* **Figure I.16**), l'un des critères déterminant le choix de l'additif carboné réside dans sa taille de particules, un additif présentant une taille de particule plus faible (*i.e.* submicrométrique) garantissant une plus grande surface spécifique.

Néanmoins, si l'ajout d'une plus grande quantité d'additif carboné permet l'obtention de meilleures performances car permettant un meilleur recouvrement du soufre, il est important de conserver une fraction de soufre importante dans l'électrode afin d'obtenir des grammages plus intéressants. De ce fait, le ratio S/C (et par extension les fractions massiques des composants de l'électrode) doit être optimisé en fonction du matériau actif et de l'additif employé afin de réduire au minimum la masse de matériaux n'intervenant pas directement dans les réactions électrochimiques [119,161].

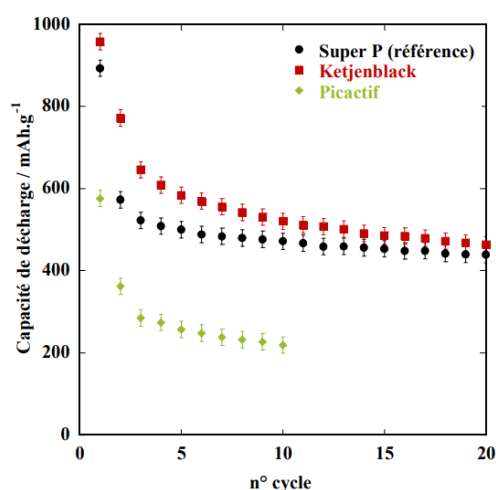


Figure I.16. Comparaison des performances d'accumulateurs Li/S en fonction de la source de noir de carbone, micrométrique (Picactif) ou submicrométrique (Super P, Ketjenblack). [119]

Ainsi, il est crucial d'assurer un bon recouvrement de la matière active par une quantité minimale d'additif. Pour ce faire, si un prétraitement du soufre n'apparaît pas nécessaire, il semble néanmoins important d'utiliser une matière active dont la distribution de taille de particules est régulière et homogène. De même, les paramètres et conditions de fabrication des électrodes, notamment lors des étapes de broyage et de mélange des différents éléments (soufre, additif, liant), peuvent également influencer sur la qualité de l'enrobage du soufre par le carbone et celle du réseau de percolation électronique obtenu [119,162].

D'autres types de matériaux carbonés ont également été envisagés afin d'améliorer les performances des électrodes à base de soufre, comme les nanotubes de carbone ou les nanofibres de carbone [163–165]. L'atout de ces matériaux réside non seulement dans leur surface plus développée, mais peut également parfois se manifester par l'adsorption de certaines espèces de polysulfures solubles, encourageant la conception d'architectures carbonées complexes permettant le confinement de ces espèces (*cf.* paragraphe 1.3.4.). L'utilisation de nanoplaquettes de carbone (GM15, XGSciences) dans la formulation d'électrode à base de silicium a également démontré une capacité améliorée, attribuée entre autres à de bonnes propriétés mécaniques permettant une bonne adaptation à l'expansion/contraction des électrodes [166]. Cet additif a été testé au cours de la présente étude avec divers grammages de soufre mais n'a pas démontré de performances améliorées.

Enfin, certains matériaux d'additifs autres que le carbone ont été envisagés dans la littérature. Des oxydes, tels que le pentoxyde de vanadium V_2O_5 ou encore des composés de type $Mg_xCu_{1-x}O$ ou $Mg_xNi_{1-x}O$ ont notamment démontré de bonnes propriétés d'amélioration de la conductivité électronique et d'absorption des espèces soufrées, au détriment cependant d'une teneur en soufre moins élevée car plus lourds que les additifs carbonés [167,168].

3.2. Influence du liant polymère

En raison des importantes variations morphologiques subies par l'électrode positive au cours des dissolution/dépôts successifs lors du cyclage, le choix du liant polymère utilisé est crucial et son impact sur les performances des électrodes à base de soufre est notable. Celui-ci doit en effet répondre à un certain nombre de fonctions essentielles et/ou préférables illustrées en **Figure I.17**.

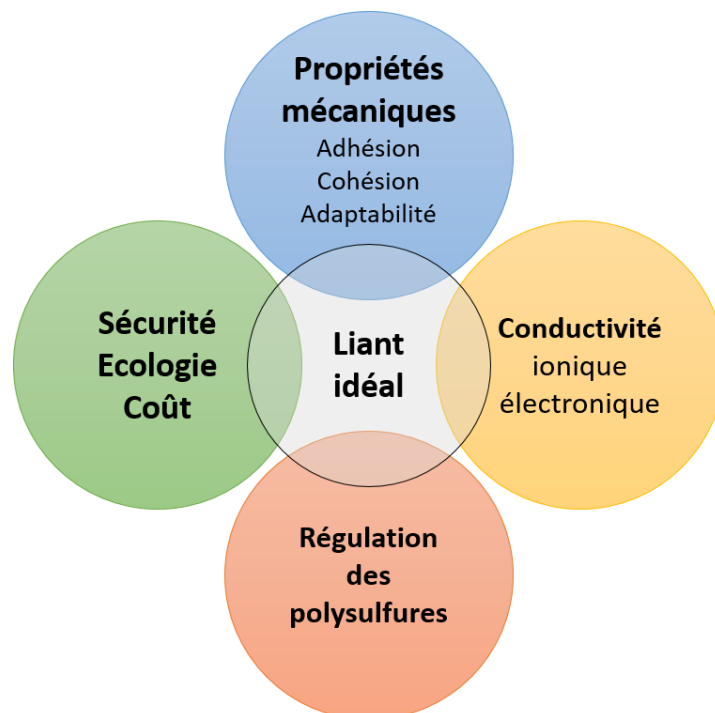


Figure I.17. Rôles principaux d'un liant idéal d'électrode positive à base de soufre.

Selon de nombreuses études, un liant multifonctionnel pour électrodes positives de batteries Li/S doit remplir les rôles suivants [169,170]:

- Des **propriétés mécaniques** d'adhésion au collecteur de courant et de cohésion entre les matériaux (soufre, additif conducteur), ainsi qu'une flexibilité suffisante pour tolérer les variations volumiques de l'électrode ;
- Une **conductivité** ionique favorisant le transport des ions et une conductivité électronique satisfaisante pour ne pas augmenter la résistance interne de la cellule ;
- Une non-réactivité avec les polysulfures, tout en assurant leur **régulation** et/ou leur **confinement** ;
- Une non-réactivité avec les solvants et électrolytes utilisés (pas ou peu de gonflement), une bonne mouillabilité par l'électrolyte ;
- Enfin, un liant multifonctionnel idéal est non-toxique, a un coût de production raisonnable, et présente une facilité d'utilisation et de fabrication pouvant être reproduite à plus grande échelle.

Les premiers liants utilisés dans la confection d'électrodes positives pour batteries Li/S furent similaires à ceux utilisés dans les technologies de batteries Li-ion : le poly(fluorure de vinylidène) (**PVdF**) et le poly(oxyde d'éthylène) (**PEO**) [171–173]. Cependant, ces deux liants « classiques » présentent des problèmes d'adhésion au collecteur de courant et de gonflement dans les électrolytes usuellement employés, entraînant d'importantes délaminations et ruptures de contacts. De plus, le solvant utilisé avec le PVdF est le N-méthyl-1-1-pyrrolidone (NMP), qui est toxique et difficile à évaporer.

Une alternative en voie aqueuse et s'étant rapidement imposée comme une référence est un liant également utilisé dans des électrodes négatives de batteries Li-ion : la carboxyméthylcellulose (**CMC**) [162,174–176]. En particulier, sa combinaison avec une fraction de styrène-butadiène rubber (**SBR**) résulte en une meilleure dispersion, homogénéité et une meilleure adhésion de l'électrode au collecteur de courant. Ces propriétés en font l'un des liants les plus utilisés dans la confection d'électrodes positives de batteries Li/S.

De nombreux autres polymères, naturels ou synthétiques, ont également été étudiés au cours des dernières années afin d'optimiser les propriétés mécaniques et de conductivité des électrodes [177–181]. On peut également notamment citer l'utilisation de liants à base de gélatine [182–184] démontrant une adhésion et homogénéité améliorée, ou encore à base de Nafion [185] ou d'acide polyacrylique (PAA) [186].

Cependant, les liants présentés ci-dessus n'ont que peu d'impact sur la diffusion et la régulation des polysulfures. Il est pour cela nécessaire de les optimiser et les rendre multifonctionnels, par exemple par la combinaison de PEO avec du poly(vinylpyrrolidone) (PVP) [187,188] ou par l'emploi d'une couche de gel de PAA sur l'électrode, bloquant les polysulfures [189].

Les études visant à fonctionnaliser les liants polymères afin de les rendre actifs dans le contrôle de la diffusion de la matière active et des espèces de polysulfures occupent donc une place majeure dans le développement et l'optimisation des électrodes positives de

batteries Li/S. De très nombreuses pistes ont été envisagées dans l'élaboration et la compréhension à l'échelle moléculaire de ces liants innovants. Notamment, de nombreux travaux se penchent sur le choix et l'ajout de groupes fonctionnels spécifiques aux polymères permettant l'ancrage des polysulfures par interaction chimique spécifique [190–193].

Parmi les matériaux étudiés les plus prometteurs se trouvent les **polyélectrolytes**, utilisés dans certains revêtements anticorrosion [194,195]. Ils se définissent comme des polymères disposant d'un grand nombre de sites ioniques, pouvant ainsi interagir avec les espèces soufrées intermédiaires. Les espèces de type S_x^{n-} sont en effet susceptibles d'être adsorbées par des fonctions cationiques. Le polycation le plus populaire, notamment en raison de sa fenêtre de stabilité électrochimique, sont les ammoniums quaternaires. Ils ont ainsi fait l'objet de plusieurs travaux ayant démontré des performances hautement améliorées des électrodes, même à fort grammage en soufre ($> 5 \text{ mg}_s \text{ cm}^{-2}$) [196–199].

Nous pouvons entre autres citer les travaux de Li *et al.* (cf. **Figure I.18**), dont le liant polyélectrolyte formé à partir du polycation diallyldiméthylammonium (DADMA) et de l'anion TFSI⁻ a permis d'obtenir, en combinaison avec une matrice carbonée dopée à l'azote (voir paragraphe 3.4.1.), d'obtenir une capacité plus de 2 fois supérieure à celle obtenue avec un liant PVdF sur plus de 200 cycles à un régime relativement rapide de C/5 [199]. Ce liant polyélectrolyte sera étudié et comparé aux liants PVdF et CMC dans le cadre de la présente thèse.

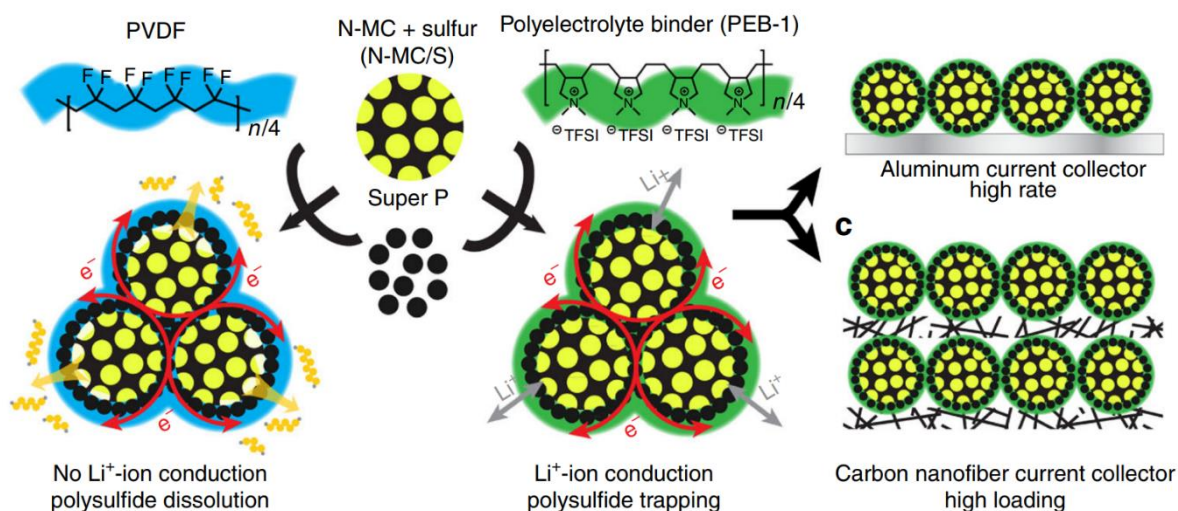


Figure I.18. Illustration du principe de fonctionnement d'un liant polyélectrolyte. [199]

3.3. Collecteurs de courant 2D et 3D

Comme visible sur la **Figure I.18** précédente tirée des travaux de Li *et al.*, l'utilisation d'un liant innovant peut encore être améliorée par le choix d'un collecteur de courant avantageux.

Le collecteur de courant classique employé dans la conception d'électrodes positives de batteries Li/S est un feuillard d'aluminium (généralement d'une vingtaine de microns

d'épaisseur) sur lequel est enduite l'encre composée de la matière active, de l'additif carboné et du liant. Cependant, si ce type de collecteur « 2D » est simple d'utilisation et permet de fabriquer des électrodes relativement légères et peu volumineuses, il ne convient pas pour la réalisation d'électrodes à fort grammage en soufre et n'apporte pas d'avantage vis-à-vis du confinement des espèces soufrées.

De ce fait, les améliorations de configuration de collecteur de courant les plus populaires consistent en l'utilisation de **structures carbonées « 3D »**. Ces matériaux permettent en effet généralement une meilleure utilisation de la matière active via une bonne percolation électronique, et leur porosité (variable selon les structures) permet une meilleure accommodation aux variations volumiques des électrodes au cours du cyclage. Ainsi, plusieurs architectures ont été envisagées, allant des nanotubes de carbone (CNT) [200,201], aux fibres de carbone [202] aux matrices carbonées mésoporeuses [172] et microporeuses [203].

Cependant ces structures sont parfois coûteuses et complexes à produire. Une alternative plus abordable, apportant un compromis satisfaisant entre performance et facilité de fabrication (*i.e.* adaptabilité à l'échelle à l'industrielle), peut être trouvée dans des papiers carbone non-tissé (*non-woven carbon*, NWC) (*cf.* **Figure I.19**) [67,204]. Cet assemblage « désordonné » de fibres de carbonées, habituellement utilisé en tant que *gas diffusion layer* (GDL) dans les piles à combustible [205], assure un bon réseau électronique 3D tout en servant également de réservoir d'électrolyte, et a été retenu pour les travaux rapportés dans cette étude.

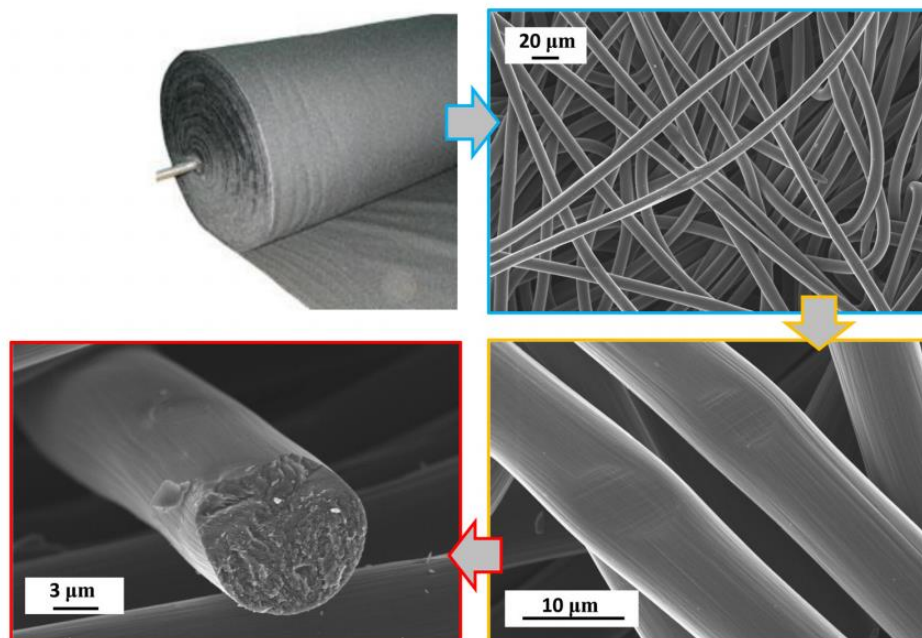


Figure I.19. Images MEB de non-tissé de carbone (Freudenberg H2315). [67]

Enfin, il est également possible de modifier ces collecteurs de courant en carbone afin de leur conférer des propriétés permettant la capture des polysulfures. L'une des stratégies les plus répandues consiste à doper le carbone avec de l'azote (N-doping). Ce dopage,

principalement réalisé par voie thermique, favorisant l'adsorption des polysulfures en renforçant les liaisons entre ceux-ci et les groupes fonctionnels de la structure carbonée [206]. Cette technique a ainsi été employée sur différents types de matériaux carbonés, tels le graphène ou les nanotubes de carbone [207,208], et demeure suffisamment simple dans sa réalisation pour être envisagée à l'échelle industrielle [209].

3.4. Électrodes aux architectures complexes

Outre les améliorations pouvant être apportées aux composants individuels des électrodes positives de batteries Li/S, des architectures complexes visant à confiner la matière active ou à limiter la diffusion des polysulfures ont également été développées.

Bon nombre de travaux cherchent à tirer un maximum d'avantages des matériaux carbonés mentionnés au paragraphe précédent, notamment via la fabrication d'électrodes composites combinant différentes architectures de carbone [210–212]. Ces architectures hiérarchiquement ordonnées permettent ainsi parfois de cumuler les avantages des différentes porosités (mésoporosité, microporosité) de chacun des matériaux utilisés (graphène, nanotubes de carbone, nanosphères de carbone...). A titre d'exemple, une architecture proposée par Li *et al.* consiste à bloquer les polysulfures via une barrière en nanosphères de carbone ainsi qu'une infrastructure en nano-feuillets de carbone, conférant également une très large surface active et ainsi une très grande capacité de stockage du soufre (cf. **Figure I.20**) [213].

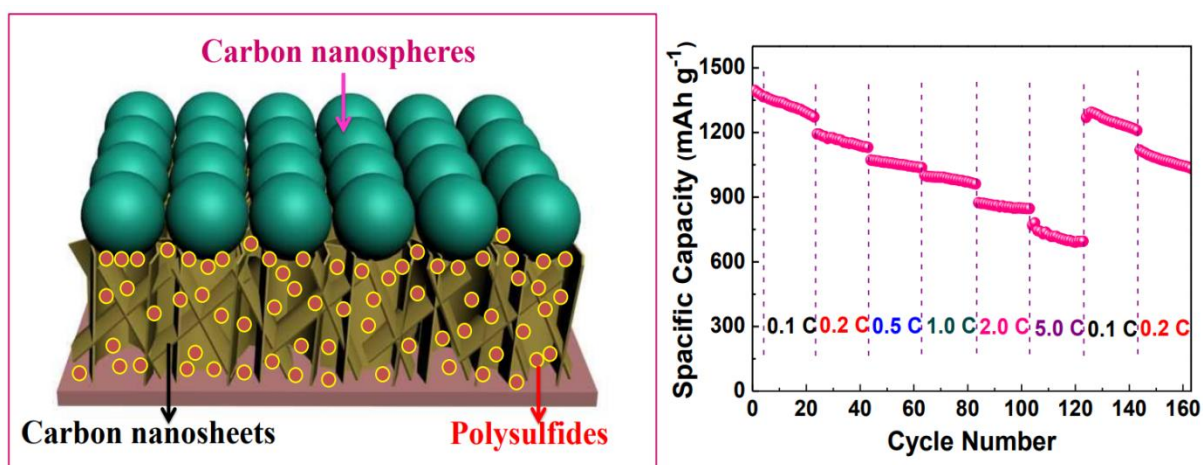


Figure I.20. Exemple d'architecture d'électrode combinant nano-feuillets et nano-sphères de carbone et performances associées à différents régimes de courant. [213]

Une autre structure étudiée, appelée « jaune d'œuf » (« *yolk-shell* »), a également gagné en popularité au fil des années et a été le sujet de nombreuses études récentes. Ce genre d'architecture consiste à encapsuler les particules de soufre à une échelle nanométrique par un matériau conducteur (nanosphère de carbone [214–216], TiO₂ [217]...) permettant de limiter la dissolution des polysulfures, tout en laissant suffisamment d'espace pour accommoder l'expansion volumique du S₈ en Li₂S au cours du cyclage (cf. **Figure I.21**). Cette nano-encapsulation peut également être retrouvée dans le concept de nano-liant imaginé par Wu *et al.* [218].

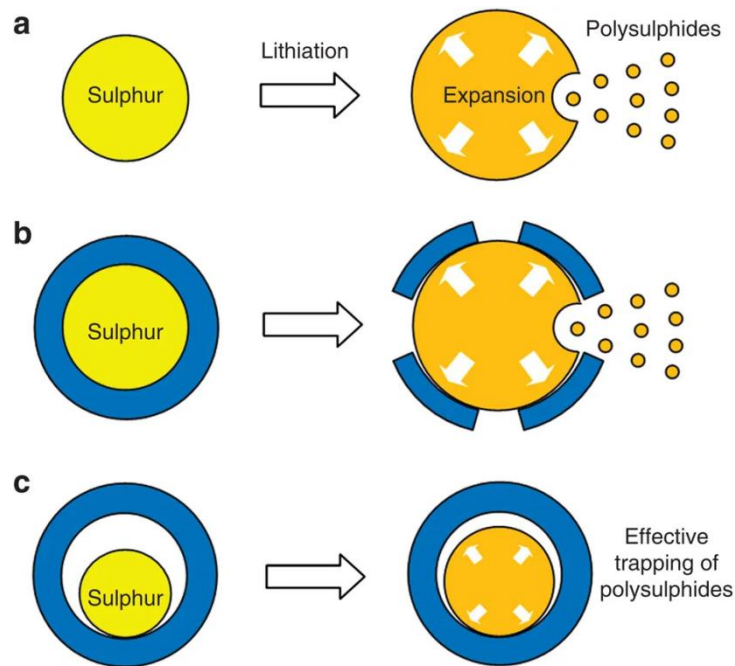


Figure I.21. Exemple du principe de fonctionnement d'une structure « yolk-shell » tirée des travaux de Seh *et al.* [217]

Enfin, on peut également citer les travaux effectués sur les électrodes à base de polyacrylonitrile sulfurisé (S-PAN), initiés par Wang *et al.* en 2002 [219], consistant à utiliser ce nouveau matériau d'électrode composite dont les mécanismes de réactions différents permettent de *by-passer* les longues chaînes de polysulfures, résultant en un seul plateau de décharge et une perte de matière active limitée [220].

Cependant, si ces nombreuses architectures complexes démontrent parfois des performances hautement prometteuses, elles se révèlent souvent bien trop complexes et onéreuses dans leur réalisation pour envisager une éventuelle industrialisation. Pour cette raison, les travaux présentés dans cette thèse se concentrent sur la fabrication d'électrodes positives de formulations « classiques », tout en employant des matériaux innovants d'utilisation plus simple, tels que les collecteurs de courant carbonés 3D (non-tissé de carbone) et les liants polyélectrolytes.

4. Caractérisations *operando* et *in situ* d'électrodes positives de batteries Li/S

4.1. De l'importance des caractérisations *operando* et *in situ*

En raison des phénomènes de solubilisation/précipitation de la matière active et des nombreuses espèces intermédiaires réagissant au cours du cyclage des batteries Li/S, une compréhension approfondie de ces mécanismes est nécessaire à l'optimisation des performances du système dans l'optique d'une commercialisation future. Ainsi, les techniques de caractérisation « *ex situ* » et « *post mortem* » classiques (telles que la microscopie électronique à balayage) ne permettent pas d'obtenir les informations souhaitées, notamment en raison des réactions ayant lieu spontanément (*i.e.* dissolution

naturelle des espèces dans l'électrolyte) modifiant ainsi la structure et la composition des éléments de la cellule entre son fonctionnement et le moment de son analyse. De plus, ces techniques ne permettent pas de caractériser les processus rapides de dégradation de l'électrode.

Ainsi, l'utilisation de techniques de caractérisation permettant l'observation directe du système sans démontage de la cellule (*in situ*) et idéalement en cours de fonctionnement (*operando*), s'avère nécessaire voire indispensable dans la poursuite d'informations inestimables pour la compréhension et l'optimisation des batteries Li/S.

De nombreuses techniques *operando* et *in situ* ont été employées au cours des dernières années, se penchant notamment sur la caractérisation et l'identification des espèces solubles intermédiaires. Par exemple, une technique comme la spectroscopie UV-visible (UV-Vis), en particulier combinée à une technique de chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), a pu être utilisée pour proposer une quantification de la concentration des différentes espèces solubles présentes dans l'électrolyte, la couleur (et donc l'absorbance) de celui-ci variant avec les espèces dissoutes [119,221].

De même, une autre technique particulièrement intéressante dans l'identification des espèces solubles est la spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS). En particulier, des études par XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Spectrometry*, ou Spectrométrie de structure près du front d'absorption des RX), utilisant une source de RX synchrotron ont permis une identification des espèces intermédiaires avec un fort degré de précision (**Figure I.22**) [65,222].

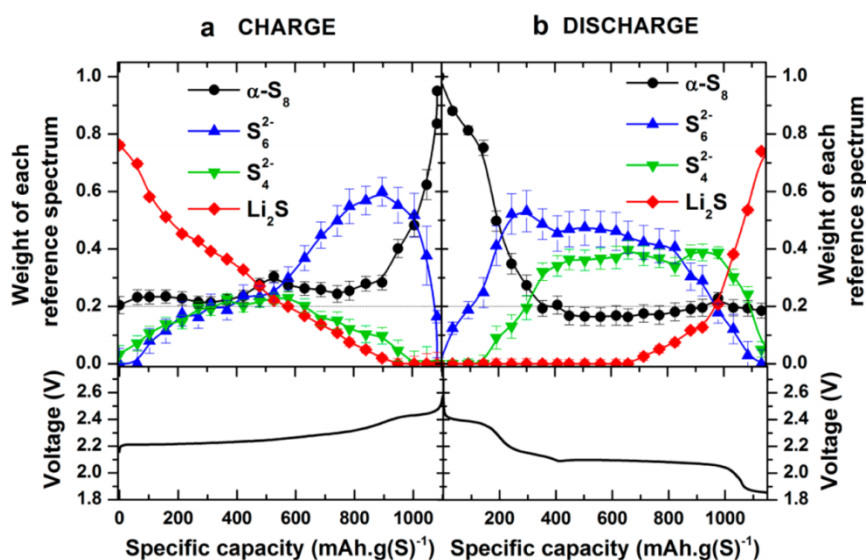


Figure I.22. Evolution de la présence de 4 espèces de référence étudiées par XANES (tiré des travaux de Cuisiner *et al.*). [65]

En outre, l'étude de l'évolution en cyclage de la morphologie de l'électrode positive à base de soufre, paramètre hautement important dans l'optimisation des performances du système, est également particulièrement ardue et nécessite des techniques de caractérisation et d'analyse adaptées. Au cours de cette étude, quatre techniques de caractérisation *operando* et *in situ* ont été employées dans ce but : l'émission acoustique, la diffraction RX, la tomographie RX, et la dilatométrie. Les observations tirées de ces quatre techniques appliquées aux batteries Li/S ainsi qu'à d'autres systèmes de stockage de l'énergie

dans la littérature sont présentées aux paragraphes suivants, tandis qu'un historique plus détaillé ainsi que le fonctionnement de chacune sont relatés dans le chapitre II.

4.2. Emission acoustique

L'émission acoustique (EA) est une technique de caractérisation non-destructive pouvant être appliquée à une large gamme de matériaux et permettant de détecter des phénomènes « émissifs » tels que des mouvements de fluides, des formations de fissures, ou encore des frottements. Elle est utilisée depuis les années 50 pour détecter les défauts dans diverses structures [223–226]. Compte tenu des importants phénomènes de dégradation et d'effondrement se produisant dans les électrodes à base de soufre au cours de leur fonctionnement, cette technique présente un intérêt évident pour leur caractérisation et leur compréhension.

L'émission acoustique étant une technique très polyvalente permettant l'obtention de nombreuses informations tout en restant relativement simple à adapter à différents systèmes, elle est utilisée depuis les années 90 pour la caractérisation de systèmes de stockage de l'énergie. Son aspect non-destructif permet en effet une détection *operando* des phénomènes liés aux réactions électrochimiques ayant lieu au sein de ces systèmes complexes.

L'aptitude de l'émission acoustique à caractériser la formation et les propriétés de bulles de gaz [227] ainsi que l'écoulement de fluides et mélanges de fluides [228] a notamment permis son utilisation pour l'étude de différents matériaux de **piles à combustibles**. B. Legros a utilisé l'EA pour caractériser les échanges de protons dans des membranes à base de Nafion pour piles à combustible [229]. Ici, l'activité acoustique mesurée a pu être directement reliée à la circulation de gaz et d'eau dans la membrane, pouvant ainsi être directement reliée à la conductivité de la membrane [230,231]. Plus récemment, Maier *et al.* ont pu caractériser par EA les bulles de gaz et leurs différents régimes d'écoulement dans un électrolyte polymère pour piles à combustible [232].

Les premières applications de l'émission acoustique à la caractérisation de **matériaux pour électrodes de batteries** remontent aux travaux d'Ohzuku *et al.* en 1996 qui l'ont utilisée pour l'étude d'électrodes positives à base de MnO_2 [233]. A l'aide d'une cellule électrochimique spécialement conçue et d'un capteur d'EA, leur étude a corrélé pour la première fois l'activité acoustique mesurée en fin de décharge à la fracture de particules et a démontré que l'EA pouvait être utilisée pour caractériser les propriétés mécaniques d'électrodes. Ils poursuivent leurs travaux les années suivantes en appliquant l'EA à de matériaux d'insertion de lithium [234] et d'électrodes à base de graphite [235]. Cette dernière étude, combinant EA et dilatométrie, a permis de directement relier l'activité acoustique mesurée à l'expansion volumique du graphite lors de la lithiation. Ces travaux ont ouvert les portes à d'autres études sur les électrodes négatives à base de graphite [236,237].

Plusieurs alliages destinés à des électrodes pour batteries Ni-MH ont également été étudiés par émission acoustique [238–240]. Les travaux d'Etiemble *et al.* ont permis d'identifier plusieurs types de population d'évènements acoustiques lors de l'hydruration de différents alliages [241,242]. Comme illustré sur la **Figure I.23**, ces populations suivent des profils indépendants et ont pu être reliées à la décrépitation de l'électrode et à la formation de bulles d'hydrogène respectivement [243].

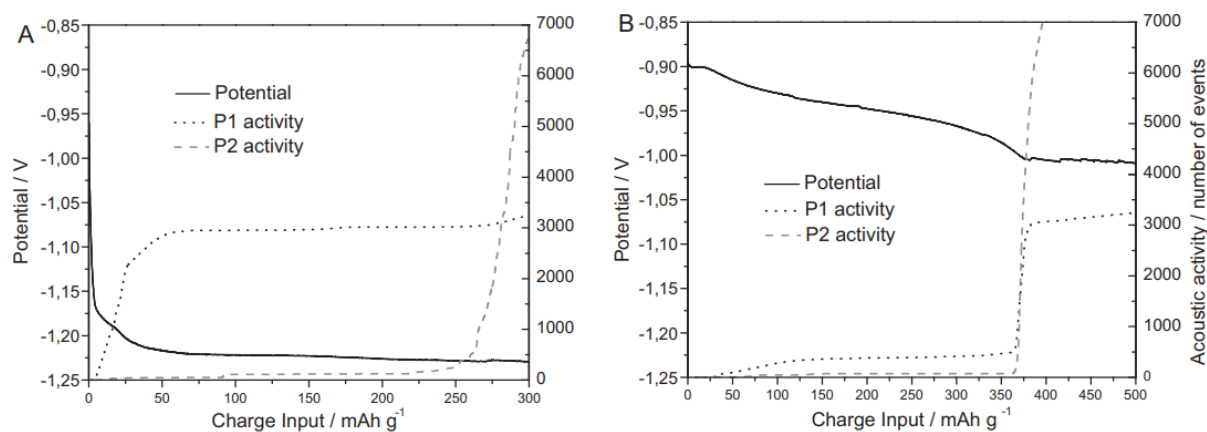


Figure I.23. Evolution du potentiel de l'électrode et de l'activité acoustique (nombre d'événements) des signaux d'AE de type P1 et P2 (associés à la décrépitation et à la formation de bulles de H₂ respectivement) pendant la 1^{ère} charge d'électrodes à base de (a) LaNi₅ et (b) MgNi. [243]

Un autre type d'électrodes négatives subissant d'importantes variations volumiques et morphologiques sont les électrodes à base de silicium. De ce fait, elles ont également été étudiées par émission acoustique [244,245]. Plusieurs populations d'évènements acoustiques sont ici aussi identifiées, liés à la formation d'une SEI sur le silicium et aux fractures liées à l'expansion du silicium lors de la lithiation/délithiation. Plus récemment, les travaux de Tranchot *et al.* ont permis de relier les évènements détectés à différents types de fissurations dans l'électrode [246] et d'utiliser l'EA comme outil afin d'attester des performances mécaniques d'électrodes utilisant différentes tailles de particules de silicium [247].

L'EA a également été utilisée pour étudier les défauts dans des cellules au format *pouch cell* [248] et dans des batteries commerciales au cours de leur fonctionnement [249–251] ou sous contraintes abusives [252,253].

Ainsi, si l'EA a été largement utilisée pour la caractérisation de matériaux d'électrodes et de batteries, il apparaît que les électrodes positives à base de soufre n'ont à ce jour pas encore été étudiées par émission acoustique, hormis dans le cadre de la présente étude.

4.3. Diffraction RX

La **diffraction des rayons X (DRX)** est une technique d'analyse d'espèces cristallines largement utilisée dans la caractérisation *ex situ* de matériaux d'électrodes, avant ou après cyclage ou lors d'étapes de charge/décharge spécifiques [70,114,184]. Dans le cadre de l'étude d'électrodes positives de soufre manifestant de nombreux changements de phase au

cours de leur cyclage, cette technique présente des avantages indéniables lorsqu'appliquée *in situ*. La mise en place de telles études est plus complexe, en particulier lorsque menées au synchrotron, car nécessitant le design et la fabrication de cellules électrochimiques spécifiques laissant passer les rayons X sans perturber le cyclage ou réagir avec les composants de la batterie. La cellule utilisée pour le couplage DRX-tomographie RX est présentée au chapitre II.

Ainsi, la DRX *in situ*, avec un source RX de laboratoire [254–258] ou synchrotron [67,68,259–261], a été utilisée pour identifier les différentes espèces cristallines interagissant au cours des charges/décharges des batteries Li/S. De manière générale, la plupart des études rapportent la transformation du soufre élémentaire initial, présent sous forme α -S₈ orthorhombique, en une forme β -S₈ monoclinique lors de sa déposition en fin de charge. En revanche, la formation de Li₂S cristallin en fin de décharge est rapportée moins fréquemment. Celui-ci possède en effet un faible degré de cristallinité rendant sa détection par DRX plus difficile [259]. Néanmoins, quelques études rapportent la détection de pics de diffraction associés au Li₂S [257,259,262], notamment les mesures de Waluś *et al.* visibles en **Figure I.24**, effectuées sur le 1^{er} cycle d'une batterie Li/S, ayant permis de proposer une description des mécanismes d'apparition et de disparition du Li₂S et du Li₂S₂ [68].

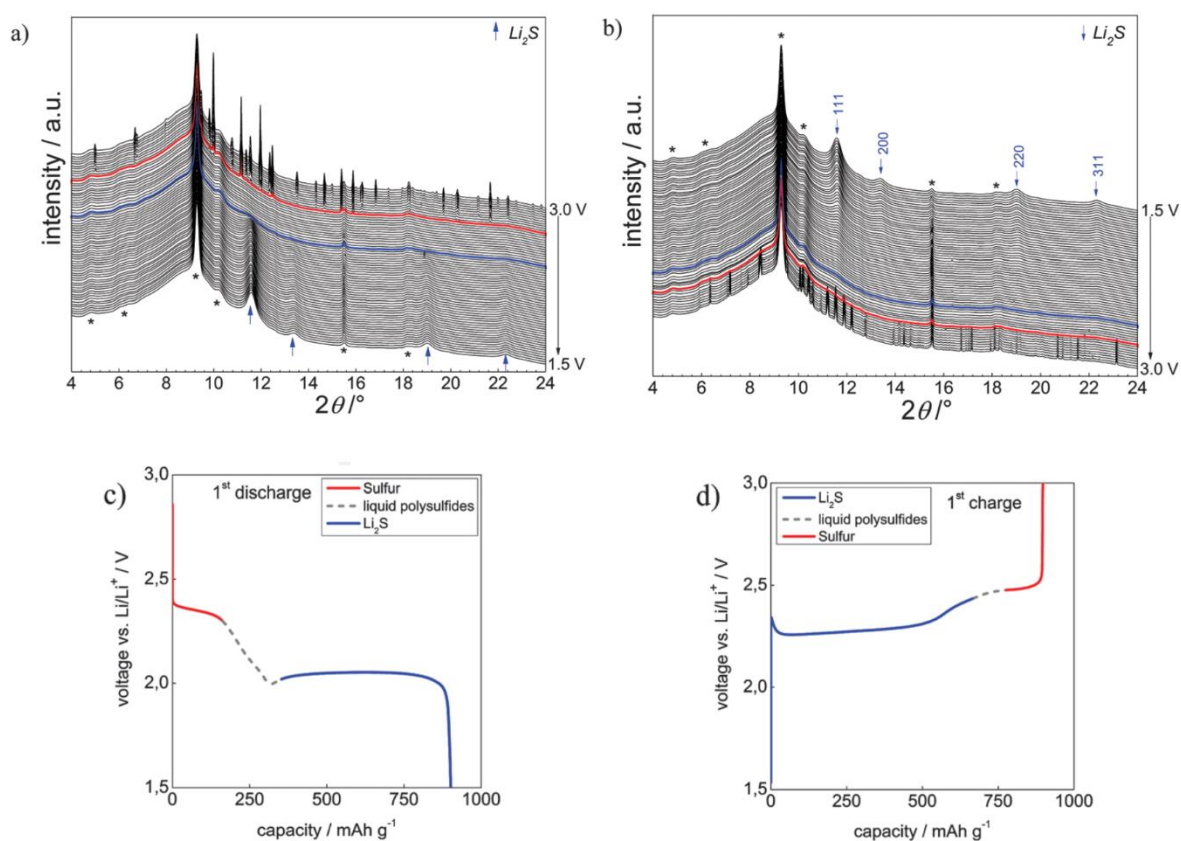


Figure I.24. Spectres de DRX *in situ* d'une cellule Li/S lors de la 1^{ère} décharge (a) et la 1^{ère} charge (b) et profils de tension correspondants (c et d), d'après les travaux de Waluś *et al* [68]

De manière encore plus rare, certaines études rapportent l'apparition de Li_2S_2 cristallin [263]. Si la formation de Li_2S_2 solide au cours d'une décharge classique de batterie Li/S demeure sujet à débat au sein de la communauté scientifique, il a néanmoins pu être observé sous forme cristalline par Paoella *et al.* sous des conditions particulières de tension et de concentration d'électrolyte en lithium [263].

Enfin, certains groupes rapportent également l'observation de polysulfures de lithium par DRX *in situ* [257,258]. Comme mentionné à de nombreuses reprises, les polysulfures de lithium Li_2S_x ($8 \geq x > 2$) sont solubles dans l'électrolyte et ne sont donc supposément pas observables sous forme cristalline par diffraction RX. Cependant, l'utilisation d'un additif, tel le SiO_2 employé par Conder *et al.* dans le but d'adsorber les polysulfures afin de réduire leur diffusion et l'effet de navette rédox, peut permettre la détection du produit de leur interaction avec l'additif par DRX (cf. **Figure I.25**) [258].

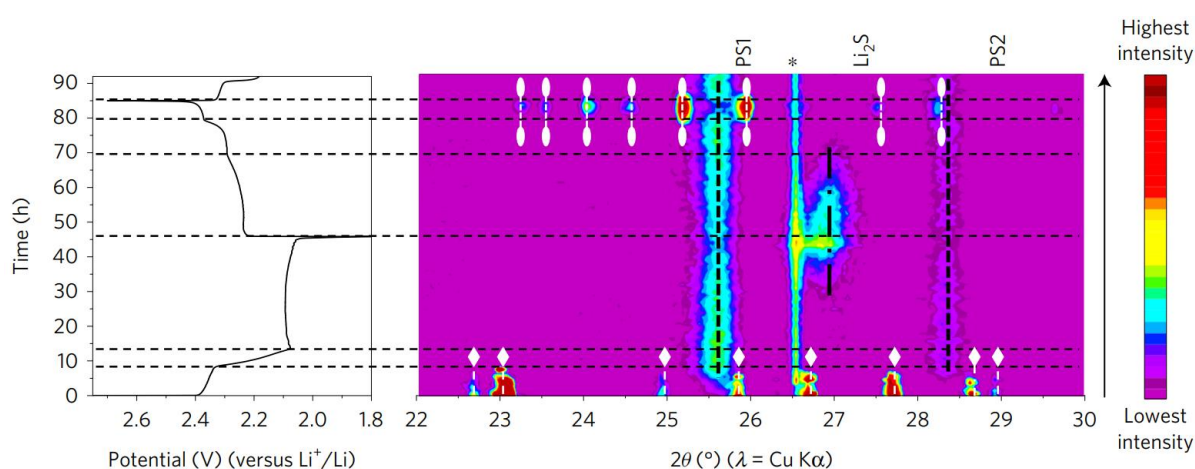


Figure I.25. Représentation (contour) des pics de DRX détectés par Conder et al et attribués aux polysulfures interagissant avec l'additif SiO_2 . [258]

4.4. Tomographie RX

La **tomographie aux rayons X (TRX)** est une technique d'imagerie très puissante pour l'observation et la caractérisation de matériaux composites complexes et tridimensionnels. En effet, cette technique repose sur l'obtention d'images par l'atténuation des rayons X d'un échantillon placé sur une platine de rotation afin d'observer l'intégralité de son volume. A partir de ces images, des volumes 3D sont reconstruits au sein desquels chaque phase (chaque élément possédant un coefficient d'atténuation différent) apparaît avec un niveau de gris distinct. Ainsi, l'application *in situ* de cette technique aux matériaux d'électrode permet le suivi indépendant de chaque phase au cours du cyclage, et permet également l'obtention de paramètres majeurs tels un suivi des évolutions volumiques et surfaciques, la taille et distribution des particules, l'inter-connectivité, ou encore la tortuosité des matériaux. Une description plus détaillée du fonctionnement et de l'analyse des données issues de tomographie RX est donnée au chapitre II.

Ainsi, cette technique d'un attrait certain a déjà été utilisée pour réaliser l'étude de nombreux types d'électrodes et matériaux de batteries. Notamment, la **tomographie RX synchrotron**, permettant une plus grande résolution et/ou un temps d'acquisition plus court, a permis d'obtenir une grande quantité d'information sur des systèmes tels que les électrodes à base de silicium [264–266], LiCoO₂ [267,268] et NMC [269].

Les électrodes positives à base de soufre subissant d'importantes modifications morphologiques au cours de leur cyclage, leur étude par tomographie RX *in situ* s'avère d'un intérêt certain. Cependant, relativement peu de travaux sont rapportés à ce sujet dans la littérature. Néanmoins, outre quelques travaux de tomographie RX *ex situ* [270,271], quelques publications rapportent l'observation par tomographie RX *in situ* d'électrodes à base de soufre, de formulation « classique » utilisant un liant PVdF, sur collecteur aluminium ou en carbone poreux [77,272–275].

En 2015, Zielke *et al.* ont étudié l'évolution de la distribution de taille des particules de soufre dans l'épaisseur d'une électrode sur collecteur en fibres de carbone non-tissées, ainsi qu'au fil du 1^{er}, 2^{ème} et 10^{ème} cycle (cf. **Figure I.26**) [77]. Ces observations ont permis de montrer une diminution globale de la taille moyenne des particules de soufre au fil du cyclage.

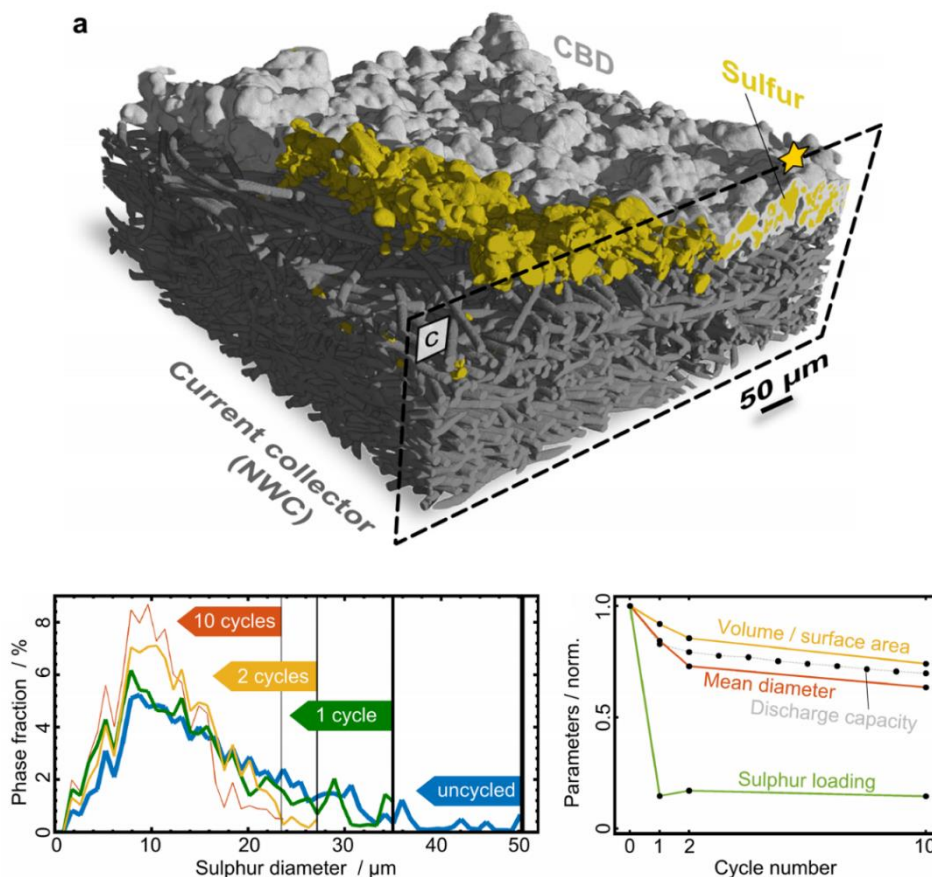


Figure I.26. Reconstruction tomographique 3D d'une électrode à collecteur de courant 3D (NWC) (a) et évolution des dimensions moyennes de particules de soufre au 1^{er}, 2^e et 10^{ème} cycle. [77]

Cette évolution a été confirmée par les observations de Tan *et al.* et Yermunkhambetova *et al.* sur un collecteur d'aluminium [272,273].

La tomographie RX synchrotron peut également être couplée à la diffraction RX *in situ* [274,275]. Par ce couplage, Tonin *et al.* (cf. **Figure I.27**) ont notamment mis en avant la morphologie différente du β -S₈ lors de sa déposition en fin de charge, dont les particules apparaissent plus fines et de distribution de taille plus rapprochée. La déposition du β -S₈ est également étudiée par Tan *et al.*, qui observent une formation en « aiguilles » particulière [273].

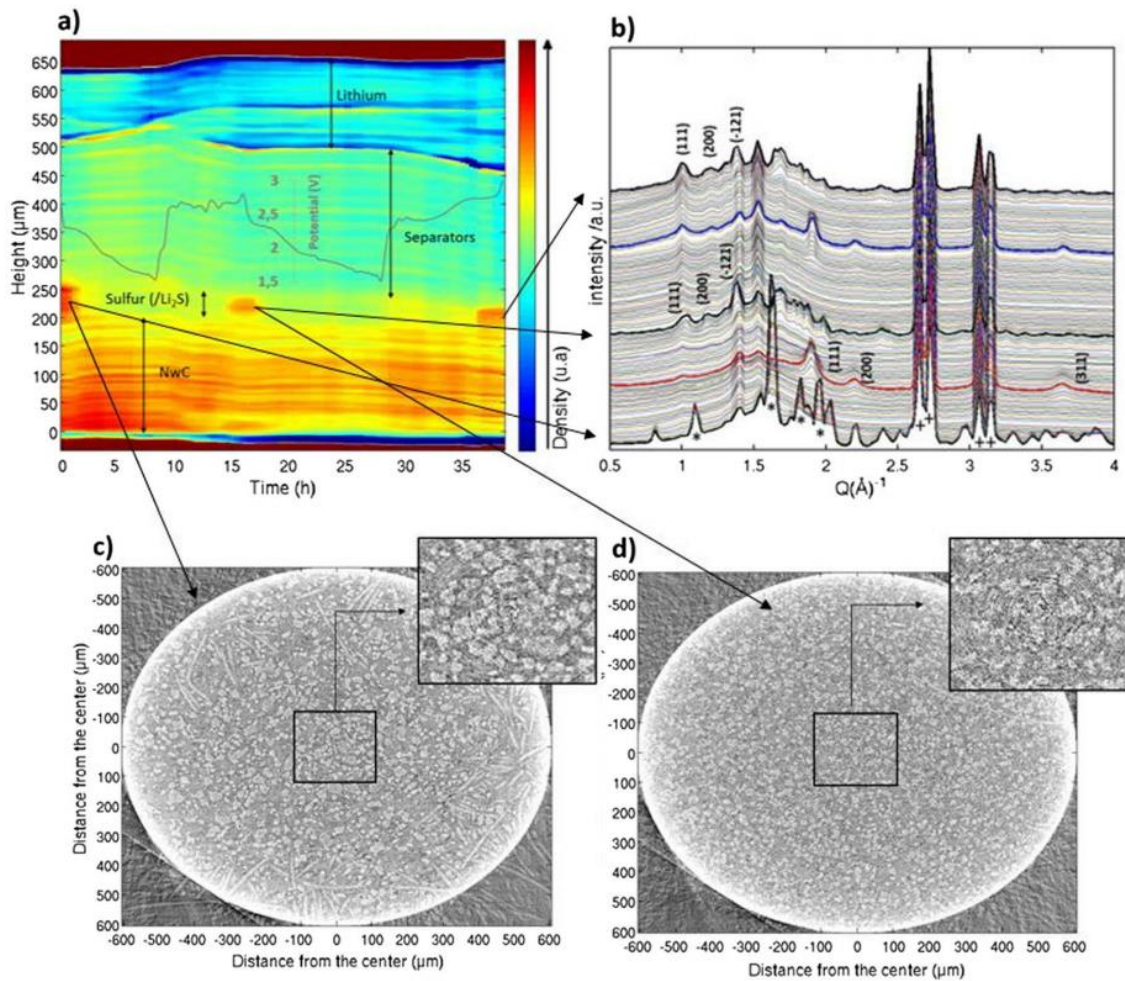


Figure I.27. Valeurs moyennes de pixel obtenues par intégration des reconstructions tomographiques 3D (a) et spectres DRX correspondants (b) et coupes horizontales à l'état initial et à la fin de la 1^{ère} charge (c et d). [274]

Enfin, les évolutions morphologiques subies par l'électrode de lithium utilisée face à l'électrode de soufre, causant de nombreux risques associés à l'utilisation de ce système, ont également été étudiées par tomographie RX *in situ* [274,276,277]

Ces études montrent ainsi l'intérêt de cette technique et de son couplage avec la diffraction RX dans l'étude de l'évolution de la morphologie et des espèces cristallines des

électrodes positives à base de soufre. Il est cependant à noter que les travaux présents dans la littérature se concentrent généralement sur des formulations « classiques », l'impact de l'optimisation des formulations (nature du liant, additif, collecteur de courant) n'ayant globalement pas été étudié à ce jour.

4.5. Dilatométrie électrochimique

La **dilatométrie électrochimique** désigne la mesure *operando* des variations volumiques d'un matériau subissant des changements morphologiques générés par des réactions électrochimiques. Sa mise en place requiert généralement l'utilisation d'une cellule électrochimique spéciale équipée d'un capteur de déplacement. Une description des différents types de montages de dilatométrie et leur application se trouve au chapitre II.

La dilatométrie est utilisée depuis les années 80 pour étudier les matériaux d'intercalation, notamment du graphite [278]. Cette technique se montre en effet très utile à l'étude de matériaux carbonés structurés et hiérarchisés, vastement utilisés pour dans le domaine du stockage de l'énergie. L'une de leurs applications notables sont les **supercondensateurs**, dont les électrodes ont été éminemment étudiées par dilatométrie [279–285]. Les variations d'épaisseur de structures variées telles les électrodes à base nanotubes de carbone [280], de carbone en oignon [281] ou des carbones mésoporeux [282] et nanoporeux [283] ont pu être étudiées et directement reliées aux performances de supercondensateurs. Lors de ces études, la dilatométrie est parfois combinée à d'autres techniques, telles le *Small Angle X-Ray Scattering* (SAXS) [282], la NMR [284] ou encore la DRX [285].

Les électrodes à base de graphite et autres structures carbonées sont également très utilisées dans le domaine des **batteries au lithium**. Ces électrodes sont étudiées par dilatométrie depuis les années 90 [286,287], où les travaux de Besenhard *et al.* observaient la réponse volumique d'électrodes en carbone en fonction d'électrolytes composés de différents couples d'ions. Les phénomènes de dilatation et d'expansion des électrodes à base de graphite ont ensuite été étudiés plus en profondeur, notamment durant le premier cycle de charge/décharge [288–290], au cours duquel une expansion irréversible est généralement mesurée.

Le silicium, matériau prometteur pour remplacer les électrodes en graphite, subit lui aussi d'importantes variations volumiques. Comme dans le cas des anodes à base de graphite, une expansion irréversible est observable lors du 1^{er} cycle de charge/décharge [291,292]. La dilatométrie a permis de quantifier cette expansion et d'observer l'impact de différentes formulations à base de silicium sur les propriétés mécaniques, et donc sur les performances électrochimiques des électrodes. L'impact de la taille des particules de silicium [247] et du liant a pu notamment être mesuré [293,294]. Comme illustré sur la **Figure I.28**, Tranchot *et al.* ont démontré l'importance du pH de la solution utilisée lors de la fabrication de l'encre des électrodes. Un pH acide présente ici une meilleure réversibilité volumique sur le premier cycle qu'une formulation utilisant un pH neutre.

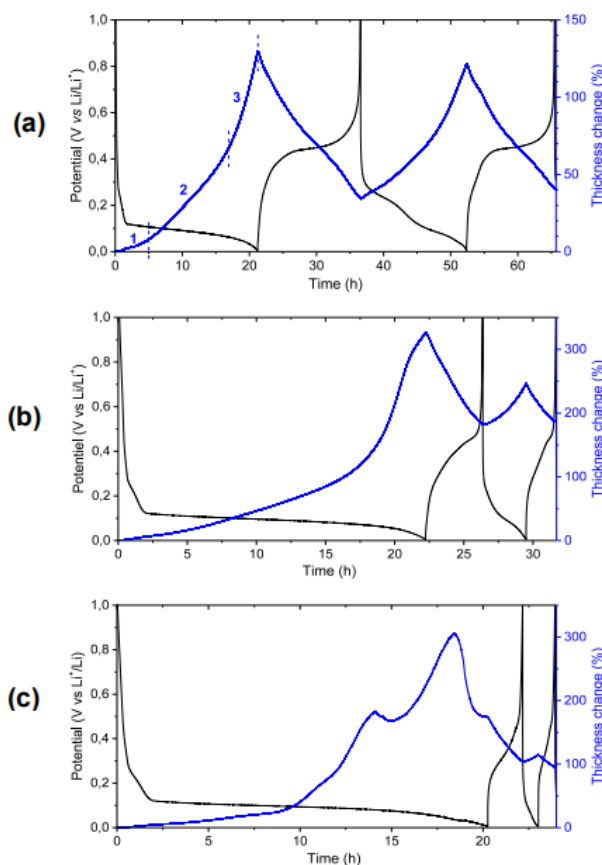


Figure I.28. Evolution du potentiel de l'électrode et de la variation d'épaisseur lors des deux premiers cycles pour une électrode (a) à pH3 et (b,c) des électrodes à pH7. [293]

Des architectures d'électrodes composites à base de silicium et de carbone [295–297] ou d'autres matériaux [298–300] ont également été étudiées par dilatométrie dans le but de minimiser l'irréversibilité de l'expansion volumique du silicium lors du 1^{er} cycle.

D'autres types d'électrodes ont également été étudiées par dilatométrie, parmi lesquelles les électrodes pour batteries Na-ion [301,302] ou des électrodes à base de MXenes [303]. En revanche, pour les électrodes à base de soufre, quasiment aucune publication n'est à rapporter, hormis une étude effectuée par micrométrie *ex situ* par He *et al.* en 2009 [75]. Ils y observent une expansion irréversible des électrodes en fin de décharge en raison de la redéposition du Li₂S. Cependant, la composition des électrodes utilisées dans les travaux de He *et al.* est très différente de celle employée dans notre étude (notamment la teneur en matériau actif), de même que la méthode de mesure employée.

Une étude récente (janvier 2020), effectuée par Li *et al.*, se focalise quant à elle sur l'étude par dilatométrie d'une électrode à base de Li₂S imprégné sur un tissu carboné poreux [304]. Ils y observent une expansion/contraction réversible due à la dissolution/déposition des espèces solides Li₂S et S₈, ainsi qu'une contraction irréversible liée à la perte de matière active, se répercutant sur la tenue en cyclage des électrodes.

Une autre étude s'est concentrée sur l'électrode négative de lithium d'une cellule Li/S [305]. La dilatométrie y est ici utilisée en combinaison avec de la calorimétrie *in situ* et des mesures d'impédance spectroscopique pour déterminer les paramètres impactant la formation de dendrites de lithium au cours du cyclage. Il y est montré que la quantité d'électrolyte utilisé ainsi que sa teneur en polysulfures de lithium ont un impact direct sur l'agrégation de lithium à la surface de l'électrode négative. Des travaux étudiant la formation de dendrites de lithium dans diverses architectures d'électrodes négatives par dilatométrie sont actuellement en cours dans notre groupe.

Enfin, la dilatométrie a également été utilisée comme outil de contrôle dans des cellules Li-ion commerciales de géométrie prismatique (*pouch cells*) [306]. Dans ces travaux, la dilatométrie est combinée à un système de mesure de déplacement unidimensionnel et à un scanner 3D permettant d'évaluer les variations volumiques globales de la cellule. Rieger *et al.* observent ainsi que l'expansion interne des électrodes au cours du cyclage se répercute directement sur la morphologie de la cellule entière.

Ainsi, l'ensemble de ces travaux prouvent l'importance capitale de l'étude des variations morphologiques des électrodes de batterie Li/S pour de futures applications, et que la dilatométrie électrochimique *operando* est un outil efficace pour obtenir ces informations.

Conclusions

Dans un contexte énergétique de plus en plus demandant, le système Li/S se pose comme un candidat prometteur pour succéder aux batteries Li-ion actuelles. Présentant de nombreux avantages en termes de capacité et densité d'énergie théoriques, de coût et accessibilité des matériaux, ou encore de toxicité réduite, cette technologie souffre également d'un certain nombre de problématiques connues, notamment liées à la dissolution et la diffusion de la matière active. En outre, une majorité de ces problématiques concernent l'électrode positive à base de soufre, élément clé du système subissant de nombreuses variations morphologiques au cours du cyclage ayant des répercussions certaines sur les performances du système.

Pour pallier à ces inconvénients, de nombreuses solutions ont été envisagées et étudiées afin d'optimiser les propriétés des électrodes positives de batteries Li/S. Parmi les travaux rapportés par la littérature, bon nombre d'architectures complexes à base de matériaux nano-structurés sont proposées, permettant une régulation de la diffusion des espèces solubles. Cependant ces systèmes complexes, difficiles et onéreux à appliquer à grande échelle, sont relativement peu adaptés à une industrialisation et commercialisation des batteries Li/S. C'est pourquoi, dans ce projet de thèse, nous nous concentrons sur des alternatives de formulations plus accessibles et adaptables à une production industrielle, tel l'utilisation de liants multi-fonctionnels de type liants polyélectrolyte, et de collecteurs de courant 3D en carbone.

Afin d'évaluer les performances de ces formulations alternatives, notamment leur impact sur les variations morphologiques des électrodes positives, l'utilisation de techniques de caractérisation *in situ* et *operando* s'avère cruciale. Bien que largement utilisées sur d'autres systèmes de stockage de l'énergie (supercondensateurs, piles à combustible) ainsi que sur d'autres types d'électrodes (graphite, silicium), ces techniques n'ont pas ou peu été utilisées à ce jour pour caractériser les électrodes à base de soufre.

Ainsi, ce travail de thèse propose d'appliquer aux électrodes positives à base de soufre des techniques de caractérisation *in situ* et *operando* ayant fait leurs preuves et permis de mettre en lumière différents phénomènes de dégradation d'électrodes : l'émission acoustique, la tomographie aux rayons X (et son couplage à la diffraction aux rayons X) et la dilatométrie électrochimique. Les informations issues de ces techniques d'analyses avancées permettront ainsi d'alimenter la compréhension des mécanismes régissant les variations morphologiques et les performances des électrodes positives et de développer de nouvelles formulations optimisées rapprochant un peu plus les batteries Li/S d'une commercialisation future.

Références

- [1] GIEC, Réchauffement planétaire de 1,5°C, 2018.
- [2] Qu'est-ce que l'Accord de Paris ? | CCNUCC, (n.d.). <https://unfccc.int/fr/process-and-meetings/l-accord-de-paris/qu-est-ce-que-l-accord-de-paris> (accessed January 24, 2020).
- [3] H. Ritchie, M. Roser, CO₂ and Greenhouse Gas Emissions, Our World in Data. (2017). <https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions> (accessed January 22, 2020).
- [4] The Keeling Curve, The Keeling Curve. (n.d.). <http://scripps.ucsd.edu/programs/keelingcurve> (accessed January 22, 2020).
- [5] B. Multon, G. Robin, M. Ruellan, H. BEN AHMED, Situation énergétique mondiale à l'aube du 3ème millénaire. Perspectives offertes par les ressources renouvelables, La Revue 3 E. I. (2004) pp.20-33.
- [6] H. Ritchie, M. Roser, Energy, Our World in Data. (2014). <https://ourworldindata.org/energy> (accessed January 22, 2020).
- [7] D. Gielen, F. Boshell, D. Saygin, M.D. Bazilian, N. Wagner, R. Gorini, The role of renewable energy in the global energy transformation, Energy Strategy Reviews. 24 (2019) 38–50. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2019.01.006>.
- [8] M. Asif, T. Muneer, Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 11 (2007) 1388–1413. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2005.12.004>.
- [9] La « Smart Grid » : Réseau intelligent de transport de l'électricité, Scenarios 2020. (n.d.). <https://www.scenarios2020.com/2011/07/la-smart-grid-r%C3%A9seau-intelligent-de-transport-de-l%C3%A9lectricit%C3%A9.html> (accessed January 22, 2020).
- [10] T. Ahmad, H. Zhang, B. Yan, A review on renewable energy and electricity requirement forecasting models for smart grid and buildings, Sustainable Cities and Society. (2020) 102052. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2020.102052>.
- [11] O. US EPA, Inventory of U.S. Greenhouse Gas Emissions and Sinks, US EPA. (2017). <https://www.epa.gov/ghgemissions/inventory-us-greenhouse-gas-emissions-and-sinks> (accessed January 24, 2020).
- [12] The European Commission regulatory proposal for post-2020 CO₂ targets for cars and vans | International Council on Clean Transportation, (n.d.). <https://theicct.org/publications/ec-proposal-post-2020-co2-targets-briefing-20180109> (accessed January 22, 2020).
- [13] Global EV Outlook 2019 – Analysis, IEA. (n.d.). <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2019> (accessed January 23, 2020).
- [14] M. Bohlsen, A Look At The Top 5 Lithium-Ion Battery Manufacturers In 2019, Seeking Alpha. (2019). <https://seekingalpha.com/article/4289626-look-top-5-lithium-ion-battery-manufacturers-in-2019> (accessed January 23, 2020).
- [15] Tesla, European Tesla Gigafactory Production Should Begin In 2021 Says Musk, InsideEVs. (n.d.). <https://insideevs.com/news/361872/tesla-gigafactory-europe-production-musk/> (accessed January 23, 2020).
- [16] A. Volta, On the Electricity Excited by the Mere Contact of Conducting Substances of Different Kinds. In a Letter from Mr. Alexander Volta, F. R. S. Professor of Natural Philosophy in the University of Pavia, to the Rt. Hon. Sir Joseph Banks, Bart. K. B. P. R. S.,

- Royal Society of London, 1800. <http://archive.org/details/philtrans03035960> (accessed January 23, 2020).
- [17] P. Kurzweil, Gaston Planté and his invention of the lead–acid battery—The genesis of the first practical rechargeable battery, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 4424–4434. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.12.126>.
- [18] M.H. Westbrook, *The Electric Car: Development and future of battery, hybrid and fuel-cell cars*, 1st edition, The Institution of Engineering and Technology, London, 2001.
- [19] *A travers le monde*, Hachette, 1899.
- [20] G.J. May, A. Davidson, B. Monahov, Lead batteries for utility energy storage: A review, *Journal of Energy Storage*. 15 (2018) 145–157. <https://doi.org/10.1016/j.est.2017.11.008>.
- [21] A. Etiemble, *Étude de matériaux hydrurables par émission acoustique : Application aux batteries Ni-MH*, thesis, Lyon, INSA, 2013. <http://www.theses.fr/2013ISAL0108> (accessed January 27, 2020).
- [22] A.B. Gallo, J.R. Simões-Moreira, H.K.M. Costa, M.M. Santos, E. Moutinho dos Santos, Energy storage in the energy transition context: A technology review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 65 (2016) 800–822. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.028>.
- [23] A. Taniguchi, N. Fujioka, M. Ikoma, A. Ohta, Development of nickel/metal-hydride batteries for EVs and HEVs, *Journal of Power Sources*. 100 (2001) 117–124. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00889-8](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00889-8).
- [24] A.K. Stephan, The Age of Li-Ion Batteries, *Joule*. 3 (2019) 2583–2584. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.11.004>.
- [25] M. Wakihara, Recent developments in lithium ion batteries, *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 33 (2001) 109–134. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(01\)00030-4](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(01)00030-4).
- [26] The Nobel Prize in Chemistry 2019, NobelPrize.Org. (n.d.). <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2019/popular-information/> (accessed January 28, 2020).
- [27] M. Winter, J. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novak, Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Advanced Materials*. 10 (1998) 725–725.
- [28] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, LiCoO_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).
- [29] 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>.
- [30] 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).
- [31] 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).
- [32] 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>.
- [33] *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).

- [34] Secondary (Rechargeable) Batteries – Battery University, (n.d.). https://batteryuniversity.com/index.php/learn/article/secondary_batteries (accessed January 23, 2020).
- [35] World Energy Council, Energy Storage Monitor Latest trends in energy storage | 2019, 2019.
- [36] 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>.
- [37] H.A. Kiehne, Battery Technology Handbook, 2 edition, CRC Press, New York, 2003.
- [38] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, Nature. 414 (2001) 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- [39] R. Van Noorden, The rechargeable revolution: A better battery, Nature News. 507 (2014) 26. <https://doi.org/10.1038/507026a>.
- [40] 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>.
- [41] 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>.
- [42] B. Scrosati, J. Garche, Y.-K. Sun, 20 - Recycling lithium batteries, in: B. Scrosati, J. Garche, W. Tillmetz (Eds.), Advances in Battery Technologies for Electric Vehicles, Woodhead Publishing, 2015: pp. 503–516. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-377-5.00020-0>.
- [43] 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>.
- [44] 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>.
- [45] M. Pasta, C.D. Wessells, Y. Cui, F. La Mantia, A Desalination Battery, Nano Lett. 12 (2012) 839–843. <https://doi.org/10.1021/nl203889e>.
- [46] 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>.
- [47] 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>.
- [48] D. Herbert, J. Ulam, Electric dry cells and storage batteries, US3043896A, 1962. <https://patents.google.com/patent/US3043896A/en> (accessed January 31, 2020).
- [49] 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).
- [50] 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>.

- [51] 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).
- [52] A. Stwertka, *A Guide to the Elements*, Oxford University Press, USA, 2002.
- [53] Sulfur price U.S. 2018, Statista. (n.d.). <https://www.statista.com/statistics/1031180/us-sulfur-price/> (accessed January 31, 2020).
- [54] 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>.
- [55] 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).
- [56] Sion Power Receives DOE Grant to Enhance Lithium Sulfur Batteries, *Sion Power*, (n.d.). <https://sionpower.com/2009/sion-power-receives-doe-grant-to-enhance-lithium-sulfur-batteries/> (accessed February 4, 2020).
- [57] Licerion® high energy density, lithium-metal rechargeable battery, (n.d.). <https://sionpower.com/> (accessed February 3, 2020).
- [58] Lithium sulphur (Li-S) is the alternative technology to Li-ion, *Oxis Energy*. (n.d.). <https://oxisenergy.com/technology/> (accessed February 3, 2020).
- [59] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2 edition, Butterworth-Heinemann, Oxford ; Boston, 1997.
- [60] C. Pastorino, Z. Gamba, Test of a simple and flexible molecule model for α -, β -, and γ -S8 crystals, *J. Chem. Phys.* 112 (1999) 282–286. <https://doi.org/10.1063/1.480579>.
- [61] L.K. Templeton, D.H. Templeton, Allan. Zalkin, Crystal structure of monoclinic sulfur, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1999–2001. <https://doi.org/10.1021/ic50162a059>.
- [62] C. Pastorino, Z. Gamba, Toward an anisotropic atom–atom model for the crystalline phases of the molecular S8 compound, *J. Chem. Phys.* 115 (2001) 9421–9426. <https://doi.org/10.1063/1.1413974>.
- [63] 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>.
- [64] S. Waluś, Accumulateur lithium/soufre : développement et compréhension des mécanismes électrochimiques, n.d. <http://www.theses.fr/188538399> (accessed December 9, 2019).
- [65] M. Cuisinier, P.-E. Cabelguen, S. Evers, G. He, M. Kolbeck, A. Garsuch, T. Bolin, M. Balasubramanian, L.F. Nazar, Sulfur Speciation in Li–S Batteries Determined by Operando X-ray Absorption Spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 3227–3232. <https://doi.org/10.1021/jz401763d>.
- [66] F.Y. Fan, W.C. Carter, Y.-M. Chiang, Mechanism and Kinetics of Li₂S Precipitation in Lithium–Sulfur Batteries, *Advanced Materials*. 27 (2015) 5203–5209. <https://doi.org/10.1002/adma.201501559>.
- [67] S. Waluś, C. Barchasz, R. Bouchet, J.-F. Martin, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, Non-woven carbon paper as current collector for Li-ion/Li₂S system: Understanding of the first charge mechanism, *Electrochimica Acta*. 180 (2015) 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.114>.
- [68] S. Waluś, C. Barchasz, J.-F. Colin, J.-F. Martin, E. Elkaim, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, New insight into the working mechanism of lithium–sulfur batteries: in situ and operando X-

- ray diffraction characterization, *Chem. Commun.* 49 (2013) 7899–7901. <https://doi.org/10.1039/C3CC43766C>.
- [69] P. Strubel, S. Thieme, C. Weller, H. Althues, S. Kaskel, Insights into the redistribution of sulfur species during cycling in lithium-sulfur batteries using physisorption methods, *Nano Energy*. 34 (2017) 437–441. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.03.018>.
- [70] Y.-J. Choi, Y.-D. Chung, C.-Y. Baek, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, J.-H. Ahn, Effects of carbon coating on the electrochemical properties of sulfur cathode for lithium/sulfur cell, *Journal of Power Sources*. 184 (2008) 548–552. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.053>.
- [71] J. Gao, M.A. Lowe, Y. Kiya, H.D. Abruña, Effects of Liquid Electrolytes on the Charge–Discharge Performance of Rechargeable Lithium/Sulfur Batteries: Electrochemical and in-Situ X-ray Absorption Spectroscopic Studies, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 25132–25137. <https://doi.org/10.1021/jp207714c>.
- [72] 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>.
- [73] 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>.
- [74] 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>.
- [75] 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>.
- [76] 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>.
- [77] 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>.
- [78] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, S. Patoux, New insights into the limiting parameters of the Li/S rechargeable cell, *Journal of Power Sources*. 199 (2012) 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.021>.
- [79] S.-E. Cheon, S.-S. Choi, J.-S. Han, Y.-S. Choi, B.-H. Jung, H.S. Lim, Capacity Fading Mechanisms on Cycling a High-Capacity Secondary Sulfur Cathode, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A2067. <https://doi.org/10.1149/1.1815153>.
- [80] S.-E. Cheon, K.-S. Ko, J.-H. Cho, S.-W. Kim, E.-Y. Chin, H.-T. Kim, Rechargeable Lithium Sulfur Battery : II. Rate Capability and Cycle Characteristics, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A800. <https://doi.org/10.1149/1.1571533>.
- [81] Z. Feng, C. Kim, A. Vijn, M. Armand, K.H. Bevan, K. Zaghbi, Unravelling the role of Li₂S₂ in lithium–sulfur batteries: A first principles study of its energetic and electronic properties, *Journal of Power Sources*. 272 (2014) 518–521. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.078>.
- [82] Z. Liu, S. Bertolini, P.B. Balbuena, P.P. Mukherjee, Li₂S Film Formation on Lithium Anode Surface of Li–S batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 4700–4708. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b11803>.

- [83] R. Demir-Cakan, Targeting the role of lithium sulphide formation for the rapid capacity fading in lithium-sulphur batteries, *Journal of Power Sources*. 282 (2015) 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.02.066>.
- [84] H. Noh, J. Song, J.-K. Park, H.-T. Kim, A new insight on capacity fading of lithium–sulfur batteries: The effect of Li₂S phase structure, *Journal of Power Sources*. 293 (2015) 329–335. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.072>.
- [85] 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>.
- [86] 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>.
- [87] A.F. Hofmann, D.N. Fronczek, W.G. Bessler, Mechanistic modeling of polysulfide shuttle and capacity loss in lithium–sulfur batteries, *Journal of Power Sources*. 259 (2014) 300–310. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.02.082>.
- [88] D. Aurbach, E. Zinigrad, H. Teller, P. Dan, Factors Which Limit the Cycle Life of Rechargeable Lithium (Metal) Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 1274. <https://doi.org/10.1149/1.1393349>.
- [89] 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).
- [90] 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>.
- [91] 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>.
- [92] M. Rosso, C. Brissot, A. Teyssot, M. Dollé, L. Sannier, J.-M. Tarascon, R. Bouchet, S. Lascaud, Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells, *Electrochimica Acta*. 51 (2006) 5334–5340. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.02.004>.
- [93] L. Fan, N. Deng, J. Yan, Z. Li, W. Kang, B. Cheng, The recent research status quo and the prospect of electrolytes for lithium sulfur batteries, *Chemical Engineering Journal*. 369 (2019) 874–897. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.145>.
- [94] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, Electrochemical properties of ether-based electrolytes for lithium/sulfur rechargeable batteries, *Electrochimica Acta*. 89 (2013) 737–743. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.11.001>.
- [95] M. Hagen, P. Fanz, J. Tübke, Cell energy density and electrolyte/sulfur ratio in Li–S cells, *Journal of Power Sources*. 264 (2014) 30–34. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.018>.
- [96] J. Brückner, S. Thieme, H.T. Grossmann, S. Dörfler, H. Althues, S. Kaskel, Lithium–sulfur batteries: Influence of C-rate, amount of electrolyte and sulfur loading on cycle performance, *Journal of Power Sources*. 268 (2014) 82–87. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.05.143>.
- [97] A. Jozwiuk, H. Sommer, J. Janek, T. Brezesinski, Fair performance comparison of different carbon blacks in lithium–sulfur batteries with practical mass loadings – Simple design competes with complex cathode architecture, *Journal of Power Sources*. 296 (2015) 454–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.070>.

- [98] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, Revisiting TEGDME/DIOX Binary Electrolytes for Lithium/Sulfur Batteries: Importance of Solvation Ability and Additives, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A430. <https://doi.org/10.1149/2.022303jes>.
- [99] M. Kavčič, K. Bučar, M. Petric, M. Žitnik, I. Arčon, R. Dominko, A. Vizintin, Operando Resonant Inelastic X-ray Scattering: An Appropriate Tool to Characterize Sulfur in Li–S Batteries, *J. Phys. Chem. C* 120 (2016) 24568–24576. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06705>.
- [100] Y. Fu, C. Zu, A. Manthiram, In Situ-Formed Li₂S in Lithiated Graphite Electrodes for Lithium–Sulfur Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 18044–18047. <https://doi.org/10.1021/ja409705u>.
- [101] M.A. Lowe, J. Gao, H.D. Abruña, Mechanistic insights into operational lithium–sulfur batteries by in situ X-ray diffraction and absorption spectroscopy, *RSC Adv.* 4 (2014) 18347–18353. <https://doi.org/10.1039/C4RA01388C>.
- [102] M. Barghamadi, A.S. Best, A.I. Bhatt, A.F. Hollenkamp, M. Musameh, R.J. Rees, T. Rütger, Lithium–sulfur batteries—the solution is in the electrolyte, but is the electrolyte a solution?, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 3902–3920. <https://doi.org/10.1039/C4EE02192D>.
- [103] Q. Zou, Y.-C. Lu, Solvent-Dictated Lithium Sulfur Redox Reactions: An Operando UV–vis Spectroscopic Study, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 1518–1525. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.6b00228>.
- [104] Z. Lin, Z. Liu, W. Fu, N.J. Dudney, C. Liang, Phosphorous Pentasulfide as a Novel Additive for High-Performance Lithium-Sulfur Batteries, *Advanced Functional Materials.* 23 (2013) 1064–1069. <https://doi.org/10.1002/adfm.201200696>.
- [105] D. Aurbach, E. Pollak, R. Elazari, G. Salitra, C.S. Kelley, J. Affinito, On the Surface Chemical Aspects of Very High Energy Density, Rechargeable Li–Sulfur Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A694–A702. <https://doi.org/10.1149/1.3148721>.
- [106] S.S. Zhang, Role of LiNO₃ in rechargeable lithium/sulfur battery, *Electrochimica Acta.* 70 (2012) 344–348. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.081>.
- [107] A. Rosenman, R. Elazari, G. Salitra, E. Markevich, D. Aurbach, A. Garsuch, The Effect of Interactions and Reduction Products of LiNO₃, the Anti-Shuttle Agent, in Li-S Battery Systems, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A470. <https://doi.org/10.1149/2.0861503jes>.
- [108] L. Zhang, M. Ling, J. Feng, L. Mai, G. Liu, J. Guo, The synergetic interaction between LiNO₃ and lithium polysulfides for suppressing shuttle effect of lithium-sulfur batteries, *Energy Storage Materials.* 11 (2018) 24–29. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.09.001>.
- [109] X. Yu, M.J. Boyer, G.S. Hwang, A. Manthiram, Room-Temperature Aluminum-Sulfur Batteries with a Lithium-Ion-Mediated Ionic Liquid Electrolyte, *Chem.* 4 (2018) 586–598. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.12.029>.
- [110] Y. Wang, Z. Zhang, M. Haibara, D. Sun, X. Ma, Y. Jin, H. Munakata, K. Kanamura, Reduced Polysulfide Shuttle Effect by Using Polyimide Separators with Ionic Liquid-based Electrolytes in Lithium-Sulfur Battery, *Electrochimica Acta.* 255 (2017) 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.09.149>.
- [111] M. Safa, Y. Hao, A. Chamaani, E. Adelowo, N. Chawla, C. Wang, B. El-Zahab, Capacity Fading Mechanism in Lithium-Sulfur Battery using Poly(ionic liquid) Gel Electrolyte, *Electrochimica Acta.* 258 (2017) 1284–1292. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.185>.

- [112] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, Poly(ionic liquid)s: An update, *Progress in Polymer Science*. 38 (2013) 1009–1036. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.04.002>.
- [113] L. Sannier, Mise au point d'un électrolyte gélifié pour accumulateurs au lithium fonctionnant à température ambiante, thesis, Amiens, 2003. <http://www.theses.fr/2003AMIE0311> (accessed January 14, 2020).
- [114] S.S. Jeong, Y.T. Lim, Y.J. Choi, G.B. Cho, K.W. Kim, H.J. Ahn, K.K. Cho, Electrochemical properties of lithium sulfur cells using PEO polymer electrolytes prepared under three different mixing conditions, *Journal of Power Sources*. 174 (2007) 745–750. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.108>.
- [115] J.-K. Kim, Hybrid gel polymer electrolyte for high-safety lithium-sulfur batteries, *Materials Letters*. 187 (2017) 40–43. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.069>.
- [116] J. Zhou, H. Ji, J. Liu, T. Qian, C. Yan, A new high ionic conductive gel polymer electrolyte enables highly stable quasi-solid-state lithium sulfur battery, *Energy Storage Materials*. 22 (2019) 256–264. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.01.024>.
- [117] M. Nagao, K. Suzuki, Y. Imade, M. Tateishi, R. Watanabe, T. Yokoi, M. Hirayama, T. Tatsumi, R. Kanno, All-solid-state lithium–sulfur batteries with three-dimensional mesoporous electrode structures, *Journal of Power Sources*. 330 (2016) 120–126. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.009>.
- [118] L. Chen, L. Fan, Dendrite-free Li metal deposition in all-solid-state lithium sulfur batteries with polymer-in-salt polysiloxane electrolyte, *Energy Storage Materials*. 15 (2018) 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.03.015>.
- [119] C. Barchasz, Développement d'accumulateurs Li/S, thesis, Grenoble, 2011. <http://www.theses.fr/2011GRENI068> (accessed December 9, 2019).
- [120] P. Arora, Z. (John) Zhang, Battery Separators, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4419–4462. <https://doi.org/10.1021/cr020738u>.
- [121] E. Peled, Y. Sternberg, A. Gorenshtein, Y. Lavi, Lithium-Sulfur Battery: Evaluation of Dioxolane-Based Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1621–1625. <https://doi.org/10.1149/1.2096981>.
- [122] J. Shim, K.A. Striebel, E.J. Cairns, The Lithium/Sulfur Rechargeable Cell : Effects of Electrode Composition and Solvent on Cell Performance, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1321. <https://doi.org/10.1149/1.1503076>.
- [123] S.-E. Cheon, K.-S. Ko, J.-H. Cho, S.-W. Kim, E.-Y. Chin, H.-T. Kim, Rechargeable Lithium Sulfur Battery : I. Structural Change of Sulfur Cathode During Discharge and Charge, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A796. <https://doi.org/10.1149/1.1571532>.
- [124] Y. Guo, A. Jiang, Z. Tao, Z. Yang, Y. Zeng, J. Xiao, High-Performance Lithium-Sulfur Batteries With an IPA/AC Modified Separator, *Front. Chem.* 6 (2018). <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00222>.
- [125] D. Zhao, X. Qian, L. Jin, X. Yang, S. Wang, X. Shen, S. Yao, D. Rao, Y. Zhou, X. Xi, Separator modified by Ketjen black for enhanced electrochemical performance of lithium–sulfur batteries, *RSC Adv.* 6 (2016) 13680–13685. <https://doi.org/10.1039/C5RA26476F>.
- [126] H. Tang, S. Yao, J. Mi, X. Wu, J. Hou, X. Shen, Ketjen Black/Mg_{0.6}Ni_{0.4}O composite coated separator for lithium-sulfur batteries with enhanced electrochemical performance, *Materials Letters*. 186 (2017) 127–130. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.102>.

- [127] W. Zhu, Z. Zhang, J. Wei, Y. Jing, W. Guo, Z. Xie, D. Qu, D. Liu, H. Tang, J. Li, A synergistic modification of polypropylene separator toward stable lithium–sulfur battery, *Journal of Membrane Science*. 597 (2020) 117646. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117646>.
- [128] H.-J. Peng, D.-W. Wang, J.-Q. Huang, X.-B. Cheng, Z. Yuan, F. Wei, Q. Zhang, Janus Separator of Polypropylene-Supported Cellular Graphene Framework for Sulfur Cathodes with High Utilization in Lithium–Sulfur Batteries, *Advanced Science*. 3 (2016) 1500268. <https://doi.org/10.1002/advs.201500268>.
- [129] L. Wang, J. Liu, S. Haller, Y. Wang, Y. Xia, A scalable hybrid separator for a high performance lithium–sulfur battery, *Chem. Commun.* 51 (2015) 6996–6999. <https://doi.org/10.1039/C5CC00444F>.
- [130] J. Zhu, M. Yanilmaz, K. Fu, C. Chen, Y. Lu, Y. Ge, D. Kim, X. Zhang, Understanding glass fiber membrane used as a novel separator for lithium–sulfur batteries, *Journal of Membrane Science*. 504 (2016) 89–96. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.01.020>.
- [131] J. Conder, A. Forner-Cuenca, E.M. Gubler, L. Gubler, P. Novák, S. Trabesinger, Performance-Enhancing Asymmetric Separator for Lithium–Sulfur Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 18822–18831. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b04662>.
- [132] I. Bauer, S. Thieme, J. Brückner, H. Althues, S. Kaskel, Reduced polysulfide shuttle in lithium–sulfur batteries using Nafion-based separators, *Journal of Power Sources*. 251 (2014) 417–422. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.090>.
- [133] J. Song, D. Su, X. Xie, X. Guo, W. Bao, G. Shao, G. Wang, Immobilizing Polysulfides with MXene-Functionalized Separators for Stable Lithium–Sulfur Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 29427–29433. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b09027>.
- [134] M. Gu, J. Lee, Y. Kim, J.S. Kim, B.Y. Jang, K.T. Lee, B.-S. Kim, Inhibiting the shuttle effect in lithium–sulfur batteries using a layer-by-layer assembled ion-permselective separator, *RSC Adv.* 4 (2014) 46940–46946. <https://doi.org/10.1039/C4RA09718A>.
- [135] H. Liu, X.-B. Cheng, J.-Q. Huang, H. Yuan, Y. Lu, C. Yan, G.-L. Zhu, R. Xu, C.-Z. Zhao, L.-P. Hou, C. He, S. Kaskel, Q. Zhang, Controlling the Dendrite Growth in Solid-State Electrolytes, *ACS Energy Lett.* (2020). <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b02660>.
- [136] Y. Li, J. Jiao, J. Bi, X. Wang, Z. Wang, L. Chen, Controlled deposition of Li metal, *Nano Energy*. 32 (2017) 241–246. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.12.030>.
- [137] C. Yang, Y. Yao, S. He, H. Xie, E. Hitz, L. Hu, Ultrafine Silver Nanoparticles for Seeded Lithium Deposition toward Stable Lithium Metal Anode, *Advanced Materials*. 29 (2017) 1702714. <https://doi.org/10.1002/adma.201702714>.
- [138] R. Zhang, X.-R. Chen, X. Chen, X.-B. Cheng, X.-Q. Zhang, C. Yan, Q. Zhang, Lithiophilic Sites in Doped Graphene Guide Uniform Lithium Nucleation for Dendrite-Free Lithium Metal Anodes, *Angewandte Chemie International Edition*. 56 (2017) 7764–7768. <https://doi.org/10.1002/anie.201702099>.
- [139] C. Jin, O. Sheng, J. Luo, H. Yuan, C. Fang, W. Zhang, H. Huang, Y. Gan, Y. Xia, C. Liang, J. Zhang, X. Tao, 3D lithium metal embedded within lithiophilic porous matrix for stable lithium metal batteries, *Nano Energy*. 37 (2017) 177–186. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.05.015>.
- [140] Y. Zhou, K. Zhao, Y. Han, Z. Sun, H. Zhang, L. Xu, Y. Ma, Y. Chen, A nitrogen-doped-carbon/ZnO modified Cu foam current collector for high-performance Li metal batteries, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 5712–5718. <https://doi.org/10.1039/C8TA12064A>.
- [141] L. Li, S. Basu, Y. Wang, Z. Chen, P. Hundekar, B. Wang, J. Shi, Y. Shi, S. Narayanan, N. Koratkar, Self-heating–induced healing of lithium dendrites, *Science*. 359 (2018) 1513–1516. <https://doi.org/10.1126/science.aap8787>.

- [142] M. Ishikawa, H. Kawasaki, N. Yoshimoto, M. Morita, Pretreatment of Li metal anode with electrolyte additive for enhancing Li cycleability, *Journal of Power Sources*. 146 (2005) 199–203. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.007>.
- [143] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, B. Yrieix, J.-M. Tarascon, Lithium metal stripping/plating mechanisms studies: A metallurgical approach, *Electrochemistry Communications*. 8 (2006) 1639–1649. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.07.037>.
- [144] R. Elazari, G. Salitra, G. Gershinsky, A. Garsuch, A. Panchenko, D. Aurbach, Rechargeable lithiated silicon–sulfur (SLS) battery prototypes, *Electrochemistry Communications*. 14 (2012) 21–24. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.020>.
- [145] M. Hagen, E. Quiroga-González, S. Dörfler, G. Fahrner, J. Tübke, M.J. Hoffmann, H. Althues, R. Speck, M. Krampfert, S. Kaskel, H. Föll, Studies on preventing Li dendrite formation in Li–S batteries by using pre-lithiated Si microwire anodes, *Journal of Power Sources*. 248 (2014) 1058–1066. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.144>.
- [146] J. Hassoun, Y.-K. Sun, B. Scrosati, Rechargeable lithium sulfide electrode for a polymer tin/sulfur lithium-ion battery, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 343–348. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.093>.
- [147] Y. Yang, M.T. McDowell, A. Jackson, J.J. Cha, S.S. Hong, Y. Cui, New Nanostructured Li₂S/Silicon Rechargeable Battery with High Specific Energy, *Nano Lett.* 10 (2010) 1486–1491. <https://doi.org/10.1021/nl100504q>.
- [148] H. Jha, I. Buchberger, X. Cui, S. Meini, H.A. Gasteiger, Li-S Batteries with Li₂S Cathodes and Si/C Anodes, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1829–A1835. <https://doi.org/10.1149/2.0681509jes>.
- [149] J. He, Y. Chen, W. Lv, K. Wen, P. Li, F. Qi, Z. Wang, W. Zhang, Y. Li, W. Qin, W. He, Highly-flexible 3D Li₂S/graphene cathode for high-performance lithium sulfur batteries, *Journal of Power Sources*. 327 (2016) 474–480. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.07.088>.
- [150] M.R. Kaiser, Z. Han, J. Liang, S.-X. Dou, J. Wang, Lithium sulfide-based cathode for lithium-ion/sulfur battery: Recent progress and challenges, *Energy Storage Materials*. 19 (2019) 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.04.001>.
- [151] Y. Yang, G. Zheng, S. Misra, J. Nelson, M.F. Toney, Y. Cui, High-Capacity Micrometer-Sized Li₂S Particles as Cathode Materials for Advanced Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15387–15394. <https://doi.org/10.1021/ja3052206>.
- [152] F. Wu, H. Kim, A. Magasinski, J.T. Lee, H.-T. Lin, G. Yushin, Harnessing Steric Separation of Freshly Nucleated Li₂S Nanoparticles for Bottom-Up Assembly of High-Performance Cathodes for Lithium-Sulfur and Lithium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*. 4 (2014) 1400196. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400196>.
- [153] H.-J. Peng, J.-Q. Huang, X.-B. Cheng, Q. Zhang, Review on High-Loading and High-Energy Lithium–Sulfur Batteries, *Advanced Energy Materials*. 7 (2017) 1700260. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700260>.
- [154] L. Hu, F.L. Mantia, H. Wu, X. Xie, J. McDonough, M. Pasta, Y. Cui, Lithium-Ion Textile Batteries with Large Areal Mass Loading, *Advanced Energy Materials*. 1 (2011) 1012–1017. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100261>.
- [155] J. Gao, H.D. Abruña, Key Parameters Governing the Energy Density of Rechargeable Li/S Batteries, *J. Phys. Chem. Lett.* 5 (2014) 882–885. <https://doi.org/10.1021/jz5001819>.

- [156] N. Ding, S.W. Chien, T.S.A. Hor, Z. Liu, Y. Zong, Key parameters in design of lithium sulfur batteries, *Journal of Power Sources*. 269 (2014) 111–116. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.008>.
- [157] X. Liu, T. Qian, J. Liu, J. Tian, L. Zhang, C. Yan, Greatly Improved Conductivity of Double-Chain Polymer Network Binder for High Sulfur Loading Lithium–Sulfur Batteries with a Low Electrolyte/Sulfur Ratio, *Small*. 14 (2018) 1801536. <https://doi.org/10.1002/sml.201801536>.
- [158] Q. Pang, X. Liang, C.Y. Kwok, J. Kulisch, L.F. Nazar, A Comprehensive Approach toward Stable Lithium–Sulfur Batteries with High Volumetric Energy Density, *Advanced Energy Materials*. 7 (2017) 1601630. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601630>.
- [159] S. Kim, Y. Jung, S.-J. Park, Effects of imidazolium salts on discharge performance of rechargeable lithium–sulfur cells containing organic solvent electrolytes, *Journal of Power Sources*. 152 (2005) 272–277. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.003>.
- [160] Y.K. Lee, The Effect of Active Material, Conductive Additives, and Binder in a Cathode Composite Electrode on Battery Performance, *Energies*. 12 (2019) 658. <https://doi.org/10.3390/en12040658>.
- [161] M. Hagen, S. Dörfler, P. Fanz, T. Berger, R. Speck, J. Tübke, H. Althues, M.J. Hoffmann, C. Scherr, S. Kaskel, Development and costs calculation of lithium–sulfur cells with high sulfur load and binder free electrodes, *Journal of Power Sources*. 224 (2013) 260–268. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.004>.
- [162] S. Waluś, A. Robba, R. Bouchet, C. Barchasz, F. Alloin, Influence of the binder and preparation process on the positive electrode electrochemical response and Li/S system performances, *Electrochimica Acta*. 210 (2016) 492–501. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.130>.
- [163] L. Yuan, H. Yuan, X. Qiu, L. Chen, W. Zhu, Improvement of cycle property of sulfur-coated multi-walled carbon nanotubes composite cathode for lithium/sulfur batteries, *Journal of Power Sources*. 189 (2009) 1141–1146. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.149>.
- [164] W. Wei, J. Wang, L. Zhou, J. Yang, B. Schumann, Y. NuLi, CNT enhanced sulfur composite cathode material for high rate lithium battery, *Electrochemistry Communications*. 13 (2011) 399–402. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.02.001>.
- [165] Y.-J. Choi, K.-W. Kim, H.-J. Ahn, J.-H. Ahn, Improvement of cycle property of sulfur electrode for lithium/sulfur battery, *Journal of Alloys and Compounds*. 449 (2008) 313–316. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.02.098>.
- [166] Z. Karkar, D. Mazouzi, C.R. Hernandez, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive, *Electrochimica Acta*. 215 (2016) 276–288. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.118>.
- [167] Y. Zhang, L. Wang, A. Zhang, Y. Song, X. Li, H. Feng, X. Wu, P. Du, Novel V₂O₅/S composite cathode material for the advanced secondary lithium batteries, *Solid State Ionics*. 181 (2010) 835–838. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.04.010>.
- [168] Y. Zhang, X. Wu, H. Feng, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, Effect of nanosized Mg_{0.8}Cu_{0.2}O on electrochemical properties of Li/S rechargeable batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (2009) 1556–1559. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.006>.

- [169] Q. Qi, X. Lv, W. Lv, Q.-H. Yang, Multifunctional binder designs for lithium-sulfur batteries, *Journal of Energy Chemistry*. 39 (2019) 88–100. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.02.001>.
- [170] H. Yuan, J.-Q. Huang, H.-J. Peng, M.-M. Titirici, R. Xiang, R. Chen, Q. Liu, Q. Zhang, A Review of Functional Binders in Lithium–Sulfur Batteries, *Advanced Energy Materials*. 8 (2018) 1802107. <https://doi.org/10.1002/aenm.201802107>.
- [171] D. Guy, B. Lestriez, R. Bouchet, V. Gaudefroy, D. Guyomard, Tailoring the Binder of Composite Electrode for Battery Performance Optimization, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2004) A17. <https://doi.org/10.1149/1.1828344>.
- [172] X. Ji, K.T. Lee, L.F. Nazar, A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries, *Nature Materials*. 8 (2009) 500–506. <https://doi.org/10.1038/nmat2460>.
- [173] M.J. Lacey, F. Jeschull, K. Edström, D. Brandell, Why PEO as a binder or polymer coating increases capacity in the Li–S system, *Chem. Commun.* 49 (2013) 8531–8533. <https://doi.org/10.1039/C3CC44772C>.
- [174] J.-H. Lee, S. Lee, U. Paik, Y.-M. Choi, Aqueous processing of natural graphite particulates for lithium-ion battery anodes and their electrochemical performance, *Journal of Power Sources*. 147 (2005) 249–255. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.01.022>.
- [175] M. He, L.-X. Yuan, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, Y.-H. Huang, Enhanced Cyclability for Sulfur Cathode Achieved by a Water-Soluble Binder, (2011). <https://doi.org/10.1021/jp2043416>.
- [176] X. Hong, J. Jin, Z. Wen, S. Zhang, Q. Wang, C. Shen, K. Rui, On the dispersion of lithium-sulfur battery cathode materials effected by electrostatic and stereo-chemical factors of binders, *Journal of Power Sources*. 324 (2016) 455–461. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.114>.
- [177] Y.-Q. Lu, J.-T. Li, X.-X. Peng, T. Zhang, Y.-P. Deng, Z.-Y. Wu, L. Deng, L. Huang, X.-D. Zhou, S.-G. Sun, Achieving high capacity retention in lithium-sulfur batteries with an aqueous binder, *Electrochemistry Communications*. 72 (2016) 79–82. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2016.09.004>.
- [178] C. Milroy, A. Manthiram, An Elastic, Conductive, Electroactive Nanocomposite Binder for Flexible Sulfur Cathodes in Lithium–Sulfur Batteries, *Advanced Materials*. 28 (2016) 9744–9751. <https://doi.org/10.1002/adma.201601665>.
- [179] W. Li, Q. Zhang, G. Zheng, Z.W. Seh, H. Yao, Y. Cui, Understanding the Role of Different Conductive Polymers in Improving the Nanostructured Sulfur Cathode Performance, *Nano Lett.* 13 (2013) 5534–5540. <https://doi.org/10.1021/nl403130h>.
- [180] Z. Wang, Y. Chen, V. Battaglia, G. Liu, Improving the performance of lithium–sulfur batteries using conductive polymer and micrometric sulfur powder, *Journal of Materials Research*. 29 (2014) 1027–1033. <https://doi.org/10.1557/jmr.2014.85>.
- [181] G. Li, M. Ling, Y. Ye, Z. Li, J. Guo, Y. Yao, J. Zhu, Z. Lin, S. Zhang, Acacia Senegal–Inspired Bifunctional Binder for Longevity of Lithium–Sulfur Batteries, *Advanced Energy Materials*. 5 (2015) 1500878. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500878>.
- [182] J. Sun, Y. Huang, W. Wang, Z. Yu, A. Wang, K. Yuan, Application of gelatin as a binder for the sulfur cathode in lithium–sulfur batteries, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 7084–7088. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.05.022>.

- [183] J. Sun, Y. Huang, W. Wang, Z. Yu, A. Wang, K. Yuan, Preparation and electrochemical characterization of the porous sulfur cathode using a gelatin binder, *Electrochemistry Communications*. 10 (2008) 930–933. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.04.016>.
- [184] Y. Wang, Y. Huang, W. Wang, C. Huang, Z. Yu, H. Zhang, J. Sun, A. Wang, K. Yuan, Structural change of the porous sulfur cathode using gelatin as a binder during discharge and charge, *Electrochimica Acta*. 54 (2009) 4062–4066. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.02.039>.
- [185] H. Schneider, A. Garsuch, A. Panchenko, O. Gronwald, N. Janssen, P. Novák, Influence of different electrode compositions and binder materials on the performance of lithium–sulfur batteries, *Journal of Power Sources*. 205 (2012) 420–425. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.061>.
- [186] Z. Zhang, W. Bao, H. Lu, M. Jia, K. Xie, Y. Lai, J. Li, Water-Soluble Polyacrylic Acid as a Binder for Sulfur Cathode in Lithium-Sulfur Battery, *ECS Electrochem. Lett.* 1 (2012) A34–A37. <https://doi.org/10.1149/2.009202eel>.
- [187] M.J. Lacey, F. Jeschull, K. Edström, D. Brandell, Functional, water-soluble binders for improved capacity and stability of lithium–sulfur batteries, *Journal of Power Sources*. 264 (2014) 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.04.090>.
- [188] M.J. Lacey, V. Österlund, A. Bergfelt, F. Jeschull, T. Bowden, D. Brandell, A Robust, Water-Based, Functional Binder Framework for High-Energy Lithium–Sulfur Batteries, *ChemSusChem*. 10 (2017) 2758–2766. <https://doi.org/10.1002/cssc.201700743>.
- [189] S.S. Zhang, D.T. Tran, Z. Zhang, Poly(acrylic acid) gel as a polysulphide blocking layer for high-performance lithium/sulphur battery, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 18288–18292. <https://doi.org/10.1039/C4TA04417G>.
- [190] W. Chen, T. Lei, T. Qian, W. Lv, W. He, C. Wu, X. Liu, J. Liu, B. Chen, C. Yan, J. Xiong, A New Hydrophilic Binder Enabling Strongly Anchoring Polysulfides for High-Performance Sulfur Electrodes in Lithium-Sulfur Battery, *Advanced Energy Materials*. 8 (2018) 1702889. <https://doi.org/10.1002/aenm.201702889>.
- [191] X. Fu, L. Scudiero, W.-H. Zhong, A robust and ion-conductive protein-based binder enabling strong polysulfide anchoring for high-energy lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 1835–1848. <https://doi.org/10.1039/C8TA11384J>.
- [192] G. Ai, Y. Dai, Y. Ye, W. Mao, Z. Wang, H. Zhao, Y. Chen, J. Zhu, Y. Fu, V. Battaglia, J. Guo, V. Srinivasan, G. Liu, Investigation of surface effects through the application of the functional binders in lithium sulfur batteries, *Nano Energy*. 16 (2015) 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.05.036>.
- [193] H. Yi, T. Lan, Y. Yang, H. Zeng, T. Zhang, T. Tang, C. Wang, Y. Deng, A robust aqueous-processable polymer binder for long-life, high-performance lithium sulfur battery, *Energy Storage Materials*. 21 (2019) 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.12.009>.
- [194] D.V. Andreeva, E.V. Skorb, D.G. Shchukin, Layer-by-Layer Polyelectrolyte/Inhibitor Nanostructures for Metal Corrosion Protection, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2 (2010) 1954–1962. <https://doi.org/10.1021/am1002712>.
- [195] E.V. Skorb, D. Fix, D.V. Andreeva, H. Möhwald, D.G. Shchukin, Surface-Modified Mesoporous SiO₂ Containers for Corrosion Protection, *Advanced Functional Materials*. 19 (2009) 2373–2379. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801804>.
- [196] S.S. Zhang, Binder Based on Polyelectrolyte for High Capacity Density Lithium/Sulfur Battery, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1226. <https://doi.org/10.1149/2.039208jes>.
- [197] F. Zeng, W. Wang, A. Wang, K. Yuan, Z. Jin, Y. Yang, Multidimensional Polycation β -Cyclodextrin Polymer as an Effective Aqueous Binder for High Sulfur Loading Cathode in

- Lithium–Sulfur Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 26257–26265. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08537>.
- [198] J. Liao, Z. Ye, Quaternary ammonium cationic polymer as a superior bifunctional binder for lithium–sulfur batteries and effects of counter anion, *Electrochimica Acta*. 259 (2018) 626–636. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.10.194>.
- [199] L. Li, T.A. Pascal, J.G. Connell, F.Y. Fan, S.M. Meckler, L. Ma, Y.-M. Chiang, D. Prendergast, B.A. Helms, Molecular understanding of polyelectrolyte binders that actively regulate ion transport in sulfur cathodes, *Nat Commun*. 8 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02410-6>.
- [200] C. Barchasz, F. Mesguich, J. Dijon, J.-C. Leprêtre, S. Patoux, F. Alloin, Novel positive electrode architecture for rechargeable lithium/sulfur batteries, *Journal of Power Sources*. 211 (2012) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.062>.
- [201] S. Dörfler, M. Hagen, H. Althues, J. Tübke, S. Kaskel, M.J. Hoffmann, High capacity vertical aligned carbon nanotube/sulfur composite cathodes for lithium–sulfur batteries, *Chem. Commun*. 48 (2012) 4097–4099. <https://doi.org/10.1039/C2CC17925C>.
- [202] Z.-Z. Yang, H.-Y. Wang, X.-B. Zhong, W. Qi, B.-Y. Wang, Q.-C. Jiang, Assembling sulfur spheres on carbon fiber with graphene coated hybrid bulk electrodes for lithium sulfur batteries, *RSC Adv*. 4 (2014) 50964–50968. <https://doi.org/10.1039/C4RA09763G>.
- [203] Z. Li, L. Yuan, Z. Yi, Y. Sun, Y. Liu, Y. Jiang, Y. Shen, Y. Xin, Z. Zhang, Y. Huang, Insight into the Electrode Mechanism in Lithium-Sulfur Batteries with Ordered Microporous Carbon Confined Sulfur as the Cathode, *Advanced Energy Materials*. 4 (2014) 1301473. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301473>.
- [204] S. Waluś, C. Barchasz, R. Bouchet, J.-F. Martin, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, Investigation of non-woven carbon paper as a current collector for sulfur positive electrode— Understanding of the mechanism and potential applications for Li/S batteries, *Electrochimica Acta*. 211 (2016) 697–703. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.204>.
- [205] D. Froning, M. Drakselová, A. Tocháčková, R. Kodým, U. Reimer, W. Lehnert, K. Bouzek, Anisotropic properties of gas transport in non-woven gas diffusion layers of polymer electrolyte fuel cells, *Journal of Power Sources*. 452 (2020) 227828. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.227828>.
- [206] J. Song, T. Xu, M.L. Gordin, P. Zhu, D. Lv, Y.B. Jiang, Y. Chen, Y. Duan, D. Wang, Nitrogen-doped Mesoporous carbon promoted chemical adsorption of sulfur and fabrication of high-Areal-capacity sulfur cathode with exceptional cycling stability for lithium-sulfur batteries, *Advanced Functional Materials*. 24 (2014) 1243–1250. <https://doi.org/10.1002/adfm.201302631>.
- [207] S.-K. Liu, X.-B. Hong, Y.-J. Li, J. Xu, C.-M. Zheng, K. Xie, A nanoporous nitrogen-doped graphene for high performance lithium sulfur batteries, *Chinese Chemical Letters*. 28 (2017) 412–416. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2016.10.038>.
- [208] H.M. Kim, H.-H. Sun, I. Belharouak, A. Manthiram, Y.-K. Sun, An Alternative Approach to Enhance the Performance of High Sulfur-Loading Electrodes for Li–S Batteries, *ACS Energy Lett*. 1 (2016) 136–141. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.6b00104>.
- [209] C. Kensy, P. Härtel, J. Maschita, S. Dörfler, B. Schumm, T. Abendroth, H. Althues, B.V. Lotsch, S. Kaskel, Scalable production of nitrogen-doped carbons for multilayer lithium-sulfur battery cells, *Carbon*. 161 (2020) 190–197. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.01.037>.

- [210] Z. Li, Y. Jiang, L. Yuan, Z. Yi, C. Wu, Y. Liu, P. Strasser, Y. Huang, A Highly Ordered Meso@Microporous Carbon-Supported Sulfur@Smaller Sulfur Core–Shell Structured Cathode for Li–S Batteries, *ACS Nano*. 8 (2014) 9295–9303. <https://doi.org/10.1021/nn503220h>.
- [211] P.-Y. Zhai, J.-Q. Huang, L. Zhu, J.-L. Shi, W. Zhu, Q. Zhang, Calendering of free-standing electrode for lithium-sulfur batteries with high volumetric energy density, *Carbon*. 111 (2017) 493–501. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.035>.
- [212] J. He, Y. Chen, P. Li, F. Fu, Z. Wang, W. Zhang, Three-dimensional CNT/graphene–sulfur hybrid sponges with high sulfur loading as superior-capacity cathodes for lithium–sulfur batteries, *J. Mater. Chem. A*. 3 (2015) 18605–18610. <https://doi.org/10.1039/C5TA04445F>.
- [213] S.H. Li, X.H. Wang, X.H. Xia, Y.D. Wang, X.L. Wang, J.P. Tu, Sulfur cathode integrated with multileveled carbon nanoflake-nanosphere networks for high-performance lithium-sulfur batteries, *Electrochimica Acta*. 227 (2017) 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.12.136>.
- [214] Y. Zhang, K. Sun, Z. Liang, Y. Wang, L. Ling, N-doped yolk-shell hollow carbon sphere wrapped with graphene as sulfur host for high-performance lithium-sulfur batteries, *Applied Surface Science*. 427 (2018) 823–829. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.288>.
- [215] J. Xu, H. Fan, D. Su, G. Wang, Nitrogen doped yolk-shell carbon spheres as cathode host for lithium-sulfur battery, *Journal of Alloys and Compounds*. 747 (2018) 283–292. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.225>.
- [216] J. Zhang, H. Ye, Y. Yin, Y. Guo, Core-shell meso/microporous carbon host for sulfur loading toward applications in lithium-sulfur batteries, *Journal of Energy Chemistry*. 23 (2014) 308–314. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60152-2](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60152-2).
- [217] Z. Wei Seh, W. Li, J.J. Cha, G. Zheng, Y. Yang, M.T. McDowell, P.-C. Hsu, Y. Cui, Sulphur–TiO₂ yolk–shell nanoarchitecture with internal void space for long-cycle lithium–sulphur batteries, *Nature Communications*. 4 (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1038/ncomms2327>.
- [218] F. Wu, Y. Ye, R. Chen, T. Zhao, J. Qian, X. Zhang, L. Li, Q. Huang, X. Bai, Y. Cui, Gluing Carbon Black and Sulfur at Nanoscale: A Polydopamine-Based “Nano-Binder” for Double-Shelled Sulfur Cathodes, *Advanced Energy Materials*. 7 (2017) 1601591. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601591>.
- [219] J. Wang, J. Yang, J. Xie, N. Xu, A Novel Conductive Polymer–Sulfur Composite Cathode Material for Rechargeable Lithium Batteries, *Advanced Materials*. 14 (2002) 963–965. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20020705\)14:13/14<963::AID-ADMA963>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020705)14:13/14<963::AID-ADMA963>3.0.CO;2-P).
- [220] M.A. Weret, C.-F. Jeffrey Kuo, T.S. Zeleke, T.T. Beyene, M.-C. Tsai, C.-J. Huang, G.B. Berhe, W.-N. Su, B.-J. Hwang, Mechanistic understanding of the Sulfurized-Poly(acrylonitrile) cathode for lithium-sulfur batteries, *Energy Storage Materials*. 26 (2020) 483–493. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.11.022>.
- [221] H. Marceau, C.-S. Kim, A. Paoletta, S. Ladouceur, M. Lagacé, M. Chaker, A. Vijh, A. Guerfi, C.M. Julien, A. Mauger, M. Armand, P. Hovington, K. Zaghib, In operando scanning electron microscopy and ultraviolet–visible spectroscopy studies of lithium/sulfur cells using all solid-state polymer electrolyte, *Journal of Power Sources*. 319 (2016) 247–254. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.093>.
- [222] Y. Gorlin, A. Siebel, M. Piana, T. Huthwelker, H. Jha, G. Monsch, F. Kraus, H.A. Gasteiger, M. Tromp, Operando Characterization of Intermediates Produced in a Lithium-

- Sulfur Battery, *J. Electrochem. Soc.* 162 (2015) A1146. <https://doi.org/10.1149/2.0081507jes>.
- [223] K.E. Gilchrist, D. Wells, Acoustic emission from graphite under stress, *Carbon*. 7 (1969) 627–631. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(69\)90038-4](https://doi.org/10.1016/0008-6223(69)90038-4).
- [224] R. Oltra, B. Chapey, L. Renaud, Abrasion-corrosion studies of passive stainless steels in acidic media: combination of acoustic emission and electrochemical techniques, *Wear*. 186–187 (1995) 533–541. [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)07170-9](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)07170-9).
- [225] J.P. Davies, M.-K. Tse, W.H. Harris, Monitoring the integrity of the cement–metal interface of total joint components in vitro using acoustic emission and ultrasound, *The Journal of Arthroplasty*. 11 (1996) 594–601. [https://doi.org/10.1016/S0883-5403\(96\)80115-X](https://doi.org/10.1016/S0883-5403(96)80115-X).
- [226] M. Perrin, L. Gaillet, C. Tessier, H. Idrissi, Hydrogen embrittlement of prestressing cables, *Corrosion Science*. 52 (2010) 1915–1926. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.02.041>.
- [227] A.B. Pandit, J. Varley, R.B. Thorpe, J.F. Davidson, Measurement of bubble size distribution: an acoustic technique, *Chemical Engineering Science*. 47 (1992) 1079–1089. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(92\)80233-3](https://doi.org/10.1016/0009-2509(92)80233-3).
- [228] S. Husin, A. Addali, D. Mba, Feasibility study on the use of the Acoustic Emission technology for monitoring flow patterns in two phase flow, *Flow Measurement and Instrumentation*. 33 (2013) 251–256. <https://doi.org/10.1016/j.flowmeasinst.2013.07.011>.
- [229] B. Legros, Contribution à la gestion de l’eau dans les piles à combustible basse température par émission acoustique et bruit électrochimique, Thesis, Grenoble, 2010.
- [230] B. Legros, P.-X. Thivel, Y. Bultel, M. Boinet, R.P. Nogueira, Electrochemical Impedance and Acoustic Emission Survey of Water Desorption in Nafion Membranes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) B116–B118. <https://doi.org/10.1149/1.3131728>.
- [231] B. Legros, P.-X. Thivel, Y. Bultel, M. Boinet, R.P. Nogueira, Acoustic emission: Towards a real-time diagnosis technique for Proton Exchange Membrane Fuel Cell operation, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 8124–8133. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.045>.
- [232] M. Maier, Q. Meyer, J. Majasan, C. Tan, I. Dedigama, J. Robinson, J. Dodwell, Y. Wu, L. Castanheira, G. Hinds, P.R. Shearing, D.J.L. Brett, Operando flow regime diagnosis using acoustic emission in a polymer electrolyte membrane water electrolyser, *Journal of Power Sources*. 424 (2019) 138–149. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.061>.
- [233] T. Ohzuku, H. Tomura, K. Sawai, Monitoring of particle fracture by acoustic emission during charge and discharge of Li/MnO₂ cells, (1997). <https://core.ac.uk/display/80024411> (accessed November 21, 2019).
- [234] T. Ohzuku, K. Tatsumi, N. Matoba, K. Sawai, Electrochemistry and Structural Chemistry of Li [CrTi] O₄ (Fd3m) in Nonaqueous Lithium Cells, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3592–3597. <https://doi.org/10.1149/1.1393944>.
- [235] T. Ohzuku, N. Matoba, K. Sawai, Direct evidence on anomalous expansion of graphite-negative electrodes on first charge by dilatometry, *Journal of Power Sources*. 97–98 (2001) 73–77. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00590-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00590-0).
- [236] N. Kircheva, S. Genies, D. Brun-Buisson, P.-X. Thivel, Study of Solid Electrolyte Interface Formation and Lithium Intercalation in Li-Ion Batteries by Acoustic Emission, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2011) A18–A25. <https://doi.org/10.1149/2.045201jes>.

- [237] T. Matsuo, M. Uchida, H. Cho, Development of Acoustic Emission Clustering Method to Detect Degradation of Lithium Ion Batteries, *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*. 5 (2011) 678–689. <https://doi.org/10.1299/jmmp.5.678>.
- [238] H. Inoue, R. Tsuzuki, S. Nohara, C. Iwakura, In Situ Monitoring of Hydrogen Storage Alloy Negative Electrode during Charging by an Acoustic Emission Technique, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A504–A506. <https://doi.org/10.1149/1.2337864>.
- [239] H. Inoue, R. Tsuzuki, S. Nohara, C. Iwakura, Characterization of initial activation behavior for hydrogen storage alloys by acoustic emission technique, *Journal of Alloys and Compounds*. 446–447 (2007) 681–686. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.12.079>.
- [240] I.M.D. Rosa, A. Dell’Era, M. Pasquali, C. Santulli, F. Sarasini, Acoustic emission monitoring of activation behavior of LaNi₅ hydrogen storage alloy, *Science and Technology of Advanced Materials*. 12 (2011) 045004. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/4/045004>.
- [241] A. Etienneble, S. Rousselot, W. Guo, H. Idrissi, L. Roué, Influence of Pd addition on the electrochemical performance of Mg–Ni–Ti–Al-based metal hydride for Ni–MH batteries, *International Journal of Hydrogen Energy*. 38 (2013) 7169–7177. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.03.080>.
- [242] A. Etienneble, P. Bernard, H. Idrissi, L. Roué, New insights into the pulverization of LaNi₅-based alloys with different Co contents from electrochemical acoustic emission measurements, *Electrochimica Acta*. 186 (2015) 112–116. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.171>.
- [243] A. Etienneble, H. Idrissi, L. Roué, On the decrepitation mechanism of MgNi and LaNi₅-based electrodes studied by in situ acoustic emission, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 5168–5173. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.098>.
- [244] M. Alias, Composés à base de silicium ultra-divisé pour électrodes négatives d’accumulateur lithium ion, thesis, Nantes, 2008. <http://www.theses.fr/2008NANT2100> (accessed November 21, 2019).
- [245] K.J. Rhodes, Acoustic Emission and X-Ray Diffraction Techniques for the In Situ Study of Electrochemical Energy Storage Materials, Doctoral Dissertations. (2011). https://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/1119.
- [246] A. Tranchot, A. Etienneble, P.-X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 279 (2015) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.126>.
- [247] A. Tranchot, H. Idrissi, P.-X. Thivel, L. Roué, Influence of the Si particle size on the mechanical stability of Si-based electrodes evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission, *Journal of Power Sources*. 330 (2016) 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.017>.
- [248] J. Galos, A.A. Khatibi, A.P. Mouritz, Vibration and acoustic properties of composites with embedded lithium-ion polymer batteries, *Composite Structures*. 220 (2019) 677–686. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.04.013>.
- [249] S. Komagata, N. Kuwata, R. Baskaran, J. Kawamura, K. Sato, J. Mizusaki, Detection of Degradation of Lithium-Ion Batteries with Acoustic Emission Technique, *ECS Trans.* 25 (2010) 163–167. <https://doi.org/10.1149/1.3334804>.
- [250] N. Kircheva, S. Genies, C. Chabrol, P.-X. Thivel, Evaluation of acoustic emission as a suitable tool for aging characterization of LiAl/LiMnO₂ cell, *Electrochimica Acta*. 88 (2013) 488–494. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.10.121>.

- [251] C.-Y. Choe, W.-S. Jung, J.-W. Byeon, Damage Evaluation in Lithium Cobalt Oxide/Carbon Electrodes of Secondary Battery by Acoustic Emission Monitoring, *Materials Transactions*. 56 (2015) 269–273. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2014396>.
- [252] W. Hao, Z. Yuan, Y. Xu, S. Zhu, H. Chen, D. Fang, Damage analysis of cylindrical lithium-ion cells under three-points bending using acoustic emission, *Journal of Power Sources*. 444 (2019) 227323. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227323>.
- [253] J.Y. Kim, Z.L. Wang, S.M. Lee, J.W. Byeon, Failure analysis of thermally abused lithium-ion battery cell by microscopy, electrochemical impedance spectroscopy, and acoustic emission, *Microelectronics Reliability*. 100–101 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.microrel.2019.06.055>.
- [254] N.A. Cañas, S. Wolf, N. Wagner, K.A. Friedrich, In-situ X-ray diffraction studies of lithium–sulfur batteries, *Journal of Power Sources*. 226 (2013) 313–319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.092>.
- [255] X.-C. Liu, S.P. Zhou, M. Liu, G.-L. Xu, X.-D. Zhou, L. Huang, S.-G. Sun, K. Amine, F.-S. Ke, Utilizing a metal as a sulfur host for high performance Li-S batteries, *Nano Energy*. 50 (2018) 685–690. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.011>.
- [256] W. Zhu, A. Paoella, C.-S. Kim, D. Liu, Z. Feng, C. Gagnon, J. Trottier, A. Vijh, A. Guerfi, A. Mauger, C.M. Julien, M. Armand, K. Zaghbi, Investigation of the reaction mechanism of lithium sulfur batteries in different electrolyte systems by in situ Raman spectroscopy and in situ X-ray diffraction, *Sustainable Energy Fuels*. 1 (2017) 737–747. <https://doi.org/10.1039/C6SE00104A>.
- [257] S. Huang, Y.V. Lim, X. Zhang, Y. Wang, Y. Zheng, D. Kong, M. Ding, S.A. Yang, H.Y. Yang, Regulating the polysulfide redox conversion by iron phosphide nanocrystals for high-rate and ultrastable lithium-sulfur battery, *Nano Energy*. 51 (2018) 340–348. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.052>.
- [258] J. Conder, R. Bouchet, S. Trabesinger, C. Marino, L. Gubler, C. Villevieille, Direct observation of lithium polysulfides in lithium–sulfur batteries using *operando* X-ray diffraction, *Nature Energy*. 2 (2017) 17069. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.69>.
- [259] J. Kulisch, H. Sommer, T. Brezesinski, J. Janek, Simple cathode design for Li–S batteries: cell performance and mechanistic insights by in operando X-ray diffraction, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 16 (2014) 18765–18771. <https://doi.org/10.1039/C4CP02220C>.
- [260] C. Villevieille, P. Novák, A metastable β -sulfur phase stabilized at room temperature during cycling of high efficiency carbon fibre–sulfur composites for Li–S batteries, *J. Mater. Chem. A*. 1 (2013) 13089–13092. <https://doi.org/10.1039/C3TA13072J>.
- [261] J. Nelson, S. Misra, Y. Yang, A. Jackson, Y. Liu, H. Wang, H. Dai, J.C. Andrews, Y. Cui, M.F. Toney, In Operando X-ray Diffraction and Transmission X-ray Microscopy of Lithium Sulfur Batteries, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 6337–6343. <https://doi.org/10.1021/ja2121926>.
- [262] S. Waluś, C. Barchasz, R. Bouchet, J.-C. Leprêtre, J.-F. Colin, J.-F. Martin, E. Elkaïm, C. Baehtz, F. Alloin, Lithium/Sulfur Batteries Upon Cycling: Structural Modifications and Species Quantification by In Situ and Operando X-Ray Diffraction Spectroscopy, *Advanced Energy Materials*. 5 (2015) 1500165. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500165>.
- [263] A. Paoella, W. Zhu, H. Marceau, C. Kim, Z. Feng, D. Liu, C. Gagnon, J. Trottier, G. Abdelbast, P. Hovington, A. Vijh, G.P. Demopoulos, M. Armand, K. Zaghbi, Transient

- existence of crystalline lithium disulfide Li₂S₂ in a lithium-sulfur battery, *Journal of Power Sources*. 325 (2016) 641–645. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.086>.
- [264] V. Vanpeene, A. King, E. Maire, L. Roué, In situ characterization of Si-based anodes by coupling synchrotron X-ray tomography and diffraction, *Nano Energy*. 56 (2019) 799–812. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.079>.
- [265] V. Vanpeene, J. Villanova, A. King, B. Lestriez, E. Maire, L. Roué, Dynamics of the Morphological Degradation of Si-Based Anodes for Li-Ion Batteries Characterized by In Situ Synchrotron X-Ray Tomography, *Advanced Energy Materials*. 9 (2019) 1803947. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803947>.
- [266] P. Pietsch, M. Hess, W. Ludwig, J. Eller, V. Wood, Combining *operando* synchrotron X-ray tomographic microscopy and scanning X-ray diffraction to study lithium ion batteries, *Scientific Reports*. 6 (2016) 27994. <https://doi.org/10.1038/srep27994>.
- [267] D. P. Finegan, M. Scheel, J. B. Robinson, B. Tjaden, M.D. Michiel, G. Hinds, D.J. L. Brett, P. R. Shearing, Investigating lithium-ion battery materials during overcharge-induced thermal runaway: an operando and multi-scale X-ray CT study, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 18 (2016) 30912–30919. <https://doi.org/10.1039/C6CP04251A>.
- [268] L. Zielke, T. Hutzenlaub, D.R. Wheeler, I. Manke, T. Arlt, N. Paust, R. Zengerle, S. Thiele, A Combination of X-Ray Tomography and Carbon Binder Modeling: Reconstructing the Three Phases of LiCoO₂ Li-Ion Battery Cathodes, *Advanced Energy Materials*. 4 (2014) 1301617. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301617>.
- [269] M. Ebner, F. Geldmacher, F. Marone, M. Stampanoni, V. Wood, X-Ray Tomography of Porous, Transition Metal Oxide Based Lithium Ion Battery Electrodes, *Advanced Energy Materials*. 3 (2013) 845–850. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200932>.
- [270] G. Zhou, L. Li, C. Ma, S. Wang, Y. Shi, N. Koratkar, W. Ren, F. Li, H.-M. Cheng, A graphene foam electrode with high sulfur loading for flexible and high energy Li-S batteries, *Nano Energy*. 11 (2015) 356–365. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2014.11.025>.
- [271] C. Tan, M.D.R. Kok, S.R. Daemi, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, Three-dimensional image based modelling of transport parameters in lithium-sulfur batteries, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 21 (2019) 4145–4154. <https://doi.org/10.1039/c8cp04763d>.
- [272] A. Yermukhambetova, C. Tan, S.R. Daemi, Z. Bakenov, J.A. Darr, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, Exploring 3D microstructural evolution in Li-Sulfur battery electrodes using *in-situ* X-ray tomography, *Scientific Reports*. 6 (2016) 35291. <https://doi.org/10.1038/srep35291>.
- [273] C. Tan, T.M.M. Heenan, R.F. Ziesche, S.R. Daemi, J. Hack, M. Maier, S. Marathe, C. Rau, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, Four-Dimensional Studies of Morphology Evolution in Lithium–Sulfur Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 5090–5100. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01148>.
- [274] G. Tonin, G. Vaughan, R. Bouchet, F. Alloin, M.D. Michiel, L. Boutafa, J.-F. Colin, C. Barchasz, Multiscale characterization of a lithium/sulfur battery by coupling operando X-ray tomography and spatially-resolved diffraction, *Scientific Reports*. 7 (2017) 2755. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-03004-4>.
- [275] S.-H. Yu, X. Huang, K. Schwarz, R. Huang, T.A. Arias, J.D. Brock, H.D. Abruña, Direct visualization of sulfur cathodes: new insights into Li–S batteries via operando X-ray based methods, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 202–210. <https://doi.org/10.1039/C7EE02874A>.
- [276] D.S. Eastwood, P.M. Bayley, H.J. Chang, O.O. Taiwo, J. Vila-Comamala, D.J.L. Brett, C. Rau, P.J. Withers, P.R. Shearing, C.P. Grey, P.D. Lee, Three-dimensional characterization

- of electrodeposited lithium microstructures using synchrotron X-ray phase contrast imaging, *Chem. Commun.* 51 (2014) 266–268. <https://doi.org/10.1039/C4CC03187C>.
- [277] O.O. Taiwo, D.P. Finegan, J.M. Paz-Garcia, D.S. Eastwood, A.J. Bodey, C. Rau, S.A. Hall, D.J.L. Brett, P.D. Lee, P.R. Shearing, Investigating the evolving microstructure of lithium metal electrodes in 3D using X-ray computed tomography, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 22111–22120. <https://doi.org/10.1039/C7CP02872E>.
- [278] W. Biberacher, A. Lerf, J.O. Besenhard, H. Möhwald, T. Butz, A high resolution dilatometer for in situ studies of the electrointercalation of layered materials, *Materials Research Bulletin.* 17 (1982) 1385–1392. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(82\)90223-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(82)90223-9).
- [279] M. Hahn, O. Barbieri, R. Gallay, R. Kötz, A dilatometric study of the voltage limitation of carbonaceous electrodes in aprotic EDLC type electrolytes by charge-induced strain, *Carbon.* 44 (2006) 2523–2533. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.05.002>.
- [280] P.W. Ruch, R. Kötz, A. Wokaun, Electrochemical characterization of single-walled carbon nanotubes for electrochemical double layer capacitors using non-aqueous electrolyte, *Electrochimica Acta.* 54 (2009) 4451–4458. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.03.022>.
- [281] M.M. Hantel, V. Presser, J.K. McDonough, G. Feng, P.T. Cummings, Y. Gogotsi, R. Kotz, In Situ Electrochemical Dilatometry of Onion-Like Carbon and Carbon Black, *Journal of the Electrochemical Society.* 159 (2012). <https://doi.org/10.1149/2.006212jes>.
- [282] C. Koczwarra, S. Rumswinkel, C. Prehal, N. Jäckel, M.S. Elsässer, H. Amenitsch, V. Presser, N. Hüsing, O. Paris, In Situ Measurement of Electrosorption-Induced Deformation Reveals the Importance of Micropores in Hierarchical Carbons, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 23319–23324. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b07058>.
- [283] N. Jäckel, S. Patrick Emge, B. Krüner, B. Roling, V. Presser, Quantitative Information about Electrosorption of Ionic Liquids in Carbon Nanopores from Electrochemical Dilatometry and Quartz Crystal Microbalance Measurements, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 19120–19128. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06915>.
- [284] Y. Wang, C. Malveau, D. Rochefort, Solid-state NMR and electrochemical dilatometry study of charge storage in supercapacitor with redox ionic liquid electrolyte, *Energy Storage Materials.* 20 (2019) 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.023>.
- [285] M.M. Hantel, R. Nesper, A. Wokaun, R. Kötz, In-situ XRD and dilatometry investigation of the formation of pillared graphene via electrochemical activation of partially reduced graphite oxide, *Electrochimica Acta.* 134 (2014) 459–470. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.063>.
- [286] J.O. Besenhard, M. Winter, J. Yang, W. Biberacher, Filming mechanism of lithium-carbon anodes in organic and inorganic electrolytes, *Journal of Power Sources.* 54 (1995) 228–231. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02073-C](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02073-C).
- [287] M. Winter, G. Wrodnigg, J. Besenhard, W. Biberacher, P. Novak, Dilatometric investigations at graphite electrodes in lithium battery electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society.* 147 (2000) 2427–2431.
- [288] M. Hahn, H. Buqa, P.W. Ruch, D. Goers, M.E. Spahr, J. Ufheil, P. Novák, R. Kötz, A Dilatometric Study of Lithium Intercalation into Powder-Type Graphite Electrodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 11 (2008) A151–A154. <https://doi.org/10.1149/1.2940573>.
- [289] D. Sauerteig, S. Ivanov, H. Reinshagen, A. Bund, Reversible and irreversible dilation of lithium-ion battery electrodes investigated by in-situ dilatometry, *Journal of Power Sources.* 342 (2017) 939–946. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.121>.

- [290] M. Bauer, M. Wachtler, H. Stöwe, J.V. Persson, M.A. Danzer, Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells, *Journal of Power Sources*. 317 (2016) 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.078>.
- [291] M. Holzapfel, H. Buqa, L.J. Hardwick, M. Hahn, A. Würsig, W. Scheifele, P. Novák, R. Kötz, C. Veit, F.-M. Petrat, Nano silicon for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*. 52 (2006) 973–978. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.06.034>.
- [292] T. Kim, S. Park, S.M. Oh, Solid-State NMR and Electrochemical Dilatometry Study on Li + Uptake/Extraction Mechanism in SiO Electrode, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A1112–A1117. <https://doi.org/10.1149/1.2790282>.
- [293] A. Tranchot, H. Idrissi, P.X. Thivel, L. Roué, Impact of the slurry pH on the expansion/contraction behavior of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for li-ion batteries, *Journal of the Electrochemical Society*. 163 (2016) undefined-undefined. <https://doi.org/10.1149/2.1071606jes>.
- [294] D.Y.W. Yu, M. Zhao, H.E. Hoster, Suppressing Vertical Displacement of Lithiated Silicon Particles in High Volumetric Capacity Battery Electrodes, *ChemElectroChem*. 2 (2015) 1090–1095. <https://doi.org/10.1002/celec.201500133>.
- [295] S.S. Hwang, C.G. Cho, H. Kim, Polymer microsphere embedded Si/graphite composite anode material for lithium rechargeable battery, *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 3236–3239. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.01.044>.
- [296] Y. Park, N.-S. Choi, S. Park, S.H. Woo, S. Sim, B.Y. Jang, S.M. Oh, S. Park, J. Cho, K.T. Lee, Si-Encapsulating Hollow Carbon Electrodes via Electroless Etching for Lithium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*. 3 (2013) 206–212. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200389>.
- [297] J.L. Gómez-Cámer, C. Bünzli, M.M. Hantel, T. Poux, P. Novák, On the correlation between electrode expansion and cycling stability of graphite/Si electrodes for Li-ion batteries, *Carbon*. 105 (2016) 42–51. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.04.022>.
- [298] H. Pan, J. Zhang, Y. Chen, X. Zhuo, Y. Yang, In-situ dilatometric study of Metal/Si multilayer film electrodes, *Thin Solid Films*. 519 (2010) 778–783. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.09.012>.
- [299] G. Jeong, S.M. Lee, N.S. Choi, Y.-U. Kim, C.K. Lee, Stabilizing dimensional changes in Si-based composite electrodes by controlling the electrode porosity: An in situ electrochemical dilatometric study, *Electrochimica Acta*. 56 (2011) 5095–5101. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.03.071>.
- [300] P.-K. Lee, M.H. Tahmasebi, T. Tan, S. Ran, S.T. Boles, D.Y.W. Yu, Polyimide capping layer on improving electrochemical stability of silicon thin-film for Li-ion batteries, *Materials Today Energy*. 12 (2019) 297–302. <https://doi.org/10.1016/j.mtener.2019.02.002>.
- [301] M. Li, Z. Wang, J. Fu, K. Ma, E. Detsi, In situ electrochemical dilatometry study of capacity fading in nanoporous Ge-based Na-ion battery anodes, *Scripta Materialia*. 164 (2019) 52–56. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.01.030>.
- [302] N. Karimi, A. Varzi, S. Passerini, A comprehensive insight into the volumetric response of graphite electrodes upon sodium co-intercalation in ether-based electrolytes, *Electrochimica Acta*. 304 (2019) 474–486. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.036>.
- [303] M.N. Abdelmalak, MXenes: A New Family of Two-Dimensional Materials and its Application as Electrodes for Li-ion Batteries, 2014. <http://adsabs.harvard.edu/abs/2014PhDT.....39A> (accessed December 6, 2019).

- [304] M. Li, Z. Wang, E. Detsi, In Situ Electrochemical Dilatometry Study of (De)lithiation and Polysulfide Dissolution-Induced Dimensional Changes in Lithium-Sulfur Cathodes during Charging and Discharging, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 050505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab63c1>.
- [305] E. Kuzmina, E. Karaseva, A. Ivanov, D. Kolosnitsyn, S. Mochalov, R.V. Kumar, V. Kolosnitsyn, Mitigating strategy in lithium dendrite formation in a Li-S cell in accelerated cycling tests, *Electrochimica Acta.* 327 (2019) 135007. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135007>.
- [306] B. Rieger, S. Schlueter, S.V. Erhard, J. Schmalz, G. Reinhart, A. Jossen, Multi-scale investigation of thickness changes in a commercial pouch type lithium-ion battery, *Journal of Energy Storage.* 6 (2016) 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.est.2016.01.006>.

Chapitre II : Techniques et procédures expérimentales

1. Appareillage et mode opératoire

1.1. Préparation des électrodes

La préparation des électrodes composites à base de soufre étudiées dans cette thèse a été basée sur les travaux menés par S. Waluś et C. Barchasz [1,2]. Les électrodes sont élaborées par enduction d'une encre sur un collecteur de courant. Cette encre est composée de la matière active, d'un additif conducteur carboné et d'un liant dispersés dans un solvant. Les proportions utilisées de ces trois composants solides sont respectivement 80/10/10 en pourcentage massique. La fraction massique de solide dans l'encre dépend de la nature du liant et du solvant utilisés et est donnée dans les paragraphes suivants.

Pour toutes les formulations d'électrodes étudiées, du soufre (S) micrométrique (-325 msh, 99,5%, Alfa Aesar) est utilisé comme matériau actif. Du noir de carbone (Super P[®] Li, Timcal) est utilisé comme additif carboné. Les travaux présentés dans cette étude comparent, entre autres, les caractéristiques d'électrodes intégrant **trois liants différents**, dont les formules semi-développées sont données en **Figure II.1** :

- Le polyfluorure de vinylidène (**PVdF**) (Solef[®], grade 6020, Solvay) ;
- La carboxyméthylcellulose (**CMC**) (degré de substitution = 0,9, masse molaire = 700 000, Sigma-Aldrich) ;
- Un liant polyélectrolyte (poly(diallyldiméthylammonium bis(trifluorométhane sulfonyl)imide, d'abréviation « **PDDA-TFSI** » ou par souci de simplification « **PDDA** »), synthétisé en laboratoire.

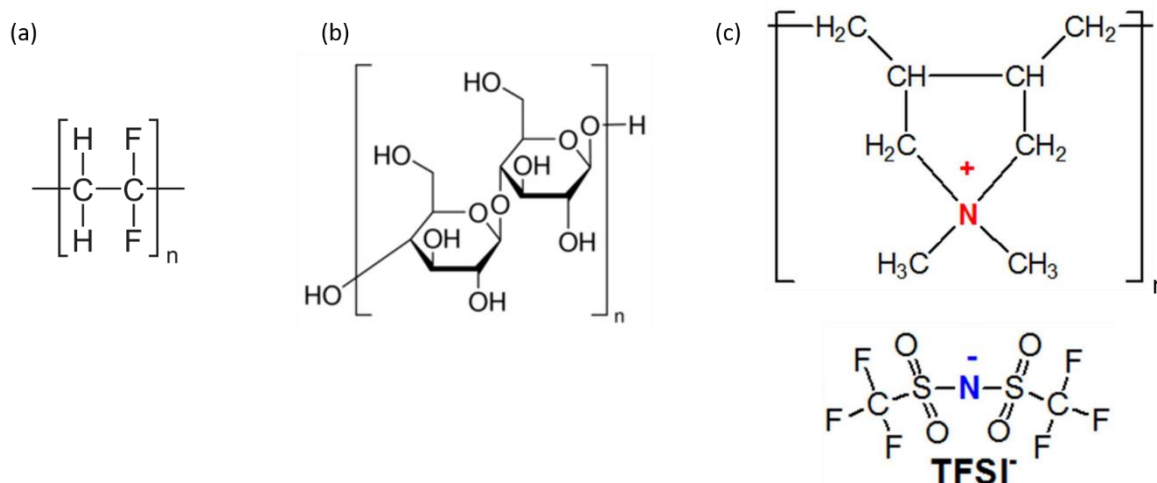


Figure II.1. Structure des liants (a) PVdF, (b) CMC et (c) PDDA-TFSI.

Pour les formulations à base de **liant polyélectrolyte**, la proportion de soufre est dans certains cas réduite de 80 à 70%, et la proportion de CB alors augmentée à 20%. Sa synthèse est réalisée au laboratoire, en se basant sur les travaux de V. Vinci [3]. Le liant PDDA-TFSI est obtenu par l'échange de l'anion Cl⁻ du PDDACl (chlorure de polydiallyldiméthylammonium, aussi abrégé polyDADMAC, masse molaire = 200 000 à 350 000, Sigma-Aldrich) et de l'anion

TFSI⁻ du LiTFSI [4,5]. Pour ce faire, 5 g (0,017 mol) de sel de LiTFSI (99,95%, Sigma-Aldrich) est mélangé à 2,4 g (0,015 mol de monomère) d'une solution de PDDACI (20 %pds dans H₂O, Sigma-Aldrich) et à 150 mL d'eau déionisée. Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 72 heures, au cours desquelles un précipité dense et clair est formé. Ce précipité est centrifugé afin de le séparer de la solution surnageante, puis séché rapidement et mélangé à nouveau à 2 g (0,007 mol) de LiTFSI dans 80 mL d'acétone, sous agitation pendant 12 heures. Cette étape supplémentaire assure un échange anionique complet, confirmé par ¹⁹F NMR dans les travaux de V. Vinci [3]. L'acétone est ensuite évaporée pour concentrer la solution, qui est mélangée une dernière fois à 500 mL d'eau déionisée et laissée quelques heures sous agitation magnétique afin de précipiter le PDDA-TFSI. Le solide obtenu est enfin filtré, séché, pesé, puis stocké en boîte à gants sous atmosphère inerte.

Les matériaux présentés ci-dessus sont donc utilisés pour l'élaboration d'encre. Dans un premier temps, les poudres de soufre et de carbone sont manuellement broyées dans un mortier en agate pendant 15 minutes. Quelques gouttes de cyclohexane sont ajoutées au mélange afin d'obtenir un composite homogène. Le processus est répété 3 fois en laissant le mélange reposer une quinzaine de minutes entre chaque itération afin de permettre au cyclohexane de s'évaporer. Les masses de poudre à utiliser sont calculées à partir des proportions souhaitées dans la formulation finale (classiquement 80/10/10 pour S/CB/liant comme mentionné plus haut). En parallèle, le liant à l'état solide est pesé et mélangé à son solvant pendant plusieurs heures. Pour les liants PVdF et PDDA, le solvant utilisé est de la *n*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), tandis que de l'eau déionisée est utilisée pour le liant CMC, les concentrations de liants dissoutes dans ces solvants étant respectivement de 12 et 3 %pds. Ensuite, la suspension de liant obtenue est versée dans un creuset en nitrure de silicium, avant d'y ajouter le mélange des poudres de S+CB. Le tout est mélangé à l'aide d'un broyeur planétaire, équipé de trois billes de nitrure de silicium, de modèle Fritsch Pulverisette 7 à 500 rpm pendant 1 heure.

L'encre homogène ainsi obtenue est enduite sur le collecteur de courant choisi à l'aide d'une technique de *doctor-blade* (« raclage » en français). Cette méthode, développée dans les années 40, est largement utilisée pour l'enduction de films minces sur de larges surfaces, ainsi que dans les domaines de l'impression et des revêtements [6]. Ici, l'épaisseur du film d'électrode déposé sur le substrat est rigoureusement réglée, ayant été calculé au préalable pour obtenir le grammage en soufre souhaité. Par exemple, pour une encre à base de liant PDDA, une hauteur de racle de 300 μm donne un résidu à sec de 70±5 μm et un grammage de 2±0,5 mg_S cm⁻². L'enduction obtenue est séchée à 60°C dans une étuve sous vide pendant 12 heures minimum.

Des électrodes sous forme de disques y sont enfin découpées et pesées. En fonction de la technique de caractérisation utilisée par la suite, différents diamètres d'électrodes sont utilisés. Le diamètre classique découpé pour une électrode de pile bouton est de 12 mm. Les électrodes sont finalement pesées, répertoriées et stockées en boîte à gants sous argon. La masse du collecteur de courant nu est soustraite à la masse mesurée des électrodes afin de recalculer leur grammage. Le procédé d'enduction est illustré en **Figure II.2**.

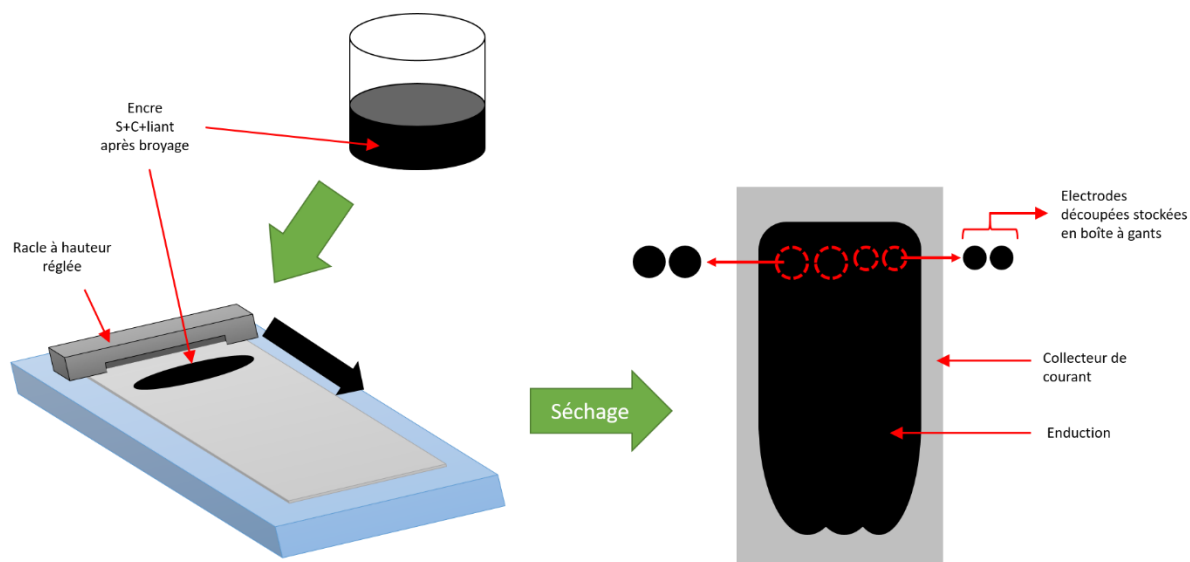


Figure II.2. Schéma du procédé d'enduction et de la découpe d'électrodes.

Deux types de collecteurs de courant ont été utilisés et comparés lors de cette étude :

- une feuille d'aluminium de grade batterie de 20 μm d'épaisseur (MTI) ;
- un papier carbone « non-tissé » de 210 μm d'épaisseur (grade H2315, Freudenberg, ici d'abréviation **CP** ou **NwC**).

Le CP utilisé est composé de fibres de carbones de $\sim 10 \mu\text{m}$ de diamètre, dispersées aléatoirement. Il possède une porosité moyenne de 80%, une masse surfacique de $9,5 \text{ mg cm}^{-2}$, et une surface BET d'environ $0,05 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ [7]. Des images MEB de ce collecteur de courant sont présentées au chapitre I (paragraphe I.3.3.).

Tableau II.1. Récapitulatif des électrodes étudiées.

Dénomination	Grammage S (mg/cm^2)	Liant	Substrat	Résultats présentés
PVdF-Al	$\sim 3-4$	PVdF	Aluminium 2D	Articles 1 & 3
CMC-Al	$\sim 3-4$	CMC	Aluminium 2D	Articles 1 & 3
PVdF-CP	$\sim 4-4,5$	PVdF	Papier carbone 3D	Article 1
CMC-CP	$\sim 4-4,5$	CMC	Papier carbone 3D	Article 1
PDDA	~ 3	PDDA	Aluminium 2D	Articles 2 & 3

Un résumé des formulations d'électrodes retenues est présenté dans le **Tableau II.1**. Les performances électrochimiques de ces formulations ont ainsi été comparées, et leurs propriétés ont été étudiées via diverses techniques de caractérisation *operando* et *in situ* qui sont présentées dans la suite de ce chapitre.

D'autres formulations basées sur la littérature ont été testées au cours de ces travaux de thèse, avec notamment l'utilisation d'un liant de type PAA [8], des tests de maturation des

électrodes de soufre (basés sur des essais de maturation des électrodes de silicium [9]), ou encore des essais de broyage submicrométrique du soufre [1]. Ces essais, bien qu'ayant contribué aux démarches scientifiques de cette étude, n'ont pas donné lieu à des résultats rapportés dans ce manuscrit.

1.2. Montage des cellules étudiées

Les caractérisations électrochimiques effectuées lors de cette étude sont majoritairement réalisées sur des électrodes montées dans des cellules de type bouton (*coin cell*) conventionnelles de modèle CR2032. L'assemblage de ces cellules a été effectué en boîte à gants sous argon comme schématisé sur la **Figure II.3**.

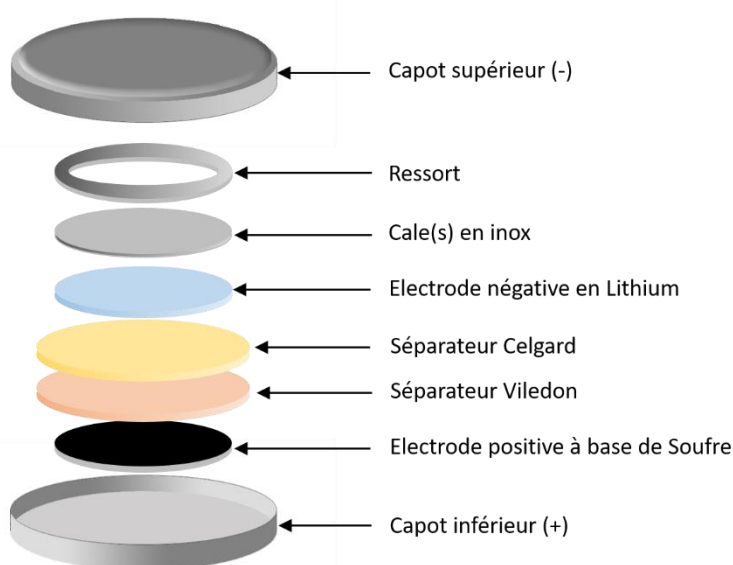


Figure II.3. Schéma de pile bouton.

L'électrode positive à base de soufre, élaborée comme décrit dans la partie précédente, est apposée dans le capot positif de la cellule bouton et une goutte d'électrolyte y est déposée pour assurer une bonne imprégnation de la surface de l'électrode (en particulier lors de l'utilisation de collecteur de courant poreux en carbone). Deux séparateurs y sont ensuite placés : un premier tissu de polyoléfine (Viledon®, Freudenberg) de 240 μm d'épaisseur, imbibé d'environ 100 μL d'électrolyte et faisant office de réservoir principal d'électrolyte, et un deuxième séparateur de 25 μm d'épaisseur en polypropylène (Celgard® 2400), imbibé de 50 μL d'électrolyte. Les deux séparateurs sont découpés en disques de 16 mm de diamètre, de façon à couvrir toute la surface des électrodes et d'empêcher tout contact entre celles-ci. Un disque de 14 mm de diamètre de lithium métallique (environ 0,3 mm d'épaisseur, Alfa Aesar) est ensuite déposé, faisant office de contre-électrode et d'électrode de référence. Des cales en acier inoxydable sont ajoutées côté lithium d'une épaisseur totale de 1,5 mm. Enfin, un ressort en acier inoxydable est ajouté avant le capot négatif, afin de maintenir la pression et le contact des différents composants de la cellule. La pile bouton est scellée avec une force de 1 tonne.

L'électrolyte utilisé dans l'ensemble des essais menés dans cette étude est basé sur les résultats des travaux de Barchasz *et al.* [1]. Sa synthèse est entièrement réalisée en boîte à gants sous argon. Un mélange avec un ratio volumique de 50/50 de tétraéthylène glycol diméthyléther (TEGDME, 99%, Aldrich) et de 1,3-dioxolane (DIOX, anhydre, 99,8%, Aldrich) est préparé, auquel sont ajoutés sous forme solide le LiTFSI (99,95%, Sigma-Aldrich) et le nitrate de lithium (LiNO₃, Aldrich) afin d'obtenir des concentrations respectives de 1 M et 0,1 M. Comme mentionné au chapitre I, cet électrolyte est considéré comme standard dans l'étude des batteries Li/S. Il est stocké en boîte à gants dans un flacon rigoureusement scellé, et est généralement utilisé dans les 3 mois suivant son élaboration.

Certaines des techniques de caractérisation utilisées par la suite requièrent une cellule électrochimique spécifique (diffraction et tomographie RX synchrotron, dilatométrie...). Ces cellules sont détaillées dans les parties suivantes de ce chapitre.

1.3. Conditions de cyclage

Les conditions de cyclage utilisées pour les différents essais menés dans cette étude diffèrent en fonction de la technique de caractérisation couplée à l'électrochimie.

Dans tous les cas, un cyclage galvanostatique est effectué, c'est-à-dire en imposant un courant fixe à la cellule entre deux limites de potentiel. Ces limites sont fixées à 1,5 et 3 V vs. Li⁺/Li.

Le régime, c'est-à-dire la densité de courant imposée à l'électrode lors du cyclage, est calculé à partir de la masse de matière active dans l'électrode testée et en se basant sur la capacité théorique du soufre (1675 mAh g⁻¹). Pour les tests de performances électrochimiques, des régimes allant de C/50 (*soit* une densité de courant de 33,5 mA g⁻¹ de soufre) jusqu'à 1C (1675 mA g⁻¹) sont imposés. Pour les essais d'émission acoustique et de dilatométrie, un régime très lent de C/50 est utilisé afin d'obtenir le plus d'informations possible sur les événements ayant lieu lors du cyclage.

Pour les essais de diffraction et de tomographie RX synchrotron, un régime de C/20 a été choisi, issu d'un compromis entre un régime suffisamment lent pour garantir l'observation des phénomènes voulus et l'optimisation du temps de faisceau accordé par le synchrotron.

Dans les résultats présentés dans cette étude, les capacités sont, sauf mention contraire, exprimées en mAh par gramme de soufre.

2. Emission acoustique

2.1. Définition et historique

Initialement définie par l'American Society for Testing and Materials (ASTM) en 1982 (depuis mise à jour en 2019 [10]), **l'émission acoustique (EA)** est décrite par la norme AFNOR NF A 09-350 en 1984 [11] (mise à jour en 2000, 2009 et 2017 [12]) comme l'ensemble des phénomènes générant des ondes élastiques transitoires par dissipation d'énergie provenant de sources localisées dans un matériau.

Ainsi, la technique de mesure appelée, par abus de langage, « *émission acoustique* », consiste à enregistrer en temps réel (*operando*) l'activité acoustique ultrasonore (de quelques kHz à quelques MHz) émis lorsqu'un défaut se développe dans un matériau, par sollicitation au cours du fonctionnement ou artificielle. Cette technique non-destructive permet donc la détection et la localisation de défauts en évolution au sein d'un matériau.

Comparable à la mesure sismique [13], l'observation de l'émission acoustique est utilisée depuis de nombreux siècles en poterie et en forgerie, notamment pour évaluer la qualité de certains métaux forgés tels le fer ou l'étain [14]. C'est cependant au XX^{ème} siècle que l'on trouve les premiers travaux rapportant l'utilisation de la technique telle qu'employée aujourd'hui. C'est en 1950 que Joseph Kaiser a, au cours de sa thèse, étudié la réponse acoustique de métaux et non-métaux lors de tests de traction [15]. Il a ainsi pu démontrer que si un matériau montre une réponse acoustique initiale sous une certaine contrainte, aucune autre activité acoustique n'est détectée tant qu'une contrainte n'excède la première. Appelé l'effet Kaiser, ce résultat émane du fait que les défauts issus de la première contrainte ne varient ou ne se déplacent pas tant que le précédent stress n'est pas surpassé.

Suite aux travaux de Kaiser, l'émission acoustique a commencé à être fortement utilisée comme méthode de contrôle non destructif, notamment par l'industrie, permettant de perfectionner la technique et de l'appliquer à la surveillance de diverses structures [16]. Au cours des décennies suivantes, l'émission acoustique a, entre autres, été employée pour l'étude de la pression de réacteurs [17], du comportement de dislocations dans des solides cristallins [18], de fissuration de fatigue dans certains métaux destinés à des applications aéronautiques et militaires [19,20]. Elle est aujourd'hui éminemment utilisée dans le contrôle et la maintenance dans l'ingénierie mécanique et le génie civil [21,22].

2.2. Principe de fonctionnement

Comme mentionné plus haut, la technique de caractérisation d'émission acoustique permet d'étudier les phénomènes acoustiques émis par l'évolution d'un défaut dans un matériau. En effet, la déformation irréversible d'un matériau entraîne la propagation de divers types d'ondes pouvant être analysés (ondes longitudinales, transversales ou superposition des deux) [13]. Ces ondes proviennent d'évènements sources d'EA résultant des contraintes auxquelles le matériau est soumis. De nombreux phénomènes sont ainsi répertoriés comme pouvant être émissifs, parmi lesquels :

- Les frottements [23] ;
- La corrosion [24–27] ;
- Les mouvements de dislocations [28,29] ;
- La fissuration [30,31] ou propagation de fissures [32] ;
- Les mouvements des fluides [33–35], etc...

Les différentes études menées au cours des dernières décennies ont permis de relier les différentes sources d'EA à des caractéristiques qui leur sont propres (fréquence de pic, énergie...). Ces caractéristiques peuvent varier en fonction du matériau étudié, influant sur la vitesse de propagation des ondes détectées et donc sur leur énergie et leur fréquence.

De plus, il est également important de distinguer les signaux impulsionnels de courte durée et de forte amplitude, des signaux « continus » ou « pseudo-continus », nombreux signaux de faible amplitude se superposant et s'ajoutant au bruit de fond.

L'étude approfondie des caractéristiques des signaux détectés permet ainsi une identification et différenciation des événements sources de grande précision et a servi à la caractérisation de nombreux types de matériaux, tels que le béton [36–39], les céramiques [40,41], les aciers [42] ou les alliages [43,44]. Certaines réactions et processus chimiques peuvent également être caractérisés par EA [45–47].

Le montage d'émission acoustique ne requérant généralement que l'utilisation d'un capteur au sein du système étudié, il est aisé de la coupler à d'autres techniques afin de permettre l'étude *in situ* ou *operando* de certains phénomènes, comme la corrosion sous contrainte [36,40,48]. Dans le cadre de la caractérisation d'électrodes pour systèmes de stockage d'énergie, l'EA est généralement couplée à un dispositif de cyclage électrochimique [49]. Elle peut cependant être également couplée à une technique de caractérisation supplémentaire, telle que la mesure de force [50] ou la diffraction à rayons X [51].

La précision et la polyvalence de cette technique de caractérisation a permis à ce jour l'étude de divers matériaux d'électrodes pour batteries, tels que présentés au chapitre I.

2.3. Montage expérimental et paramètres d'acquisition

La détection des signaux d'émission acoustique s'opère par le biais d'un ou plusieurs capteurs reliés à un système d'acquisition. Dans le cadre de la caractérisation d'électrodes de batteries, le capteur utilisé est accolé à la cellule électrochimique du côté de l'électrode étudiée (positive ou négative). Un montage présentant l'insertion d'un capteur d'EA dans une cellule de type Swagelok modifiée est présenté dans les travaux de A. Tranchot [52]. Après de nombreux essais, au vu du nombre réduit de signaux détectés, il a été décidé d'utiliser un montage de type **cellule bouton** pour étudier les électrodes positives des batteries Li/S afin d'optimiser le rapprochement entre le capteur d'EA et l'électrode émissive. Le montage adapté est illustré sur la **Figure II.4**.

L'isolation électrique du capteur acoustique est assurée par un disque de Kapton® (film de polyimide). De plus, la surface du capteur est enduite de graisse à vide afin d'assurer un bon contact avec la surface de la cellule électrochimique pour maximiser la propagation des ondes acoustiques. Le système est également isolé au mieux des perturbations extérieures par le biais de mousses anti-bruit.

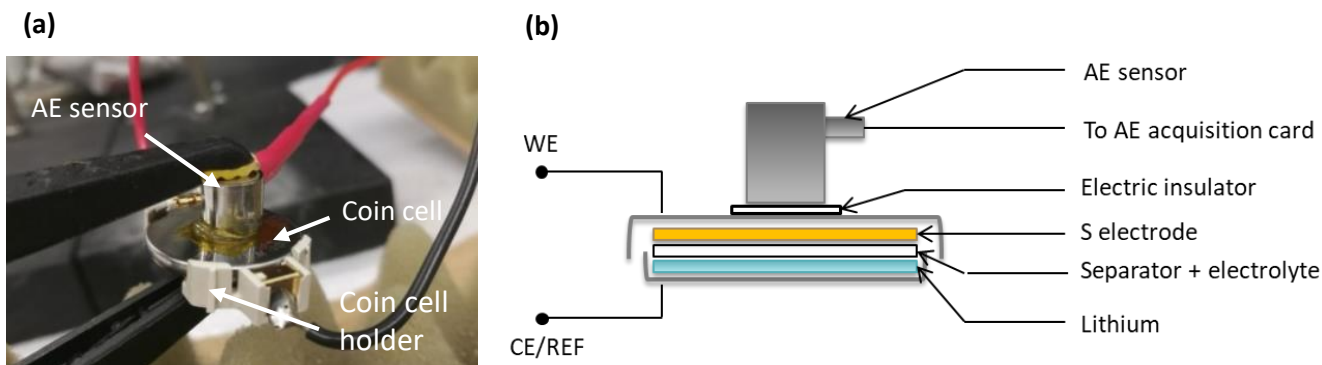


Figure II.4. a) Photo du montage de couplage de mesure d'émission acoustique et cyclage électrochimique sur pile bouton et b) schéma du montage.

Les capteurs les plus largement utilisés en émission acoustique sont des capteurs de type piézoélectrique tels qu'illustrés en **Figure II.5**. Les ondes acoustiques traversant le matériau piézoélectrique contenu dans le capteur sont converties en impulsions électriques dépendant de la fréquence de l'onde perçue. Les différents modèles de capteurs provenant des différents fournisseurs disposent d'une sensibilité variable, favorisant certaines plages de fréquence. Le capteur utilisé dans cette étude est un modèle nano30 de la compagnie Mistras[®], dont la sensibilité s'étend de 125 à 750 kHz [53].

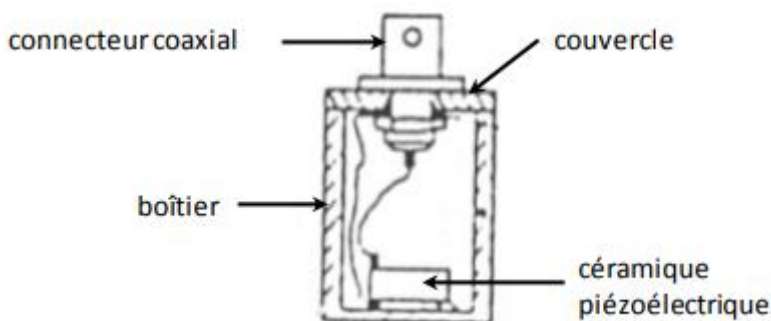


Figure II.5. Schéma d'un capteur piézoélectrique d'émission acoustique. [13]

Le signal électrique passe ensuite par un préamplificateur (dont le gain peut être choisi entre 20, 40 et 60 dB), avant d'être transmis à une carte d'acquisition (de modèle USB-AE Node dans le cadre de cette étude). Les signaux sont ensuite enregistrés via le logiciel AEwin, qui permet également le réglage des différents paramètres d'acquisition. Ces paramètres permettent entre autres une première élimination du bruit et une analyse des données facilitée.

Les principaux paramètres de détection des signaux sont :

- Le seuil d'acquisition (**Threshold**), en dB, valeur correspondant au niveau d'amplitude minimal de détection des événements acoustiques. Dans le cadre de l'étude des électrodes de batteries Li/S, le seuil est fixé à 27 dB.

- Le filtre analogique (**Analog filter**) permettant de définir une bande passante de fréquence, ici fixée de 20 kHz à 1 MHz.
- Les paramètres de forme d'onde que sont : le taux d'échantillonnage (**Sample rate**), le **Pre-trigger**, et le **Hit Length**. Le taux d'échantillonnage correspond au nombre de points enregistrés par seconde d'une forme d'onde enregistrée et est paramétré à 5 MSPS (Mega Samples Per Second). Le pre-trigger correspond à la durée écoulée avant le premier dépassement du seuil dans une forme d'onde. Le Hit Length correspond au nombre de points contenus dans une forme d'onde.
- Les paramètres temporels : le **Peak Definition Time (PDT)**, le **Hit Definition Time (HDT)** et le **Hit Lockout Time (HLT)**. Le PDT correspond au temps maximum entre le début du signal et son pic d'amplitude maximal ; le HDT correspond à la durée d'un signal et le HLT correspond à la durée après l'évènement durant laquelle aucun signal n'est enregistré. Ces paramètres dépendent généralement de la connaissance du type de signal attendu, et sont donc généralement ajustés au fil des mesures. Au cours de cette étude, la configuration PDT/HDT/HLT jugée optimale est de 100/300/500 μ s.

2.4. Analyse des signaux d'émission acoustique

La différenciation, l'identification et l'analyse des signaux d'émission d'acoustique s'effectue ainsi à partir des paramètres caractéristiques des formes d'ondes enregistrées lors des mesures. Comme présenté en **Figure II.6** (réalisée à partir d'une forme d'onde typique détectée lors du fonctionnement d'une électrode positive de batterie Li/S), de nombreuses informations peuvent être extraites d'une forme d'onde, parmi lesquelles :

- **L'amplitude crête**, *i.e.* la tension maximale atteinte par l'un des coups du signal, exprimée en volts ou décibels.
- **Le nombre de coups**, correspondant au nombre de dépassements du seuil. Il en découle **la fréquence moyenne** correspondant à l'inverse du temps écoulé entre deux coups.
- **Le nombre de coups au pic**, soit le nombre de coups entre le premier dépassement du seuil et le coup à l'amplitude maximale, et **le temps de montée** correspondant à la durée en μ s entre ces deux coups.
- **La durée (D)**, soit le temps écoulé entre le premier et le dernier dépassement de seuil.
- **L'énergie** de la salve, correspondant à l'aire sous la courbe de la valeur absolue de la forme d'onde pour la durée D.

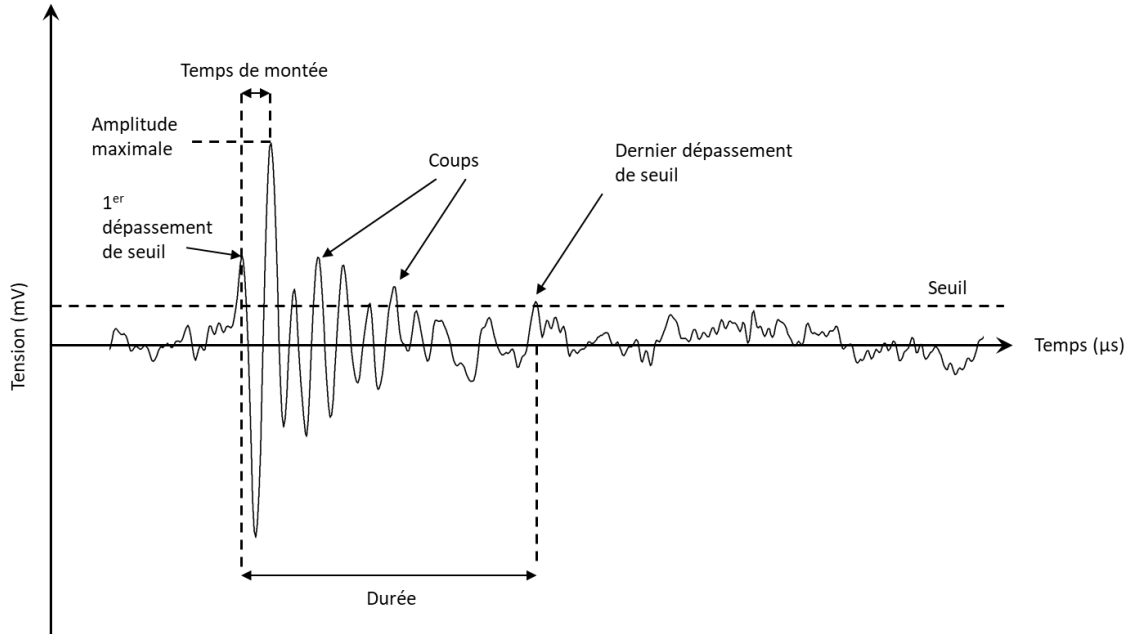


Figure II.6. Schéma détaillant les paramètres d'une forme d'onde d'EA.

Le grand nombre de paramètres pouvant être extraits d'un simple forme d'onde permet ainsi une discrimination précise des signaux mesurés afin de les relier aux différents événements sources. Chaque système et chaque matériau étudié renvoie potentiellement une réponse acoustique caractéristique. Cette réponse peut également être impactée par les conditions expérimentales (chemin parcouru par l'onde depuis la source jusqu'au capteur...).

De nombreuses méthodes d'analyse des signaux mesurés par émission acoustique existent. La plus conventionnelle se concentre sur l'observation d'un ou deux paramètres [54]. Il s'agit par exemple de suivre l'évolution de certains paramètres (amplitude, fréquence, énergie...) ou du nombre de coups (cumulés ou non) en fonction du temps. Deux paramètres peuvent également être exprimés l'un en fonction de l'autre pour exprimer une corrélation entre eux. Cette analyse, et plus particulièrement l'analyse temporelle, est celle qui a été privilégiée dans cette étude. En effet, le nombre d'événements acoustiques détectés lors des mesures sur différentes électrodes de batteries Li/S s'est révélé 10 à 100 fois inférieur au nombre d'événements mesurés respectivement sur les électrodes à base de silicium [55] et nickel-métal hydrure [56], et présentant majoritairement des caractéristiques similaires.

L'analyse du spectre en fréquence d'un signal acoustique via la transformée de Fourier de sa forme d'onde permet également d'extraire des informations dissimulées [57]. Cette méthode, appelée analyse fréquentielle, permet de déterminer si une onde possède plusieurs fréquences de pics, secondaires (issues de réverbération) ou est composée de plusieurs ondes superposées. Cette analyse a également été effectuée dans cette étude.

Lorsque le nombre de signaux détectés, et donc la quantité de données à traiter, est conséquente, il est parfois ardu de différencier plusieurs sources acoustiques parmi un nuage d'événements. Plusieurs méthodes d'analyse, qui n'ont pas pu être employées lors de cette étude, permettent cependant de révéler les différentes populations d'événements cachées. Il est ainsi possible de classifier les données à partir de plusieurs paramètres ou de leurs valeurs moyennes [58]. Cette approche, appelée analyse multivariable, permet par exemple

d'effectuer une analyse en composante principale (PCA) [59,60], reposant sur la création de nouvelles variables mathématiques en combinant plusieurs paramètres classiques, faisant ressortir de nouvelles populations d'évènements [55].

L'analyse des données d'EA a été effectuée d'une part sur le logiciel Noesis [61], d'autre part en extrayant les données brutes du logiciel d'acquisition AEwin puis en les traitant sous Origin.

3. Tomographie aux rayons X

3.1. Historique et principe

Les rayons X (RX) ont été découverts par le physicien allemand Wilhelm Conrad Roentgen [62] qui réalisa en 1895 la première radiographie de l'Histoire, celle de la main de sa femme Anna. Cette découverte majeure pour les sciences modernes lui valut le prix Nobel de Physique en 1901 et l'appellation « *Roetgenologie* » fut la première employée pour désigner la radiographie au cours du XXème siècle [63].

Leur utilisation est multiple et donna naissance à de nombreuses techniques de caractérisation et d'imagerie. La **tomographie aux rayons X**, avant d'être étendue à la science des matériaux, fut tout d'abord principalement employée pour l'imagerie médicale dans les années 1970 [64–66]. Le prix Nobel de Médecine de 1979 fut décerné à Allan MacLeod Cormack et Godfrey Newbold Hounsfield pour l'invention de la tomographie axiale calculée par ordinateur (TACO), ou **X-ray computerized tomography (XRCT)** [67]. La puissance de cette technique de caractérisation non-destructive permet d'obtenir de grandes quantités d'informations sur les matériaux composant un système complexe. Elle est aujourd'hui répandue dans de nombreux domaines, tels que la médecine et la biologie [68–70], mais aussi l'archéologie [71], les géosciences [72], ou encore l'industrie alimentaire [73] ou le bâtiment [74].

D'après la loi de Beer-Lambert, lorsqu'un faisceau de rayons X traverse un échantillon composé de matériaux de différentes épaisseurs et différents coefficients d'absorption, son intensité est atténuée en conséquence [75]. La tomographie RX désigne la technique d'imagerie consistant à faire passer un faisceau de rayons X à travers un objet placé sur une platine de rotation, chaque position angulaire donnant une image 2D projetée de l'atténuation des RX par l'échantillon. Ces images 2D, appelées « *radiographies* » ou « *projections* », sont ensuite transformées en images 3D représentant la distribution spatiale du coefficient d'atténuation du matériau dans son volume via une étape de « *reconstruction* » [75]. Une représentation schématique d'un montage expérimental de tomographie RX est présenté en **Figure II.7**.

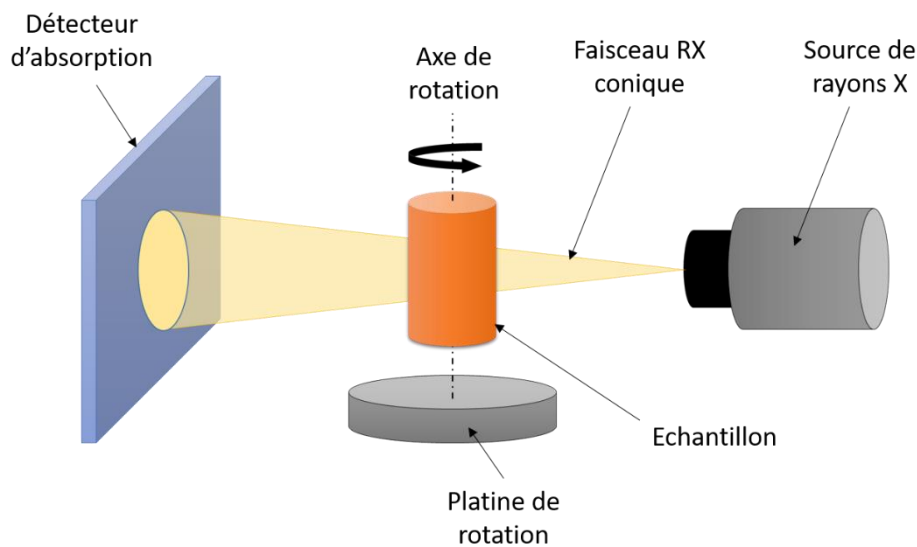


Figure II.7. Représentation schématique d'un montage expérimental de tomographie RX.

Les images 3D obtenus par tomographie RX sont composées d'unités appelées voxels (*i.e.* l'extension d'un pixel en trois dimensions), tandis qu'une coupe 2D est appelée « *slice* ». De nombreux paramètres expérimentaux ont un impact sur la qualité des images et de l'information obtenues par tomographie RX. Ainsi, la résolution (Δx) de l'image 3D obtenue, pouvant être approximée à partir de la taille de voxel v_s ($\Delta x \sim 2 * v_s$), dépend notamment du grandissement de l'image, de la taille du détecteur ainsi que du nombre de pixels qui le composent. Lors de l'utilisation d'un faisceau de rayons X conique, le grandissement de l'image est directement lié à la taille de l'échantillon et à sa distance à la source de RX. Ainsi, l'une des limitations de la tomographie de laboratoire à faisceau conique réside dans l'obligation d'utiliser des échantillons de la plus petite taille possible et de les rapprocher le plus près possible de la source afin d'obtenir une résolution optimale.

L'atténuation d'un matériau étant proportionnelle au numéro atomique à la puissance quatre de l'élément le composant et à la longueur d'onde du faisceau au cube, il est également nécessaire de régler l'énergie du faisceau en fonction des matériaux étudiés. De plus, dans le cadre de l'étude *in situ* de matériaux d'électrodes pour batteries, l'intensité du faisceau est dans un premier temps atténuée par son passage à travers la cellule électrochimique utilisée. La valeur minimale d'énergie de faisceau à utiliser peut ainsi être calculée au préalable [76]. Néanmoins, la valeur d'énergie réglée ne doit pas être trop haute afin de garantir un contraste suffisant entre les différents éléments.

Enfin, le temps d'acquisition total d'un échantillon est proportionnel au nombre de projections et au temps d'exposition de chaque projection. Dans le cadre de l'étude *in situ* de systèmes complexes, en particulier du système Li/S souffrant d'une importante auto-décharge, un temps d'acquisition minimisé est requis. Il est à noter qu'un temps d'acquisition trop court peut également faire apparaître des défauts, ou artefacts sur les images reconstruites. Le temps d'exposition de chaque projection dépend quant à lui de la brillance de la source, c'est-à-dire du flux de photon envoyé sur l'échantillon. Cette brillance est limitée dans le cas d'une source de laboratoire.

3.2. La tomographie synchrotron

Les limitations de la tomographie RX de laboratoire évoquées précédemment (résolution limitée, brillance et forme conique du faisceau...) impactent fortement la qualité de l'information obtenue. L'utilisation d'une source synchrotron présente ainsi un intérêt majeur pour l'étude de phénomènes submicrométriques et dynamiques tels qu'ayant lieu dans les batteries Li/S au cours de leur fonctionnement.

Comme schématisé sur la **Figure II.8** [77], les radiations RX synchrotron utilisées sur les différentes « lignes de lumières » (*beamlines*) sont produites via l'accélération de particules, ici des électrons, se déplaçant dans un champ magnétique le long d'une structure circulaire (anneau de stockage). Après avoir été générés dans le système d'injection puis fortement accélérés dans l'anneau d'accélération, ils sont injectés et accélérés de façon régulière dans l'anneau de stockage. A chaque accélération, les électrons produisent des rayons X de façon radiale à leur trajectoire. Ces RX sont ensuite utilisés dans les différentes lignes de lumières installées autour de l'anneau [78].

Ainsi, le rayonnement RX produit par une source synchrotron présente de nombreux avantages par rapport aux sources RX de laboratoire. En effet, le faisceau de rayons X ainsi obtenu est parallèle (permettant de diviser par deux le nombre de projections nécessaires), très cohérent et possède une brillance très élevée. Ces améliorations permettent ainsi d'acquérir des images de très haute résolution (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres) avec un temps d'acquisition réduit (quelques minutes seulement).

Les avancées technologiques des sources synchrotrons ont également permis le développement de la tomographie RX par contraste de phase. Ce concept repose sur le déphasage produit sur les ondes électromagnétiques des RX par les interfaces et hétérogénéités au sein du matériau imagé. En optimisant la distance entre l'échantillon et le détecteur, il est possible de maximiser les interférences formées par ce déphasage afin d'augmenter le contraste de l'image [79–81]. En comparaison avec la tomographie par atténuation, la tomographie par contraste de phase permet ainsi une plus grande différenciation des éléments imagés.

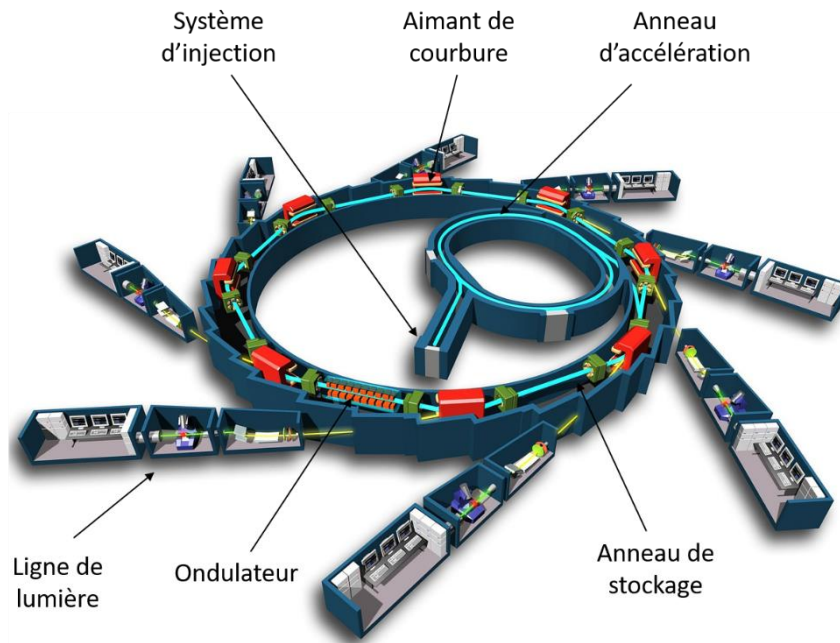


Figure II.8. Schéma d'un synchrotron de troisième génération (SOLEIL). [77]

Au cours des travaux présentés dans cette thèse, deux sources synchrotron ont été utilisées : la ligne ID11 de l'ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) [82] et la ligne Psiché de SOLEIL [83]. Ces lignes présentent des propriétés différentes présentées dans le **Tableau II.2.**

Tableau II.2. Comparatif des sources RX synchrotron utilisées.

Source RX	SOLEIL Psiché [83]	ESRF ID11 [82]
Energie (keV)	15-100	18-140
Résolution en énergie ($\Delta E/E$)	$\pm 10^{-2}$	-
Résolution spatiale (μm)	0,2-100	0,1-100
Résolution temporelle (s)	0,5	0,001
Brillance	$\sim 10^{19}$	$\sim 10^{19}$

3.3. Montage et conditions expérimentales

3.3.1. Cellule expérimentale

Une cellule électrochimique spéciale inspirée des travaux de V. Vanpeene a été utilisée dans le cadre des mesures de tomographie RX effectuées aux synchrotron ESRF et SOLEIL [84]. Cette cellule, illustrée en **Figure II.9**, consiste en une version miniaturisée d'une cellule de type Swagelok à deux électrodes. Afin de minimiser l'atténuation des rayons X par l'enveloppe de la cellule, celle-ci est conçue en Teflon perfluoroalkoxy (PFA) et ses dimensions sont également modifiées, avec un diamètre de ~ 8 mm parfois réduit jusqu'à ~ 5 mm. La taille de l'électrode de travail utilisée est ainsi elle aussi réduite à un diamètre de 2,5 mm.

A l'instar des autres cellules électrochimiques présentées dans cette étude, les cellules pour tomographie RX sont montées intégralement en boîte à gant sous argon. Bien que leurs dimensions diffèrent, les mêmes composants que ceux décrits au paragraphe II.1.2 dans le cadre des cellules de type bouton sont utilisés ici. Un plot en aluminium supplémentaire est ajouté au collecteur de courant côté électrode de soufre afin d'augmenter la distance avec le piston en acier inoxydable, ce dernier pouvant induire un contraste important sur les images de tomographie par rapport à l'électrode de soufre et générer des pics de diffraction intenses pouvant gêner le reste des mesures.

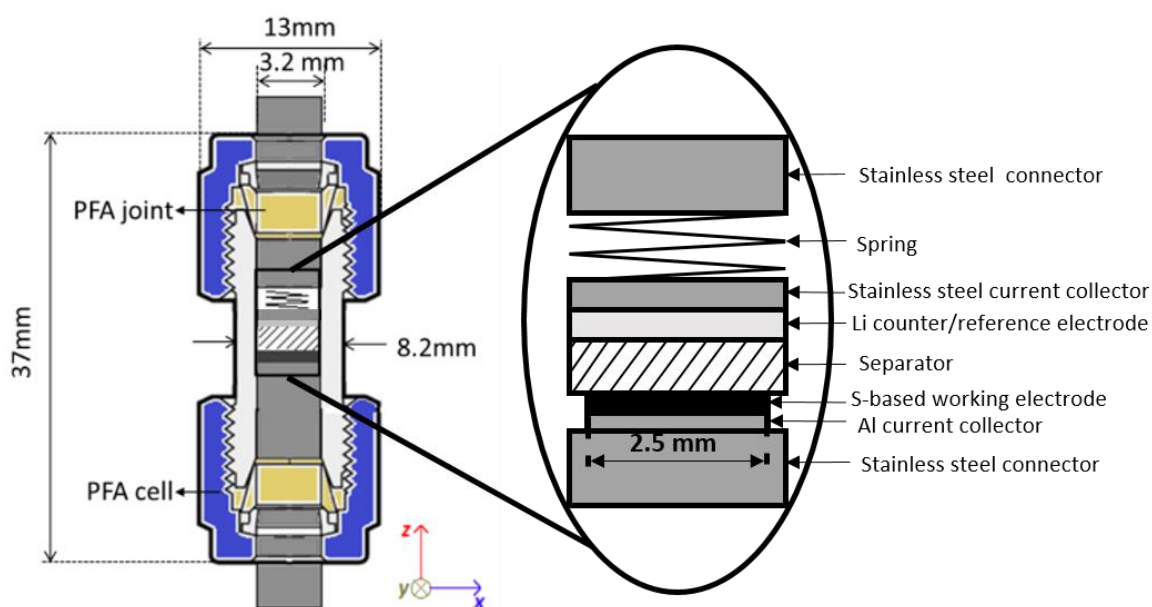


Figure II.9. Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les mesures de XRCT synchrotron *in situ*.

3.3.2. Conditions et paramètres expérimentaux de la tomographie RX

Les mesures de tomographie RX *in situ* sont réalisées en fixant verticalement la cellule en PFA sur une tige, elle-même fixée à la platine de rotation (*cf.* **Figure II.10**). La connexion de la cellule au potentiostat est assurée par des fils soudés à chaque extrémité de la batterie, maintenus de façon à ne pas gêner le faisceau de RX et à rester en place lors des rotations de la batterie pendant les mesures.

Le potentiostat utilisé, un OrigaFlex OGF500 (Origalys, France) lors des mesures à SOLEIL et un SP-300 (Bio-Logic, France) lors des mesures à l'ESRF, est placé à l'intérieur de la chambre de mesure (*hutch*) fermée lors de l'utilisation des RX, et connecté par Ethernet à un ordinateur situé à l'extérieur.

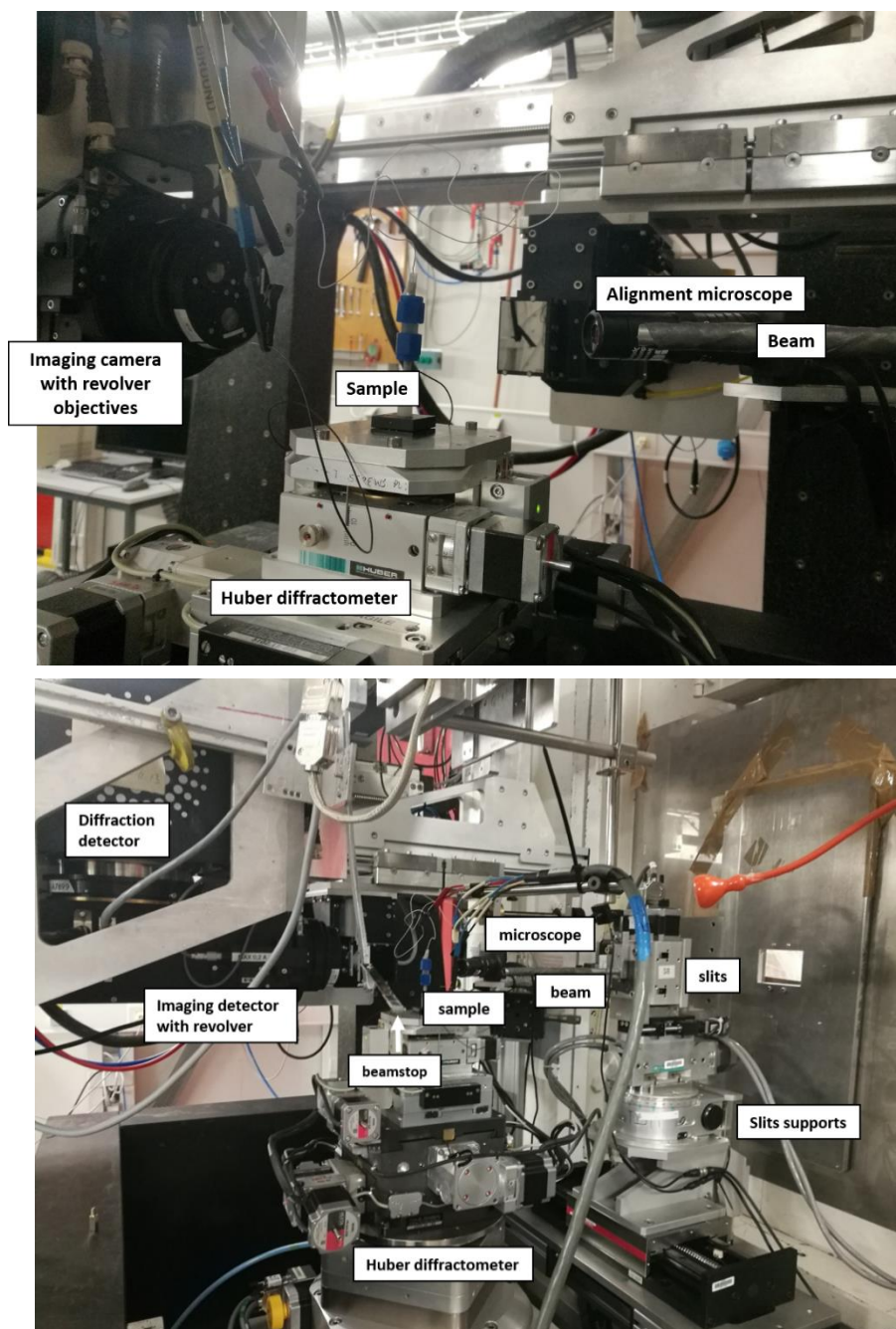


Figure II.10. Photos du montage expérimental de tomographie RX sur la ligne ID11 de l'ESRF.

Pendant les mesures *in situ*, les cellules ont été cyclées entre 1,5 et 3 V à un régime de C/20 calculé à partir de la capacité théorique du soufre et de la masse de matière active dans les électrodes utilisées. Cette valeur a été choisie de manière à utiliser un régime suffisamment lent pour favoriser l'observation des phénomènes souhaités à l'électrode positive tout en optimisant le temps de faisceau accordé. Les acquisitions RX ont été effectuées à des intervalles de temps réguliers, à savoir toutes les 30 minutes, durant le cyclage. Pendant les acquisitions, les cellules sont maintenues en circuit ouvert, pendant lequel la tension aux bornes de la cellule est mesurée afin de vérifier son auto-décharge ou une éventuelle déconnexion pendant les acquisitions.

Des paramètres différents, bien que proches, ont été employés lors de ces différentes expériences et sont répertoriés dans le **Tableau II.3**.

Tableau II.3. Comparaison des paramètres d'acquisition de tomographie RX utilisés.

Source RX	SOLEIL Psiché	ESRF ID11
Temps d'acquisition	~2 mins	~15 mins
Energie du faisceau (et longueur d'onde)	25 keV ($\lambda = 0,0496$ nm)	38 keV ($\lambda = 0,0326$ nm)
Taille de voxel	0,65 μm	0,7 μm

Les reconstructions des volumes 3D de tomographie sont effectuées sur place au fil des acquisitions via le logiciel PyHST2 [85] en utilisant l'algorithme Paganin [80] avec un ratio delta sur beta de ~25 à Psiché et de ~100 à ID11. Cet algorithme permet d'approximer la reconstruction de phase à partir de la distance échantillon-détecteur.

Dans le cas des mesures effectuées à Psiché, des volumes de $1331 \times 1331 \times 390 \mu\text{m}^3$ en 32-bits avec une taille de voxel de 0,65 μm (*i.e.* une résolution spatiale d'environ 1,3 μm). Ces dimensions sont calibrées pour couvrir l'intégralité de la partie active de la cellule, depuis le collecteur en aluminium côté électrode positive jusqu'à celui en acier côté lithium. Afin d'alléger les fichiers et le traitement des images, ces volumes sont ensuite redimensionnés pour se concentrer sur l'électrode positive, correspondant à un volume analysé de $1331 \times 1331 \times 65 \mu\text{m}^3$.

Pour les mesures effectuées à ID11, des volumes de $1433 \times 1433 \times 490 \mu\text{m}^3$ en 32-bits ont été reconstruits, avec une taille de voxel de 0,7 μm (*i.e.* une résolution spatiale d'environ 1,4 μm). Ici aussi, les dimensions des volumes ont été concentrées sur l'électrode positive, correspondant à un volume analysé de $1433 \times 1433 \times 70 \mu\text{m}^3$.

Des artefacts sont parfois susceptibles d'apparaître sur les tomogrammes. Parmi les plus fréquents se trouvent les anneaux, provenant de pixels morts sur le détecteur et se manifestant sur les images sous la forme de cercles ou arcs de cercles centrés sur l'axe de rotation de l'échantillon. En conséquence, les sinogrammes sont prétraités au cours de la reconstruction afin de faire disparaître ces artefacts. Les paramètres des algorithmes de retrait des artefacts sont cependant calibrés de sorte à ne pas supprimer des informations importantes des images au cours du traitement.

3.3.3. Couplage à la diffraction aux rayons X

La **diffraction aux rayons X (DRX)** est une technique d'analyse utilisée pour la caractérisation de matériaux cristallins. Lorsqu'un faisceau de rayons X rencontre un cristal, il est diffracté, dans des directions spécifiques propres aux propriétés structurales de l'échantillon étudié (orientation et dimensions de sa maille élémentaire...) [86]. Ainsi, à partir des angles de diffraction mesurés, il est possible de remonter à ces propriétés structurales et donc de différencier plusieurs phases cristallines distinctes d'un même matériau, autrement indiscernables.

Ainsi, lorsqu'il est possible, le couplage de cette technique avec la tomographie RX présente un intérêt majeur dans l'identification des phénomènes de changement de phase ayant lieu au cours de la décharge et de la charge d'une électrode à base de soufre (de α -S₈ à β -S₈, en passant par Li₂S). Certains des travaux de DRX *operando* et *in situ* sur système Li/S sont présentés au chapitre I.

Les lignes Psiché et ID11 permettent toutes deux de coupler DRX et XRCT. La **Figure II.11** illustre le couplage de DRX et XRCT utilisé sur ID11. Lors de chaque étape de mesure, le détecteur et le scintillateur utilisés pour l'acquisition des images de tomographie sont écartés afin de laisser place au détecteur DRX (placé à 1 m de l'échantillon à Psiché, et à 25 cm à ID11). Le faisceau, quasi-monochromatique lors des acquisitions de XRCT, est également modifié en faisceau polychromatique au spectre présentant un profil gaussien avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 50 μ m.

Dans le cas des mesures effectuées à Psiché, l'intégralité de la hauteur active de la cellule a été illuminée et balayée, d'un collecteur de courant à l'autre. Dans le cas des mesures effectuées à ID11, 20 balayages successifs de DRX ont été effectués tous les 20 μ m le long de l'axe vertical de la cellule, permettant ainsi d'obtenir des spectres 2D de diffractions indépendants de chaque composant de la cellule et une représentation spatiale des données DRX obtenues.

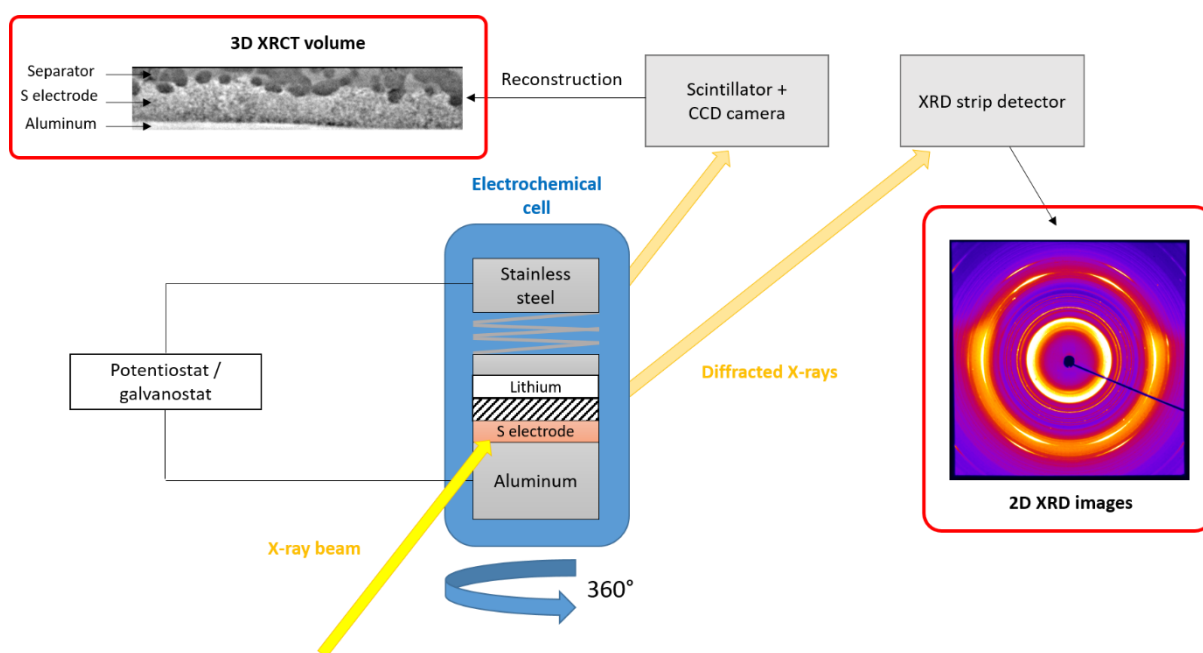


Figure II.11. Schéma du montage de couplage de DRX et XRCT *in situ* (ESRF ID11).

3.4. Traitement des données

3.4.1. Traitement des données de DRX

Des spectres de diffraction 2D sont ainsi obtenus pour chaque position scannée sur l'axe verticale de la cellule électrochimique, à chaque étape d'acquisition. Sur ces clichés,

chaque anneau correspond à un plan (hkl) remplissant les conditions de Bragg. Les RX sont diffractés sous la forme d'un cône, dont la projection sur le détecteur forme un cercle de diffraction. Chaque anneau de réflexion de Bragg visible sur ces clichés correspond ainsi à un plan de diffraction d'une des espèces cristallines présentes dans la zone balayée.

Certaines informations peuvent être extraites de ces images, telles que la présence de certains plans réticulaires du collecteur de courant en aluminium utilisé du côté de l'électrode positive. Ces plans, caractérisés par des anneaux intenses, sont marqués par des pointillés noirs sur la **Figure II.12**. Il est à noter que ces anneaux présentent des motifs d'intensité se répétant à intervalles réguliers, pouvant traduire une texturation du matériau [87], habituelle pour un feuillet d'aluminium fabriqué par laminage à froid. Entre ces anneaux de l'aluminium se trouve la zone d'intérêt relative à la diffraction de l'électrode à base de soufre à son état initial

Sur certains anneaux correspondant à des plans du α -S₈ (dans la « zone d'intérêt » marquée en vert sur la **Figure II.12**), des taches d'intensités variables sont visibles. Ces taches correspondent à une plus forte concentration locale de matière diffractant les RX selon un angle particulier, pouvant ainsi correspondre à des agrégats de particules. Au cours du temps, il est parfois possible de voir ces taches se « déplacer » le long des anneaux correspondant, traduisant le déplacement physique des particules au cours du cyclage. De même, lors de la redéposition du β -S₈ en fin de charge, il peut s'avérer que les particules ne soient pas présentes en quantité suffisante pour obtenir une représentation complète de toutes les orientations des cristallites. Cela se traduit par des anneaux discontinus et parsemés de taches disparates [88].

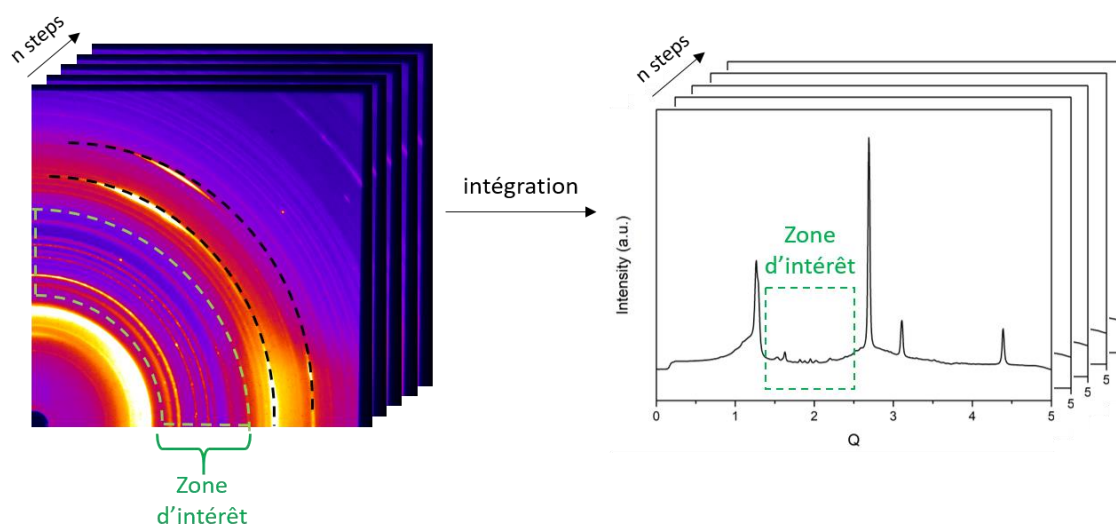


Figure II.12. Intégration des images de DRX 2D en spectre 1D pour chaque position selon l'axe vertical et pour chaque étape d'acquisition.

Ces anneaux sont ensuite convertis en spectres 1D (ou diffractogrammes) par intégration azimutale, comme illustré sur la **Figure II.12**. Ces spectres, initialement exprimés en fonction du vecteur d'onde Q (exprimé en Angström Å), sont convertis en distance inter-réticulaire notée d-spacing à partir de la relation de Bragg [89] :

$$d_{spacing} = \frac{2\pi}{Q}$$

Le d-spacing peut de la même manière s'exprimer en fonction de l'angle de diffraction θ , où λ représente la longueur d'onde du faisceau de RX utilisé :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Ces spectres sont ensuite recentrés sur une zone d'intérêt (entre $d = 3$ et 4 \AA), zone contenant la majorité des pics attribués aux espèces à base de soufre interagissant au cours du cyclage.

Le spectre de la cellule électrochimique a également été mesuré « à vide » (cf. **Figure II.13**). Ce spectre permet d'identifier la ligne de base à retirer des spectres mesurés *in situ* afin de mieux extraire et quantifier les pics correspondants aux espèces cristallines présentes dans les électrodes étudiées.

Ces pics d'intérêt sont ensuite identifiés via diverses fiches JCPDS ainsi que par comparaison avec les travaux effectués par DRX sur le système Li/S dans la littérature (cf. Chapitre I). L'intégralité du traitement des données de DRX a été effectué sous Origin.

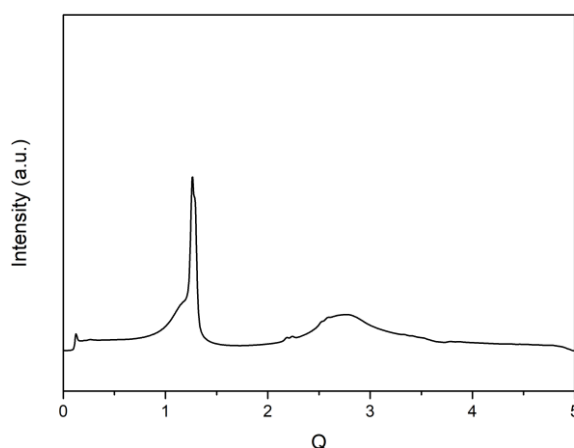


Figure II.13. Spectre DRX de la cellule électrochimique « à vide ».

3.4.2. Traitement des images de tomographie RX

Le traitement des images de tomographie RX est effectué sur le logiciel Fiji (ImageJ) [90]. Ce logiciel incorpore de nombreux « *plugins* » développés spécifiquement pour le traitement d'images de tomographie et permet l'écriture de macros facilitant le traitement de grandes quantités d'images et de données.

Une première étape de prétraitement des images est tout d'abord réalisée. Elle consiste à redimensionner les volumes afin d'assurer l'observation du même volume lors des différentes études *in situ*, pouvant avoir subi des déplacements lors des expériences. De même, les volumes peuvent être redimensionnés à une zone d'intérêt particulière. Ces volumes sont également convertis en 8-bits afin d'alléger les fichiers et réduire les temps de calculs lors des traitements des images. Dans l'éventualité d'une variation des niveaux de gris entre les images d'une même expérience entre le 1^{er} et le n^{ème} scan (due aux conditions

expérimentales ou à des modifications internes de l'échantillon), les histogrammes de ces images sont alignés et normalisés individuellement.

La seconde étape du traitement des images consiste à effectuer une segmentation des différents composants étudiés. En effet, chacun des éléments présents dans les cellules électrochimiques possède une densité propre et donc un coefficient d'atténuation spécifique, se traduisant sur les images par un niveau de gris différent, accentué par le contraste de phase. Le processus de segmentation consiste à identifier successivement ces différentes phases en filtrant les niveaux de gris de l'image à l'aide de seuils. Un exemple d'identification des phases visibles sur la coupe suivant le plan (x,y) d'une cellule Li/S scannée à ID11 est présenté en **Figure II.14**. L'histogramme et les seuils correspondants de la segmentation est associé à chaque section d'image sur laquelle la phase identifiée est représentée en rouge.

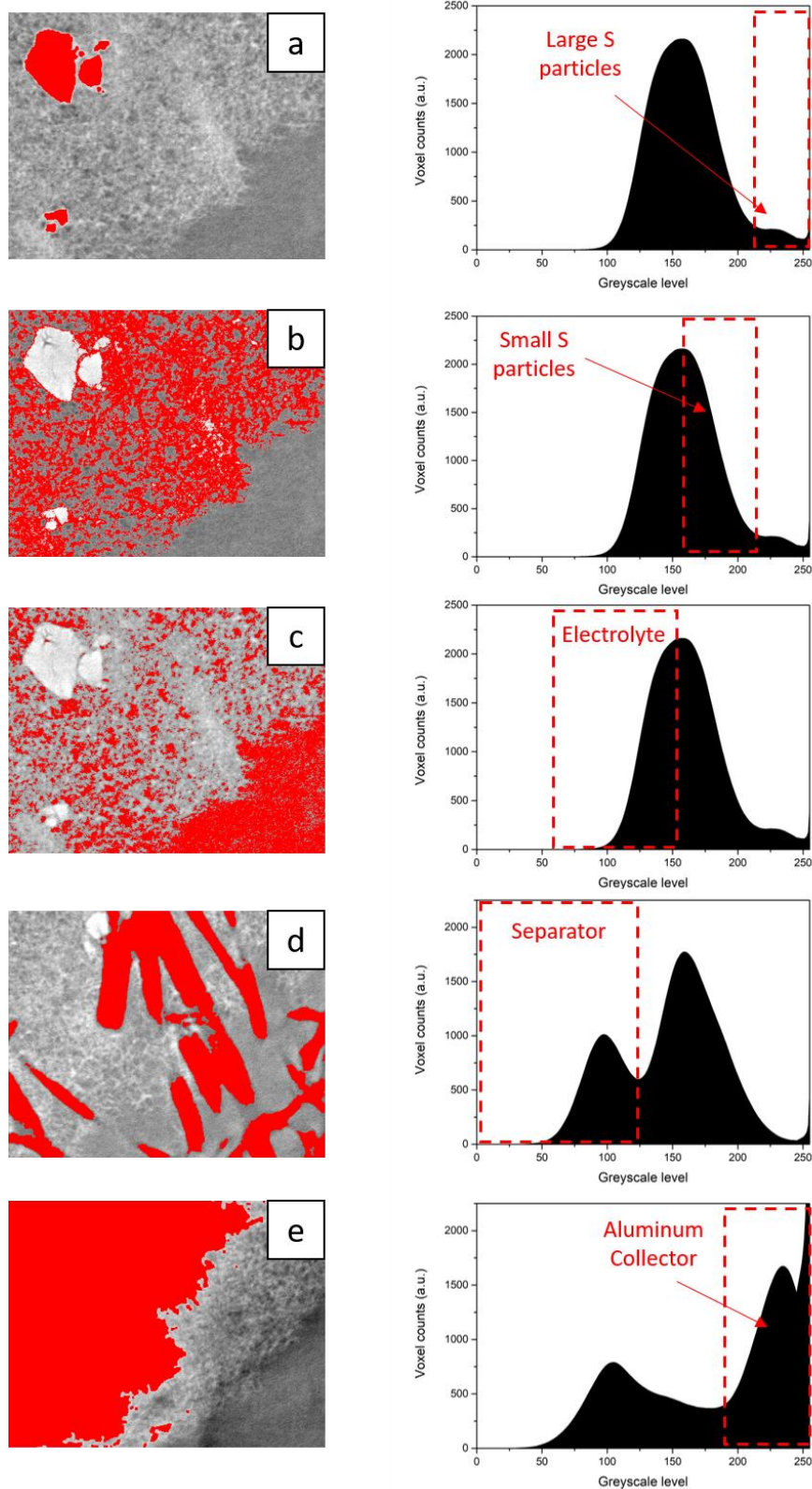


Figure II.14. Illustration de la segmentation des différentes phases observables dans une électrode à base de soufre au cours de la décharge (imagé sur ID11, ESRF).

Cinq phases sont généralement identifiables sur les images des électrodes positives à base de soufre : (a) les plus grosses particules de soufre, (b) une phase riche en soufre contenant les particules de soufre de diamètre inférieur difficiles à distinguer du liant et du

noir de carbone, (c) une phase poreuse de liant et noir de carbone remplie d'électrolyte, (d) les fibres du séparateur Viledon, et (e) le collecteur de courant en aluminium.

Ces différentes phases sont identifiées séparément sur chacun des volumes acquis sur chaque électrode. Étant donné que certaines phases présentent des niveaux de gris proches (le collecteur en aluminium (e) et les grosses particules de soufre (a), ou le séparateur (d) et la phase électrolyte (c)), il est souvent nécessaire d'avoir recours à des opérations booléennes d'érosion/dilatation, ou une méthode appelée « labelling » (classification des objets interconnectés) afin de déconnecter les différentes phases au sein du volume étudié.

Une fois les phases identifiées et segmentées, il est possible d'effectuer des analyses quantitatives sur les images binaires ainsi obtenues. Il est ainsi possible d'extraire des informations telles que la fraction volumique de chaque phase segmentée, permettant ainsi de suivre l'évolution d'une phase en fonction du temps (par exemple l'évolution du volume des larges particules de soufre au cours de leur dissolution). À partir des segmentations des particules de soufre, il est également possible de représenter la distribution de taille des particules dans l'électrode et de suivre son évolution au cours du temps. La variation d'épaisseur de l'électrode peut aussi être étudiée à partir du déplacement de la position de fibres du séparateur vis-à-vis du collecteur de courant selon l'axe vertical de la cellule.

D'autres paramètres, telles l'intraconnectivité d'une phase ou sa tortuosité peuvent également être calculés mais n'ont pas été étudiés ou rapportés au cours de ces travaux.

4. Dilatométrie électrochimique

4.1. Principe de fonctionnement de la dilatométrie

Comme son nom l'indique, la dilatométrie désigne une technique de caractérisation permettant de mesurer les variations de volume (dilatation ou compression), et donc d'épaisseur, d'un échantillon. La dilatométrie électrochimique désigne plus spécifiquement le couplage d'un système de dilatométrie classique avec une cellule électrochimique. Cette technique de caractérisation présente l'avantage d'être non-destructive et de pouvoir opérer un suivi en temps réel (*operando*) des variations morphologiques des échantillons étudiés.

La simplicité d'utilisation de la dilatométrie en fait l'une des techniques de caractérisation de matériaux les plus répandues [91]. En effet, le suivi de l'évolution de la hauteur d'un échantillon sous des conditions spécifiques de température et de pression permet d'en tirer des informations sur sa morphologie, sa composition ou même sa cristallographie interne. Elle est fréquemment utilisée pour la caractérisation d'aciers [92,93], d'alliages [94] de polymères [95], ou de matériaux à diverses porosités [96,97]. Comme présenté au Chapitre I, cette technique a également démontré son utilité dans l'étude de matériaux d'électrodes pour le stockage de l'énergie. Les électrodes à base de soufre présentant des phénomènes de dissolution/redéposition de la matière active engendrant d'importantes variations volumiques, la dilatométrie permet de recueillir des informations directes sur les variations morphologiques (expansion/contraction) de ces électrodes associées à ces phénomènes et donc indirectement sur leurs propriétés mécaniques.

Les mesures de variations de hauteur de l'électrode au cours de son cyclage sont ici effectuées à l'aide d'un capteur de type LVDT (*Linear Variable Differential Transformer*) présenté en **Figure II.15**. Ce capteur est inclus dans le montage de dilatométrie électrochimique.

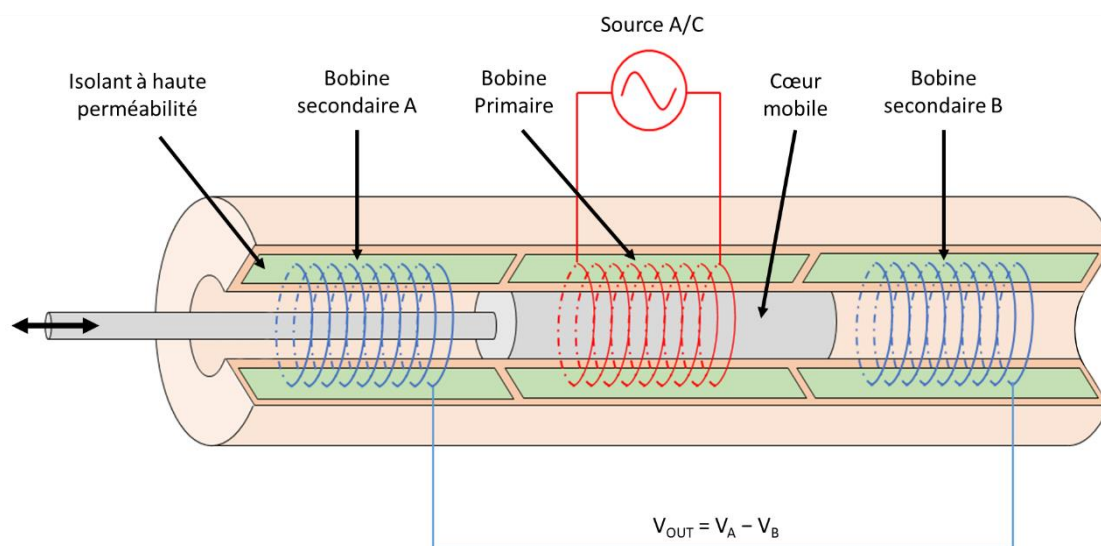


Figure II.15. Schéma de capteur LVDT.

Un capteur LVDT permet de mesurer un déplacement linéaire à l'aide d'un système composé d'un cœur mobile et de trois bobines : une bobine primaire et deux bobines secondaires. Une tension est appliquée sur la bobine primaire, générant un champ magnétique. Lorsque le cœur, composé d'un piston ferromagnétique, coulisse dans l'axe du capteur, la distribution des champs magnétiques induits dans les bobines secondaires est modifiée. Alors, la différence de tension entre les deux bobines secondaires (V_{OUT}), est conditionnée et mesurée, car directement reliée à la position du cœur [98].

Le système étant isolé à l'aide d'un matériau à haute perméabilité, il peut être utilisé dans toutes sortes d'environnements et dispose d'une grande fiabilité et résolution (de l'ordre de $0,05 \mu\text{m}$ dans le cas du capteur utilisé dans cette étude).

D'autres méthodes de quantification de l'expansion/contraction d'un matériau existent cependant [99]. Ces méthodes peuvent être entre autres basées sur l'imagerie optique, la microscopie électronique *in situ* [100], ou encore la dilatométrie laser [101].

4.2. Montage expérimental

Dans cette étude, les variations d'épaisseur d'électrodes à base de soufre sont étudiées à l'aide d'un montage de dilatométrie électrochimique afin d'obtenir des informations sur les propriétés mécaniques des différentes formulations investiguées. Les mesures d'épaisseur initiale des électrodes sont effectuées à l'aide d'un micromètre Mitutoyo (d'une précision de $\pm 1 \mu\text{m}$). Ce type de mesure *ex situ* est aussi utilisé dans la littérature pour certaines études *post mortem* [102,103].

Si des montages de dilatométrie électrochimique à-façon sont rapportés dans la littérature par plusieurs groupes [104–106], le montage utilisé lors de cette étude est une cellule dilatométrique ECD-2 de la compagnie EL-CELL GmbH (Hambourg, Allemagne), présentée en **Figure II.16**. Cette cellule a déjà été utilisée par notre groupe lors de travaux sur les électrodes négatives à base de silicium [52] et a été adaptée à l'étude d'électrodes positives à base de soufre.

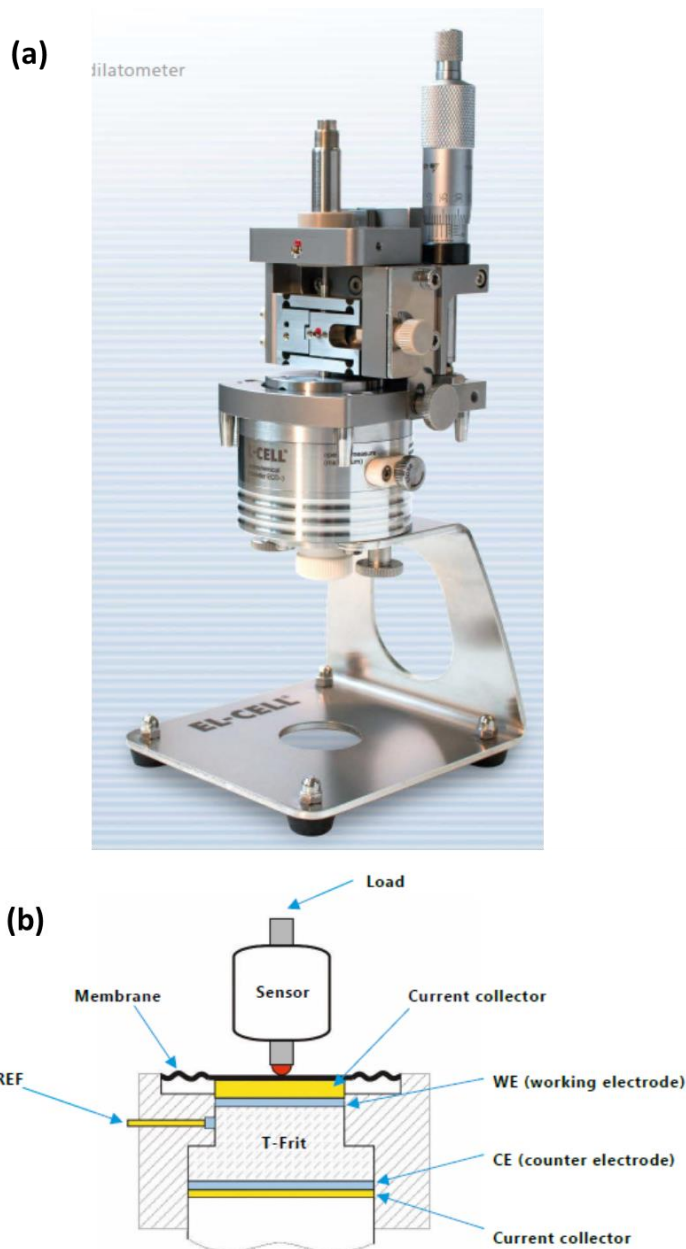


Figure II.16. (a) photographie et (b) schéma de la cellule dilatométrique EL-CELL. [107]

L'électrode de travail, qui fait le sujet de l'étude dilatométrique, et la contre-électrode sont séparées par un fritté de verre rigide et fixe, permettant d'assurer que les variations mesurées par le capteur proviennent uniquement de l'électrode de travail. Une membrane

métallique souple située au-dessus de l'électrode de travail transmet les variations d'épaisseur de l'électrode au capteur. Le séparateur est imbibé d'environ 2 mL d'électrolyte afin d'assurer une bonne circulation des porteurs de charge entre les deux électrodes. Dans cette étude, la contre-électrode est composée d'un feuillet de lithium métallique. La cellule est adaptable à une configuration à trois électrodes mais n'est pas utilisée ici, la contre-électrode faisant office d'électrode de référence. Plusieurs épaisseurs d'électrodes de travail ayant été étudiées, des collecteurs de courant en acier inoxydable de plusieurs épaisseurs ont été usinés et utilisés. Le diamètre des électrodes de travail utilisées dans ce montage est de 10 mm. L'assemblage de la cellule s'effectue intégralement en boîte à gant sous argon où elle est hermétiquement scellée.

Une charge exerçant une force d'environ 1 N vient ensuite s'apposer du côté de l'électrode de travail. Ce poids, relié au capteur LVDT, assure le contact entre celui-ci et l'électrode étudiée. La cellule est ensuite connectée à un potentiostat VMP-3 de la compagnie EC-Lab.

Les fichiers de données extraites des mesures de dilatométrie présentent la variation de hauteur du capteur LVDT en fonction du temps. Ces données sont traitées avec Origin. Il est à noter qu'une déviation de 0,1 $\mu\text{m}/\text{h}$ est généralement observée par le capteur sans présence d'échantillon à température ambiante [107]. En divisant la variation de hauteur d'une électrode par son épaisseur initiale, il est possible de suivre l'évolution de la déformation relative de l'électrode étudiée [108].

5. Techniques de caractérisation *ex situ*

Afin d'obtenir un maximum d'information sur les propriétés morphologiques et mécaniques des électrodes étudiées, des techniques de caractérisation *ex situ* ont été employées en complément des techniques *in situ* et *operando* détaillées précédemment.

5.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La **microscopie électronique à balayage** est une technique d'analyse consistant à observer la matière composant un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons. Ces électrons, provenant d'un canon, sont accélérés par un champ électrique avec une tension d'accélération de 5 à 40 keV. Le faisceau est ensuite affiné à travers des lentilles électromagnétiques et transformé en faisceau transversal par un générateur de balayage. Les électrons parvenant ainsi à l'échantillon, dits électrons primaires (*primary electrons*), entrent en interaction avec la matière constituant la surface de l'objet à observer. Les atomes ionisés par les électrons libèrent ainsi des électrons secondaires (*secondary electrons*, SE) de faible énergie, collectés par un détecteur situé sur le côté de la colonne, avant d'être convertis en images par traitement informatique. Ces images permettent ainsi d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon. Les électrons primaires peuvent également être déviés par la matière en conservant leur énergie cinétique, alors appelés électrons rétrodiffusés (*back-scattered electrons*, BSE). Ces électrons rétrodiffusés, dont le détecteur se situe au bout

de la colonne, permettent d'obtenir des informations supplémentaires sur la nature chimique des atomes constituant l'échantillon.

Une illustration du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage est présentée en **Figure II.17** [109].

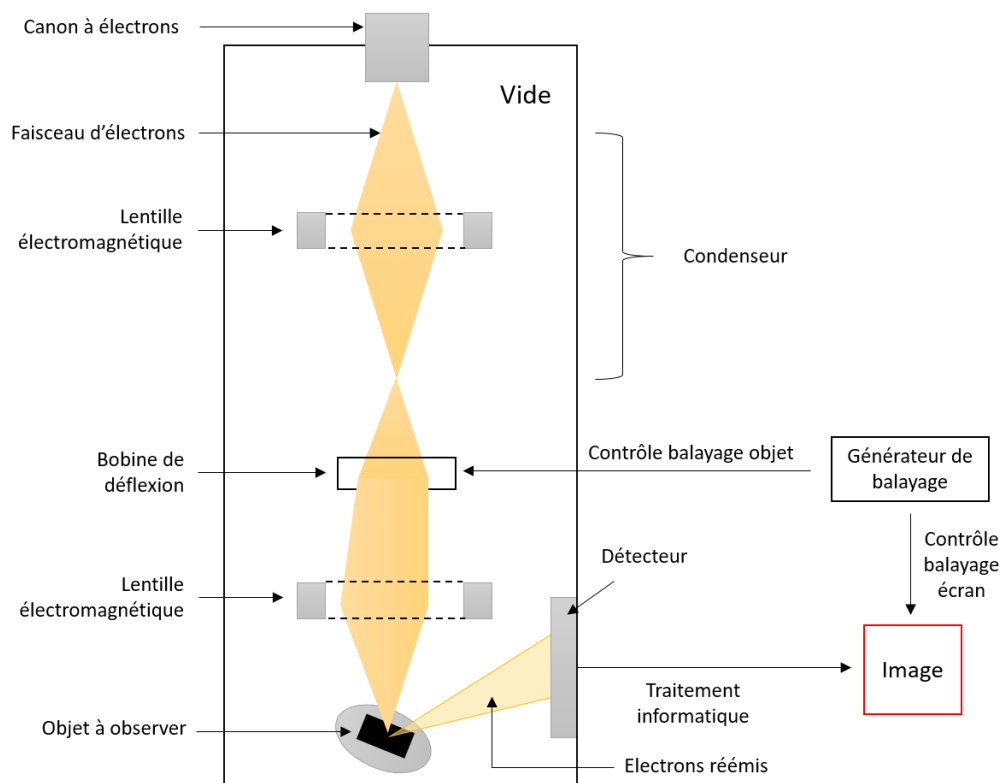


Figure II.17. Schéma du principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage. (adapté de [109])

Les électrodes positives à base de soufre sont observées à l'aide d'un microscope JEOL JSM 6300F. Dans le cas de l'observation d'électrodes cyclées, la cellule électrochimique (cellule bouton ou Swagelok) utilisée est démontée en boîte à gant, puis l'électrode est délicatement rincée avec du dioxolane avant d'être séchée sous vide.

5.2. Evaluation des propriétés mécaniques (*Peel/scratch tests*)

Deux tests ont été utilisés pour évaluer les propriétés mécaniques des électrodes : le **test de pelage** (*peel test*) et le **test de rayure** (*scratch test*) [110].

Le test de pelage (*cf. Figure II.18*) consiste à appliquer une bande adhésive sur la surface d'une enduction d'électrode, puis de le décoller à un angle donné et une vitesse constante à l'aide d'une machine de traction (Kejian Instruments KJ-1065A). Dans le cadre de cette étude, les mesures ont été réalisées avec un angle de 180° et une vitesse de 10 mm par minute. La force d'arrachement de la bande adhésive est ainsi mesurée. Si l'enduction est arrachée du substrat (collecteur de courant), la force mesurée est la force d'adhésion entre l'enduction et le collecteur. Si seule une partie de l'enduction est arrachée sans laisser

apparaître le substrat, alors la force d'adhésion de l'électrode au collecteur est plus forte que la force de cohésion de l'enduction, qui est alors mesurée.

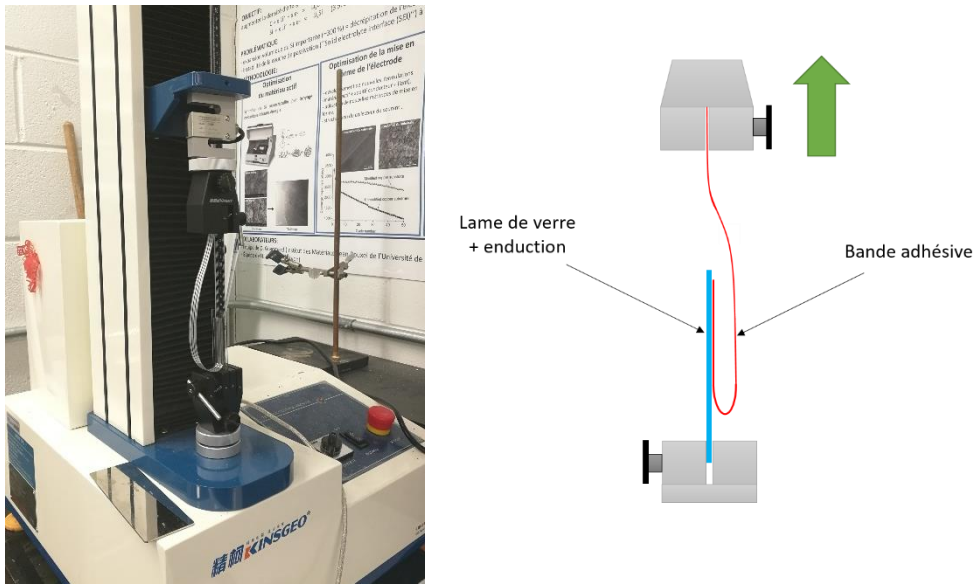


Figure II.18. (a) Photo et (b) schéma du montage du test de pelage.

Le test de rayure réalisé à l'aide d'un appareillage BYK-Gardner (cf. **Figure II.19**) consiste à appliquer différents poids (de 10 g à 1000 g) sur une pointe en inox placée en contact de l'enduction et déplacée à une vitesse constante de 100 mm par minute. Ainsi, le poids à partir duquel l'enduction est arrachée du collecteur de courant (zone observée par MEB) détermine la limite d'adhésion de l'électrode.

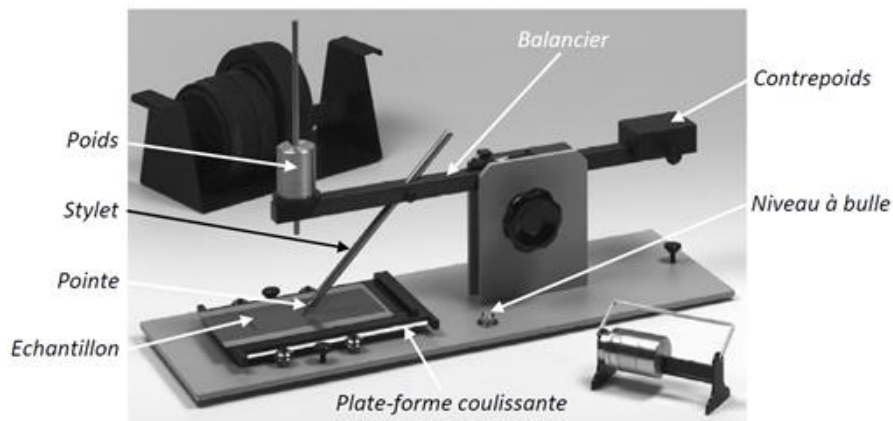


Figure II.19. Photographie du testeur de résistance à la rayure.

Références

- [1] C. Barchasz, Développement d'accumulateurs Li/S, thesis, Grenoble, 2011. <http://www.theses.fr/2011GRENI068> (accessed December 9, 2019).
- [2] S. Waluś, Accumulateur lithium/soufre : développement et compréhension des mécanismes électrochimiques, thesis, Grenoble Alpes, 2015. <http://www.theses.fr/2015GREAI020> (accessed December 9, 2019).
- [3] V. Vinci, Accumulateurs Li/S : barrières organiques à la réactivité des polysulfures, thesis, Grenoble Alpes, 2018. <http://www.theses.fr/2018GREAI043> (accessed July 30, 2019).
- [4] A.-L. Pont, R. Marcilla, I. De Meatza, H. Grande, D. Mecerreyes, Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes, *Journal of Power Sources*. 188 (2009) 558–563. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.115>.
- [5] L. Li, T.A. Pascal, J.G. Connell, F.Y. Fan, S.M. Meckler, L. Ma, Y.-M. Chiang, D. Prendergast, B.A. Helms, Molecular understanding of polyelectrolyte binders that actively regulate ion transport in sulfur cathodes, *Nat Commun*. 8 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02410-6>.
- [6] G. Mann, *Print; a manual for librarians and students describing in detail the history, methods, and applications of printing and paper making.*, Grafton, London, 1952.
- [7] S. Waluś, C. Barchasz, R. Bouchet, J.-F. Martin, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, Non-woven carbon paper as current collector for Li-ion/Li₂S system: Understanding of the first charge mechanism, *Electrochimica Acta*. 180 (2015) 178–186. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.114>.
- [8] H.M. Kim, J.-Y. Hwang, D. Aurbach, Y.-K. Sun, Electrochemical Properties of Sulfurized-Polyacrylonitrile Cathode for Lithium–Sulfur Batteries: Effect of Polyacrylic Acid Binder and Fluoroethylene Carbonate Additive, *J. Phys. Chem. Lett*. 8 (2017) 5331–5337. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.7b02354>.
- [9] C.R. Hernandez, A. Etienne, T. Douillard, D. Mazouzi, Z. Karkar, E. Maire, D. Guyomard, B. Lestriez, L. Roué, A Facile and Very Effective Method to Enhance the Mechanical Strength and the Cyclability of Si-Based Electrodes for Li-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*. 8 (2018) 1701787. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701787>.
- [10] E07 Committee, Terminology for Nondestructive Examinations, ASTM International, 2019. <https://doi.org/10.1520/E1316-19A>.
- [11] AFNOR (Association française de normalisation), NF A09-350 - Juillet 1984 - Vocabulaire utilisé en émission acoustique, (1984). <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-a09-350/vocabulaire-utilise-en-emission-acoustique/article/855257/fa030453> (accessed November 22, 2019).
- [12] AFNOR (Association française de normalisation), NF EN 1330-9 - Juillet 2017 - Essais non-destructifs, terminologie, partie 9 : termes utilisés en contrôle par émission acoustique, (2017). <https://www.boutique.afnor.org/norme/nf-en-1330-9/essais-non-destructifs-terminologie-partie-9-termes-utilises-en-contrôle-par-emission-acoustique/article/842412/fa060458> (accessed November 22, 2019).
- [13] J. ROGET, Emission acoustique, Techniques de l'ingénieur. Mesures et Contrôle. 7 (1990).
- [14] R.K. Miller, E. v K. Hill, P.O. Moore, eds., *Nondestructive Testing Handbook, Third Edition: Volume 6, Acoustic Emission Testing*, 3 edition, Amer Society for Nondestructive, Columbus, OH, 2005.

- [15] J. Kaiser, Investigation of acoustic emission in tensile testing, PhD Thesis, Ph. D thesis Technische Hochschule Munich Germany, 1950.
- [16] D.B. Muravin, Acoustic Emission Science and Technology, (2009) 10.
- [17] P.H. Hutton, R.J. Kurtz, R.A. Pappas, Acoustic emission monitoring of ZB-1 intermediate scale vessel test, Nuclear Engineering and Design. 84 (1985) 171–178. [https://doi.org/10.1016/0029-5493\(85\)90187-6](https://doi.org/10.1016/0029-5493(85)90187-6).
- [18] D.R. James, S.H. Carpenter, Relationship between Acoustic Emission and Dislocation Kinetics in Crystalline Solids, Journal of Applied Physics. 42 (1971) 4685–4697. <https://doi.org/10.1063/1.1659840>.
- [19] A. Berkovits, D. Fang, Study of fatigue crack characteristics by acoustic emission, Engineering Fracture Mechanics. 51 (1995) 401–416. [https://doi.org/10.1016/0013-7944\(94\)00274-L](https://doi.org/10.1016/0013-7944(94)00274-L).
- [20] T.F. Drouillard, A history of Acoustic Emission, Journal of Acoustic Emission. (1996) 1–34.
- [21] S. Gholizadeh, Z. Leman, B.T.H.T. Baharudin, A review of the application of acoustic emission technique in engineering, Structural Engineering and Mechanics. 54 (2015) 1075–1095.
- [22] A. Nair, C.S. Cai, Acoustic emission monitoring of bridges: Review and case studies, Engineering Structures. 32 (2010) 1704–1714. <https://doi.org/10.1016/j.engstruct.2010.02.020>.
- [23] S. Poddar, N. Tandon, Detection of particle contamination in journal bearing using acoustic emission and vibration monitoring techniques, Tribology International. 134 (2019) 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2019.01.050>.
- [24] B. Assouli, A. Srhiri, H. Idrissi, Characterization and control of selective corrosion of α, β' -brass by acoustic emission, NDT & E International. 36 (2003) 117–126. [https://doi.org/10.1016/S0963-8695\(02\)00102-0](https://doi.org/10.1016/S0963-8695(02)00102-0).
- [25] Z.F. Wang, Z. Zhu, W. Ke, Behavior of acoustic emission for low-strength structural steel during fatigue and corrosion fatigue, MTA. 22 (1991) 2677–2680. <https://doi.org/10.1007/BF02851361>.
- [26] H. Mazille, R. Rothea, C. Tronel, An acoustic emission technique for monitoring pitting corrosion of austenitic stainless steels, Corrosion Science. 37 (1995) 1365–1375. [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(95\)00036-J](https://doi.org/10.1016/0010-938X(95)00036-J).
- [27] C. Jirarungsatian, A. Pratepasen, Pitting and uniform corrosion source recognition using acoustic emission parameters, Corrosion Science. 52 (2010) 187–197. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.09.001>.
- [28] S.M.C. van Bohemen, M.J.M. Hermans, G. den Ouden, I.M. Richardson, A study of acoustic emission energy generated during bainite and martensite formation, Journal of Physics D Applied Physics. 35 (2002) 1889. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/35/15/313>.
- [29] A. Vinogradov, D.L. Merson, V. Patlan, S. Hashimoto, Effect of solid solution hardening and stacking fault energy on plastic flow and acoustic emission in Cu–Ge alloys, Materials Science and Engineering: A. 341 (2003) 57–73. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00214-9](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00214-9).
- [30] Z. Witczak, Acoustic emission investigations of the ductility of L12Al3Ti+Cr under high hydrostatic pressure, Materials Science and Engineering: A. 239–240 (1997) 206–212. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00583-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00583-2).

- [31] H. Roy, N. Parida, S. Sivaprasad, S. Tarafder, K.K. Ray, Acoustic emissions during fracture toughness tests of steels exhibiting varying ductility, *Materials Science and Engineering: A*. 486 (2008) 562–571. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.09.036>.
- [32] T.M. Roberts, M. Talebzadeh, Acoustic emission monitoring of fatigue crack propagation, *Journal of Constructional Steel Research*. 59 (2003) 695–712. [https://doi.org/10.1016/S0143-974X\(02\)00064-0](https://doi.org/10.1016/S0143-974X(02)00064-0).
- [33] W. Jingdai, R. Congjing, Y. Yongrong, Characterization of flow regime transition and particle motion using acoustic emission measurement in a gas-solid fluidized bed, *AIChE Journal*. 56 (2010) 1173–1183. <https://doi.org/10.1002/aic.12071>.
- [34] L. Fang, Y. liang, Q. Lu, X. Li, R. Liu, X. Wang, Flow noise characterization of gas-liquid two-phase flow based on acoustic emission, *Measurement*. 46 (2013) 3887–3897. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2013.07.032>.
- [35] S. Al-lababidi, A. Addali, H. Yeung, D. Mba, F. Khan, Gas Void Fraction Measurement in Two-Phase Gas/Liquid Slug Flow Using Acoustic Emission Technology, *J. Vib. Acoust.* 131 (2009). <https://doi.org/10.1115/1.4000463>.
- [36] H. Ben Mansour, Etude du comportement à la corrosion des armatures tendues dans le béton contaminé par des ions chlorure : Effet anticorrosif d'un inhibiteur à base de phosphates, thesis, Lyon, 2018. <http://www.theses.fr/2018LYSEI085> (accessed November 21, 2019).
- [37] H. Nahali, Évaluation de l'efficacité inhibitrice de Na₃PO₄ contre la corrosion des armatures du béton : Apport de l'émission acoustique dans la caractérisation et le contrôle de l'anticorrosion, thesis, Lyon, INSA, 2015. <http://www.theses.fr/2015ISAL0025> (accessed November 21, 2019).
- [38] S. Ramadan, L. Gaillet, C. Tessier, H. Idrissi, Assessment of the stress corrosion cracking in a chloride medium of cables used in prestressed concrete structures by the acoustic emission technique, *Meas. Sci. Technol.* 19 (2008) 115702. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/19/11/115702>.
- [39] K. Wu, B. Chen, W. Yao, Study of the influence of aggregate size distribution on mechanical properties of concrete by acoustic emission technique, *Cement and Concrete Research*. 31 (2001) 919–923. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00504-X](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00504-X).
- [40] J.J.W. Tien, B.T. Khuri-Yakub, G.S. Kino, D.B. Marshall, A.G. Evans, Surface acoustic wave measurements of surface cracks in ceramics, *J Nondestruct Eval.* 2 (1981) 219–229. <https://doi.org/10.1007/BF00570734>.
- [41] J. Aué, J.T.M. de Hosson, A study of the mechanical properties of highly porous ceramics using acoustic emission, *Journal of Materials Science*. 33 (1998) 5455–5462. <https://doi.org/10.1023/A:1004470905641>.
- [42] A. Proust, H. Mazille, P. Fleischmann, R. Rothea, Characterization by AE technique of emissive phenomena during stress corrosion cracking of stainless steel, *Journal of Acoustic Emission*. (2001) 229–240.
- [43] F. Bellenger, H. Mazille, H. Idrissi, Use of acoustic emission technique for the early detection of aluminum alloys exfoliation corrosion, *NDT & E International*. 35 (2002) 385–392. [https://doi.org/10.1016/S0963-8695\(02\)00011-7](https://doi.org/10.1016/S0963-8695(02)00011-7).
- [44] P. Dobroň, J. Bohlen, F. Chmelík, P. Lukáč, D. Letzig, K.U. Kainer, Acoustic emission during stress relaxation of pure magnesium and AZ magnesium alloys, *Materials Science and Engineering: A*. 462 (2007) 307–310. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.12.111>.

- [45] J. W.R. Boyd, J. Varley, The uses of passive measurement of acoustic emissions from chemical engineering processes, *Chemical Engineering Science*. 56 (2001) 1749–1767. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00540-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00540-6).
- [46] T.G. Crowther, A.P. Wade, P.D. Wentzell, R. Gopal, Characterization of acoustic emission from an electrolysis cell, *Analytica Chimica Acta*. 254 (1991) 223–234. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(91\)90030-9](https://doi.org/10.1016/0003-2670(91)90030-9).
- [47] M.J. Little, P.D. Wentzell, Evaluation of acoustic emission as a means for carbonate determination, *Analytica Chimica Acta*. 309 (1995) 283–292. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(95\)00075-B](https://doi.org/10.1016/0003-2670(95)00075-B).
- [48] G. Du, J. Li, W.K. Wang, C. Jiang, S.Z. Song, Detection and characterization of stress-corrosion cracking on 304 stainless steel by electrochemical noise and acoustic emission techniques, *Corrosion Science*. 53 (2011) 2918–2926. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.030>.
- [49] S. Didier-Laurent, H. Idrissi, L. Roué, In-situ study of the cracking of metal hydride electrodes by acoustic emission technique, *Journal of Power Sources*. 179 (2008) 412–416. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.073>.
- [50] A. Etienne, H. Idrissi, S. Meille, L. Roué, In situ investigation of the volume change and pulverization of hydride materials for Ni-MH batteries by concomitant generated force and acoustic emission measurements, *Journal of Power Sources*. 205 (2012) 500–505. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.066>.
- [51] K. Rhodes, M. Kirkham, R. Meisner, C.M. Parish, N. Dudney, C. Daniel, Novel cell design for combined in situ acoustic emission and x-ray diffraction study during electrochemical cycling of batteries, *Review of Scientific Instruments*. 82 (2011) 075107. <https://doi.org/10.1063/1.3607961>.
- [52] A. Tranchot, Etude par émission acoustique et dilatométrie d'électrodes à base de silicium pour batteries Li-ion, thesis, Lyon, 2016. <http://www.theses.fr/2016LYSEI101> (accessed November 28, 2019).
- [53] Mistras Group Inc., Nano30 Sensor Product Data Sheet, (2011).
- [54] A. Sibil, Comportement thermomécanique et endommagement de nouveaux réfractaires verriers à très haute teneur en zircon : investigation des mécanismes de fissuration par EBSD et émission acoustique, thesis, Lyon, INSA, 2011. <http://www.theses.fr/2011ISAL0081> (accessed November 21, 2019).
- [55] A. Tranchot, A. Etienne, P.-X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 279 (2015) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.126>.
- [56] A. Etienne, H. Idrissi, L. Roué, On the decrepitation mechanism of MgNi and LaNi₅-based electrodes studied by in situ acoustic emission, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 5168–5173. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.098>.
- [57] K.J. Rhodes, Acoustic Emission and X-Ray Diffraction Techniques for the In Situ Study of Electrochemical Energy Storage Materials, Doctoral Dissertations. (2011). https://trace.tennessee.edu/utk_graddiss/1119.
- [58] S. Hugué, Application de classificateurs aux données d'émission acoustique : identification de la signature acoustique des mécanismes d'endommagement dans les composites à matrice polymère, thesis, Lyon, INSA, 2002. <http://www.theses.fr/2002ISAL0087> (accessed November 22, 2019).

- [59] K.H. Esbensen, D. Guyot, F. Westad, L.P. Houmoller, *Multivariate Data Analysis: In Practice : an Introduction to Multivariate Data Analysis and Experimental Design*, Multivariate Data Analysis, 2002.
- [60] G.H. Dunteman, *Principal Components Analysis*, 1 edition, SAGE Publications, Inc, Newbury Park, Calif., 1989.
- [61] S. Kattis, *Noesis - Advanced Data Analysis, Pattern Recognition & Neural Networks Software for Acoustic Emission Applications*, (n.d.) 8.
- [62] W.C. Röntgen, On a New Kind of Rays, *Science*. 3 (1896) 227–231. <https://doi.org/10.1126/science.3.59.227>.
- [63] W.C. Röntgen, *Wilhelm Röntgen and the Early History of the Röntgen Rays* by Otto Glasser, Norman Publishing, San Francisco, 1993. <https://www.biblio.com/book/wilhelm-rontgen-early-history-rontgen-rays/d/245841089> (accessed December 13, 2019).
- [64] J. Ambrose, Computerized x-ray scanning of the brain, *Journal of Neurosurgery*. 40 (1974) 679–695. <https://doi.org/10.3171/jns.1974.40.6.0679>.
- [65] R. Paxton, J. Ambrose, The EMI scanner. A brief review of the first 650 patients, *BJR*. 47 (1974) 530–565. <https://doi.org/10.1259/0007-1285-47-561-530>.
- [66] J. Ambrose, CT scanning: A backward look, *Seminars in Roentgenology*. 12 (1977) 7–11. [https://doi.org/10.1016/0037-198X\(77\)90052-9](https://doi.org/10.1016/0037-198X(77)90052-9).
- [67] G. Di Chiro, R.A. Brooks, The 1979 Nobel prize in physiology or medicine, *Science*. 206 (1979) 1060–1062. <https://doi.org/10.1126/science.386516>.
- [68] R.R. Patel, A. Noshchenko, R. Dana Carpenter, T. Baldini, C.P. Frick, V.V. Patel, C.M. Yakacki, Evaluation and Prediction of Human Lumbar Vertebrae Endplate Mechanical Properties Using Indentation and Computed Tomography, *J Biomech Eng*. 140 (2018). <https://doi.org/10.1115/1.4040252>.
- [69] M. Atlan, G. Nuti, H. Wang, S. Decker, T. Perry, Breast implant surface texture impacts host tissue response, *J Mech Behav Biomed Mater*. 88 (2018) 377–385. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.08.035>.
- [70] A. Corral, M. Clavero, M. Gallardo, M. Balcerzyk, C.A. Amorim, Á. Parrado-Gallego, M.-M. Dolmans, F. Paulini, J. Morris, R. Risco, Ovarian tissue cryopreservation by stepped vitrification and monitored by X-ray computed tomography, *Cryobiology*. 81 (2018) 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.cryobiol.2018.03.001>.
- [71] J. Romell, W. Vågberg, M. Romell, S. Häggman, S. Ikram, H.M. Hertz, Soft-Tissue Imaging in a Human Mummy: Propagation-based Phase-Contrast CT, *Radiology*. 289 (2018) 670–676. <https://doi.org/10.1148/radiol.2018180945>.
- [72] V. Cnudde, M.N. Boone, High-resolution X-ray computed tomography in geosciences: A review of the current technology and applications, *Earth-Science Reviews*. 123 (2013) 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2013.04.003>.
- [73] L. Schoeman, P. Williams, A. du Plessis, M. Manley, X-ray micro-computed tomography (μ CT) for non-destructive characterisation of food microstructure, *Trends in Food Science & Technology*. 47 (2016) 10–24. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.10.016>.
- [74] A. Blazejczyk, Morphometric Analysis of One-Component Polyurethane Foams Applicable in the Building Sector via X-ray Computed Microtomography, *Materials*. 11 (2018) 1717. <https://doi.org/10.3390/ma11091717>.
- [75] C. Thiery, *Principes physiques et mathématiques - Tomographie à rayons X, Techniques de l'Ingénieur*, 2013. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/cnd-methodes-globales-et-volumiques->

- 42585210/tomographie-a-rayons-x-p950/principes-physiques-et-mathematiques-p950v3niv10001.html (accessed December 10, 2019).
- [76] J.H. Hubbell, S.M. Seltzer, Tables of x-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients 1 keV to 20 MeV for elements $Z = 1$ to 92 and 48 additional substances of dosimetry interest, National Bureau of Standards, 1995. <http://archive.org/details/tablesfxraymass5632hubb> (accessed January 15, 2020).
- [77] SOLEIL in 3 questions | French national synchrotron facility, (n.d.). <https://www.synchrotron-soleil.fr/en/about-us/what-soleil/soleil-3-questions> (accessed January 15, 2020).
- [78] M.S. Longair, High Energy Astrophysics: Volume 2, Stars, the Galaxy and the Interstellar Medium, Cambridge University Press, 1992.
- [79] T.J. Davis, D. Gao, T.E. Gureyev, A.W. Stevenson, S.W. Wilkins, Phase-contrast imaging of weakly absorbing materials using hard X-rays, *Nature*. 373 (1995) 595. <https://doi.org/10.1038/373595a0>.
- [80] P. Cloetens, W. Ludwig, J. Baruchel, D. Van Dyck, J. Van Landuyt, J.P. Guigay, M. Schlenker, Holotomography: Quantitative phase tomography with micrometer resolution using hard synchrotron radiation x rays, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 2912–2914. <https://doi.org/10.1063/1.125225>.
- [81] P. Cloetens, Contribution to phase contrast imaging, reconstruction and tomography with hard synchrotron radiation: principles, implementation and applications, PhD Thesis, 1999.
- [82] ID11 - Materials science beamline, (n.d.). <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/StructMaterials/ID11/> (accessed January 15, 2020).
- [83] PSICHÉ | Centre de rayonnement synchrotron français, (n.d.). <https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/psiche> (accessed January 15, 2020).
- [84] V. Vanpeene, A. King, E. Maire, L. Roué, In situ characterization of Si-based anodes by coupling synchrotron X-ray tomography and diffraction, *Nano Energy*. 56 (2019) 799–812. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.079>.
- [85] A. Mirone, E. Brun, E. Gouillart, P. Tafforeau, J. Kieffer, The PyHST2 hybrid distributed code for high speed tomographic reconstruction with iterative reconstruction and a priori knowledge capabilities, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 324 (2014) 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.030>.
- [86] R. Jenkins, R. Snyder, Introduction to X-Ray Powder Diffractometry, 1 edition, Wiley-Interscience, New York, 1996.
- [87] B. He, Texture Analysis, in: Two-Dimensional X-Ray Diffraction, John Wiley & Sons, Ltd, 2009: pp. 218–248. <https://doi.org/10.1002/9780470502648.ch8>.
- [88] A. Robba, Développement et compréhension des mécanismes électrochimiques des accumulateurs Lithium-ion/Soufre, thesis, Grenoble Alpes, 2018. <http://www.theses.fr/2018GREAI049> (accessed August 16, 2019).
- [89] W.H. Bragg, W.L. Bragg, The reflection of X-rays by crystals, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*. 88 (1913) 428–438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>.
- [90] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D.J. White, V. Hartenstein, K.

- Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nat. Methods*. 9 (2012) 676–682. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>.
- [91] M. Hunkel, H. Surm, M. Steinbacher, Chapter 3 - Dilatometry, in: S. Vyazovkin, N. Koga, C. Schick (Eds.), *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Elsevier Science B.V., 2018: pp. 103–129. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-64062-8.00019-X>.
- [92] P.V. Morra, A.J. Böttger, E.J. Mittemeijer, DECOMPOSITION OF IRON-BASED MARTENSITE A kinetic analysis by means of differential scanning calorimetry and dilatometry, (n.d.) 2.
- [93] H.-W. Yen, C.-Y. Huang, J.-R. Yang, Characterization of interphase-precipitated nanometer-sized carbides in a Ti–Mo-bearing steel, *Scripta Materialia*. 61 (2009) 616–619. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.05.036>.
- [94] T. Gloriant, G. Texier, F. Sun, I. Thibon, F. Prima, J.L. Soubeyrou, Characterization of nanophase precipitation in a metastable β titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction, *Scripta Materialia*. 58 (2008) 271–274. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.10.007>.
- [95] A. Ohneiser, Kombination von Ultraschallspektroskopie und Dilatometrie zur Analyse der Strukturbildung während der Kristallisation von Polymeren unter Druck, Ph.D. Thesis, Technische Universität, 2011. <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/2605/> (accessed December 2, 2019).
- [96] K. Ma, J.S. Corsi, J. Fu, E. Detsi, Origin of the Volume Contraction during Nanoporous Gold Formation by Dealloying for High-Performance Electrochemical Applications, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 541–546. <https://doi.org/10.1021/acsanm.7b00055>.
- [97] P. Kowalczyk, C. Balzer, G. Reichenauer, A.P. Terzyk, P.A. Gauden, A.V. Neimark, Using in-situ adsorption dilatometry for assessment of micropore size distribution in monolithic carbons, *Carbon*. 103 (2016) 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.080>.
- [98] G. Asch, L. Blum, J. Fouletier, P. Desgoutte, B. Créton, *Les capteurs en instrumentation industrielle*, 8th ed., 2017. <https://www.dunod.com/sciences-techniques/capteurs-en-instrumentation-industrielle-1> (accessed December 2, 2019).
- [99] J.D. James, J.A. Spittle, S.G.R. Brown, R.W. Evans, A review of measurement techniques for the thermal expansion coefficient of metals and alloys at elevated temperatures, *Meas. Sci. Technol.* 12 (2001) R1–R15. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/3/201>.
- [100] X. Xiao, W. Zhou, Y. Kim, I. Ryu, M. Gu, C. Wang, G. Liu, Z. Liu, H. Gao, Regulated Breathing Effect of Silicon Negative Electrode for Dramatically Enhanced Performance of Li-Ion Battery, *Advanced Functional Materials*. 25 (2015) 1426–1433. <https://doi.org/10.1002/adfm.201403629>.
- [101] B. Dev, M.E. Walter, G.B. Arkenberg, S.L. Swartz, Mechanical and thermal characterization of a ceramic/glass composite seal for solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*. 245 (2014) 958–966. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.07.054>.
- [102] 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>.
- [103] Y. Park, N.-S. Choi, S. Park, S.H. Woo, S. Sim, B.Y. Jang, S.M. Oh, S. Park, J. Cho, K.T. Lee, Si-Encapsulating Hollow Carbon Electrodes via Electroless Etching for Lithium-Ion Batteries, *Advanced Energy Materials*. 3 (2013) 206–212. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200389>.
- [104] M. Hahn, O. Barbieri, F.P. Campana, R. Kötz, R. Gallay, Carbon based double layer capacitors with aprotic electrolyte solutions: the possible role of intercalation/insertion

- processes, *Appl. Phys. A.* 82 (2006) 633–638. <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3403-1>.
- [105] M.M. Hantel, D. Weingarth, R. Kötz, Parameters determining dimensional changes of porous carbons during capacitive charging, *Carbon.* 69 (2014) 275–286. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.12.026>.
- [106] M. Winter, G. Wrodnigg, J. Besenhard, W. Biberacher, P. Novak, Dilatometric investigations at graphite electrodes in lithium battery electrolytes, *Journal of the Electrochemical Society.* 147 (2000) 2427–2431.
- [107] EL-CELL GmbH, ECD-3 Electrochemical dilatometer User Manual, (2019).
- [108] N. Jäckel, S. Patrick Emge, B. Krüner, B. Roling, V. Presser, Quantitative Information about Electrosorption of Ionic Liquids in Carbon Nanopores from Electrochemical Dilatometry and Quartz Crystal Microbalance Measurements, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 19120–19128. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06915>.
- [109] Principe du microscope, Pôle Matériaux et Structures (MAS). (n.d.). <https://www.ecam.fr/materiaux-structures/microscope-electronique-a-balayage/le-microscope/> (accessed April 1, 2020).
- [110] 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).

Chapitre III : Résultats expérimentaux

1. Introduction

Les résultats expérimentaux obtenus au cours de cette thèse sont présentés sous la forme de trois articles (dont deux sont publiés et un troisième soumis) dans des journaux scientifiques de renommée internationale. Par ailleurs l'ensemble de ce travail de thèse a fait l'objet de plusieurs communications orales et posters dans des colloques et des conférences avec actes :

- **Article 1** : Q. Lemarié, F. Alloin, P.X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, *Study of sulfur-based electrodes by operando acoustic emission*, *Electrochimica Acta* 299 (2019), 415-422.
- **Article 2** : Q. Lemarié, E. Maire, H. Idrissi, F. Alloin, P.X. Thivel, L. Roué, *Sulfur-based electrode using a polyelectrolyte binder studied via coupled in situ synchrotron X-ray diffraction and tomography*, *ACS Appl. Energy Mater.* 2020, 3, 3, 2422-2431.
- **Article 3** : Q. Lemarié, H. Idrissi E. Maire, P.X. Thivel, F. Alloin, L. Roué, *Impact of the binder nature on the morphological change of sulfur electrodes upon cycling investigated by in situ characterization methods*, (accepté, *J. Power Sources*, 2020).

Communications par présentation orale :

- Q. Lemarié, F. Alloin, P.X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, *Développement et caractérisation in situ d'électrodes positives pour batteries Lithium-Soufre*, 6@8 Génie Chimique et Chimie Montréal, Montréal, Canada, Avril 2018.
- Q. Lemarié, E. Maire, F. Alloin, P.X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, *Study of Sulfur-based electrodes by in situ characterization techniques*, 235th Electrochemical Society Meeting, Dallas, USA, Mai 2019.
- Q. Lemarié, E. Maire, F. Alloin, P.X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, *Study of Sulfur-based electrodes by coupled in situ synchrotron X-ray tomography and X-ray diffraction*, 102nd Canadian Chemistry Conference and Exhibition, Québec, Canada, Juin 2019.
- Q. Lemarié, E. Maire, F. Alloin, P.X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, *Study of Sulfur-based electrodes by in situ characterization techniques*, Electrochemical Conference on Energy and the Environment 2019, Glasgow, UK, Juillet 2019.

Communication par poster :

- Q. Lemarié, E. Maire, F. Alloin, P.X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, *Study of Sulfur-based electrodes by in situ characterization techniques*, 235th Electrochemical Society Meeting, Dallas, USA, Mai 2019.
- Q. Lemarié, E. Maire, F. Alloin, P.X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, *Study of Sulfur-based electrodes by in situ characterization techniques*, Electrochemical Conference on Energy and the Environment 2019, Glasgow, UK, Juillet 2019.
- Q. Lemarié, E. Maire, F. Alloin, P.X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, *Study of sulfur-based electrodes using a polyelectrolyte binder via coupled in situ synchrotron XRD and XRCT*, ESRF-EBM Workshop on Energy Materials, Grenoble, France, Septembre 2019.

Récompensé du 1^{er} prix des présentations de posters.

D'autres événements nationaux ont été aussi l'occasion pour présenter quelques résultats de ces travaux :

- Clip des doctorants MATEIS-INSA, Avril 2017.
- Séminaire LEPMI, Grenoble, Mai 2017.
- Journée ARC-Energie Auvergne-Rhône-Alpes, Juin 2017. (Poster)
- Séminaire CorrIS, Juillet 2017.
- Séminaire doctorants 3^{ème} année MATEIS-INSA, Janvier 2019.

2. Résumé des résultats

Les paragraphes suivants présentent les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse, ainsi que la méthodologie scientifique et la motivation des différents travaux effectués. Comme mentionné dans l'introduction, l'objectif de cette thèse est d'appliquer trois techniques de caractérisation *in situ* ou *operando* (l'émission acoustique, la tomographie RX et la dilatométrie) à l'étude d'électrodes positives pour batteries Li/S et au développement de matériaux d'électrode innovants.

Dans un premier temps et pour la première fois à notre connaissance, l'émission acoustique a été utilisée pour étudier la dégradation des électrodes à base de soufre au cours du cyclage. Dans cette étude, quatre formulations composées de deux liants (PVdF et CMC) et deux types de collecteurs de courant (feuillet d'aluminium 2D et papier carbone 3D) ont été comparées. Complétées par des observations MEB et des essais mécaniques, les mesures d'EA ont mis en exergue les propriétés d'adhésion et de cohésion avantageuses de la CMC en comparaison du liant PVdF, et ont confirmé les performances améliorées des électrodes utilisant un collecteur de courant 3D (**article 1**).

Suite aux performances prometteuses obtenues par le biais de matériaux d'électrodes « classiques », de nouvelles pistes d'optimisation de formulations ont été étudiées. Après plusieurs essais n'ayant pas donné de résultats significatifs (modification de l'additif carboné, liant PAA, maturation), l'utilisation d'un liant de type polyélectrolyte (PDDA-TFSI) sur un collecteur en aluminium a permis d'obtenir des capacités largement supérieures aux liants utilisés précédemment. Ce type de liant présente en effet des propriétés de confinement des polysulfures, limitant leur diffusion et la perte de matière active au cours du cyclage, mais leur impact sur la morphologie des électrodes est encore inconnu. Des électrodes à base de liant polyélectrolyte ont donc été analysées durant leur 1^{er} et 11^{ème} cycle par tomographie RX et diffraction RX *in situ* au synchrotron ESRF. Bien que ces observations aient permis de mettre en avant de nouveaux phénomènes de dissolution et de redéposition du soufre, l'impact inhérent au liant polyélectrolyte n'a pas été clairement établi et n'a été que suggéré à travers un effondrement de l'électrode manifestement réduit (**article 2**).

Dans le but d'approfondir l'étude de l'impact du liant polyélectrolyte sur l'effondrement, la dégradation morphologique de l'électrode, et ainsi ses propriétés mécaniques, la dilatométrie électrochimique a été utilisée pour la première fois sur des électrodes positives à base de soufre élémentaire. A travers la mesure de variation d'épaisseur de l'électrode positive, il a été mis en avant que le liant polyélectrolyte présentait bien un effondrement réduit de l'électrode lors de la dissolution du soufre. Ces mesures ont été confirmées par des mesures supplémentaires d'EA, ainsi que par la comparaison des

données de tomographie RX obtenues sur le liant polyélectrolyte avec des observations réalisées sur des électrodes à base de CMC (**article 3**).

2.1. Article 1 : Etude d'électrodes positives pour batteries Li/S par émission acoustique *operando*

Motivation du travail :

Lors de travaux précédents de l'équipe, l'émission acoustique a démontré son intérêt comme outil de caractérisation *operando* pour l'étude approfondie d'électrodes pour batteries, tels que les électrodes à base d'hydrures métalliques pour batteries Ni-MH [1] et les anodes à base de silicium pour batteries Li-ion [2]. L'objectif de ces premiers travaux a donc été d'appliquer pour la première fois cette technique de caractérisation non-destructive à l'étude d'électrodes positives pour batteries Li/S.

Pour ce faire, quatre formulations d'électrodes ont été étudiées, et des techniques d'observations *ex situ* (microscopie électronique à balayage) ainsi que des essais mécaniques ont été employés afin de corrélérer les mesures d'EA aux propriétés physiques et mécaniques des électrodes.

Résultats :

Deux paramètres de la composition des électrodes sont étudiés dans cet article : la nature du liant (PVdF ou CMC) et la géométrie du collecteur de courant (feuillet d'aluminium 2D ou papier carbone 3D). Quatre formulations ont donc été mises au point combinant ces différents éléments, avec des grammages en matériau actifs similaires ($4 \pm 0,4 \text{ mg}_s \text{ cm}^{-2}$). Dans un premier temps, la morphologie des différentes électrodes est observée au MEB, avant cyclage et après le 1^{er} plateau de la 1^{ère} décharge. Si la dissolution des particules de soufre fait clairement apparaître de larges orifices dans les électrodes après le 1^{er} plateau, il est également possible d'observer une délamination de l'électrode à base de PVdF du collecteur en aluminium, suggérant une perte d'adhésion au collecteur importante pour cette formulation.

Cette observation est confirmée par les essais de mesure des propriétés mécaniques des électrodes. A partir du test de résistance à la rayure, il est clairement visible que l'électrode à base de PVdF se détache du collecteur de courant en aluminium à partir d'une masse de 500 g appliquée sur la pointe, tandis que l'électrode à base de CMC ne se décroche pas même lorsqu'une masse de 1000 g est appliquée. Ces observations attestent de la meilleure adhésion du liant CMC au collecteur en aluminium par rapport au liant PVdF. Ceci est attribué aux groupes fonctionnels carboxyl et hydroxyl de la CMC favorisant de fortes liaisons entre le matériau actif et le collecteur de courant, tandis que le liant PVdF repose sur des liaisons de Van der Waals entre ses atomes de fluor et d'hydrogène.

Les performances électrochimiques des différentes formulations ont été testées à C/50 en cellules de type pile bouton. Conformément aux résultats rapportés dans la littérature, les formulations à base de PVdF et CMC sur collecteur aluminium présentent des performances globalement similaires, avec une capacité initiale approchant 700 mAh g_s^{-1} puis

une stabilisation autour de 250 mAh g_S^{-1} au bout de quelques dizaines de cycles. Les formulations enduites sur collecteur en papier carbone présentent des capacités améliorées, en particulier les électrodes à base de CMC dont la capacité initiale est proche de $1200 \text{ mAh g}_S^{-1}$ avec une stabilisation autour de 900 mAh g_S^{-1} . Les profils de charge/décharge du 1^{er} cycle de chaque formulation donnent des informations complémentaires sur l'origine des différences de performance des différentes électrodes. Il est ainsi visible que l'utilisation du collecteur en carbone 3D favorise une formation plus complète de Li_2S en fin de décharge, traduite par un second plateau de décharge plus long que les formulations sur aluminium. Ces plateaux sont également moins polarisés avec les électrodes sur collecteur 3D, témoignant de cinétiques de réactions améliorées via un meilleur réseau percolant, comme mentionné au chapitre I (paragraphe I.3.3.).

L'activité acoustique de ces quatre formulations a été mesurée lors des 3-4 premiers cycles à C/50. De manière générale, tous les signaux détectés pour les quatre types d'électrodes présentent les mêmes caractéristiques, notamment une fréquence de pic aux alentours de 300 kHz et une amplitude entre 30 et 40 dB. Ces signaux sont similaires à ceux détectés lors de relaxation de contraintes liées à la dégradation et/ou la rupture d'un matériau [3,4].

Pour les quatre formulations, une importante activité acoustique est mesurée lors du 1^{er} plateau de la 1^{ère} décharge, à savoir l'étape durant laquelle le soufre (composant 80% de la masse de l'électrode) est dissout dans l'électrolyte. Comme observé sur les images de microscopie, cette dissolution conduit à la formation de larges cavités dans la structure de l'électrode, menant à son effondrement. L'activité acoustique mesurée peut donc être reliée à la relaxation des contraintes mécaniques provenant de la décohésion et de la rupture du réseau liant/carbone/soufre.

Une activité acoustique supplémentaire est détectée sur les électrodes enduites sur collecteur aluminium à l'issue du 2nd plateau de la 1^{ère} charge, correspondant à la formation du soufre micrométrique. Présentant les mêmes caractéristiques que les signaux mesurés lors du 1^{er} plateau, ces signaux sont associés à des contraintes induites par le dépôt du soufre micrométrique dans la structure préalablement effondrée de l'électrode. Cette activité mesurée en fin de charge est plus importante dans l'électrode à base de CMC, puis répétée sur les quelques cycles subséquents, bien qu'atténuée peu à peu. Ce phénomène peut refléter une meilleure propagation des ondes acoustiques entre l'électrode et le capteur d'EA, pouvant résulter d'une meilleure conservation de l'adhésion entre l'électrode et le collecteur de courant au cours du cyclage, confirmant les observations MEB et les essais mécaniques mentionnés précédemment.

L'activité mesurée sur les électrodes enduites sur collecteur en papier carbone 3D démontrent un profil similaire, bien que le nombre de coups détectés lors du 1^{er} plateau soit multiplié par un facteur quatre, pouvant être expliqué par une meilleure propagation des ondes acoustiques à travers le réseau de fibres de carbones constituant le collecteur de courant.

Enfin, une activité acoustique peut également être mesurée en fin de décharge lors de la formation de particules de Li_2S dans le cas où l'électrode est fortement polarisée, reflétant

une élaboration non-optimale causant des contraintes mécaniques acoustiquement émissives et ayant une répercussion directe sur les cinétiques de réaction électrochimiques du système.

2.2. Article 2 : Etude d'électrodes positives pour batteries Li/S à base de liant polyélectrolyte par couplage de tomographie RX et diffraction RX *in situ*

Motivation du travail :

Suite à l'étude d'électrodes positives à partir de liants « conventionnels » PVdF et CMC, les améliorations des électrodes ont été poursuivies tout en conservant l'idée d'une faisabilité industrielle, et donc de formulations relativement aisées à concevoir à grande échelle. Pour cela, un liant à base d'acide polyacrylique (PAA) a été testé, ainsi qu'une variation de l'additif carboné constituée de nanoplaquettes de graphène (GM15). De plus, des essais de « maturation » des électrodes à base de PAA et de CMC sur collecteur de courant aluminium ont été réalisés. Comme visible sur la **Figure III.1**, aucune de ces formulations n'a donné de résultats présentant d'amélioration majeure en comparaison d'une formulation à base de CMC et additif Super P classique.

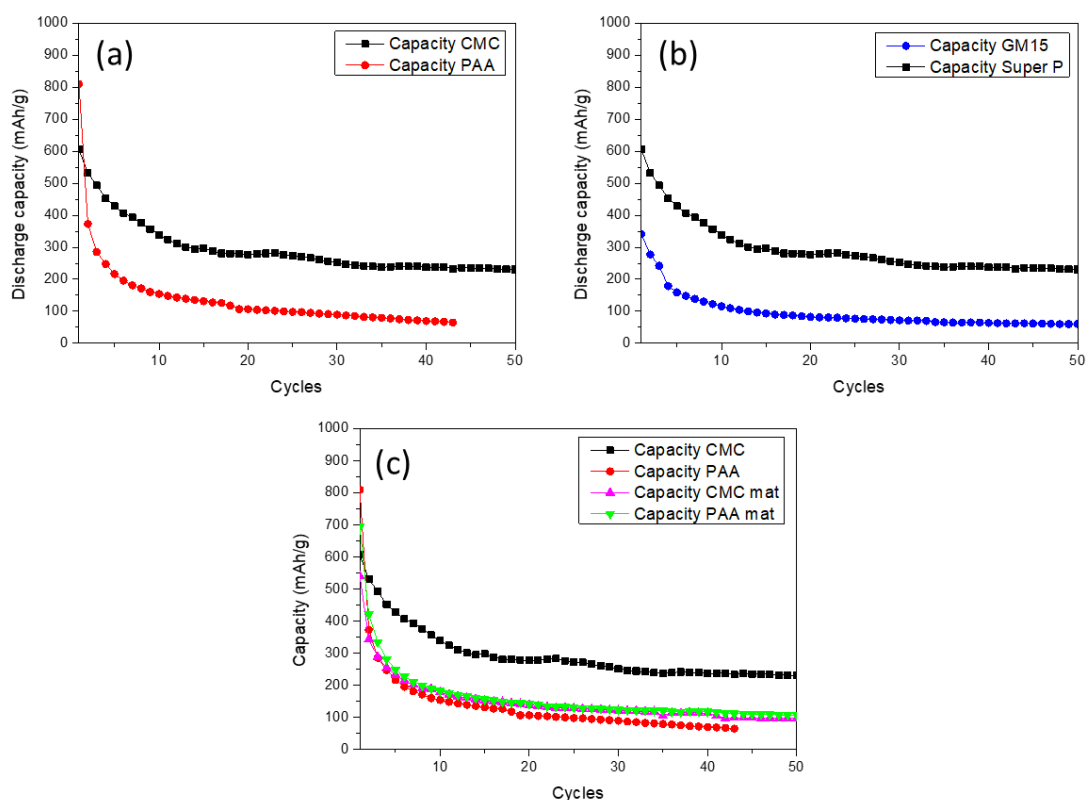


Figure III.1. Evolution des capacités de décharge sur 50 cycles d'une formulation S/CMC/SuperP comparée à une formulation (a) S/PAA/SuperP, (b) S/CMC/GM15 et (c) les formulations à base de CMC et PAA maturées sous atmosphère humide pendant 72 heures.

En parallèle, la piste des liants polyélectrolytes a été envisagée, notamment suite à la publication de travaux prometteurs dans la littérature [5]. Un liant de type poly(diallyldiméthylammonium) bis(trifluorométhane sulfonyl)imide (d'abréviation PDDA-TFSI) a été synthétisé et testé, et a immédiatement démontré des performances prometteuses à des régimes allant de C/50 à C/5.

La tomographie aux rayons X (TRX) est un outil de caractérisation puissant pour étudier les variations morphologiques des électrodes de batteries et a déjà démontré son efficacité notamment sur des électrodes négatives à base de silicium [6]. Il s'agit de plus d'un des domaines de spécialité du laboratoire MATEIS. Cette technique, jusqu'alors assez peu utilisée sur les électrodes positives du système Li/S, a cependant le potentiel de mettre en lumière bon nombre de phénomènes impactant les performances des électrodes à base de soufre, en particulier lorsque couplée à la diffraction des rayons X (DRX). Il a donc été choisi d'étudier au synchrotron ESRF à l'aide de ces techniques plusieurs formulations d'électrode, notamment à base de liant PDDA-TFSI, dont l'impact sur la morphologie de l'électrode n'avait pas encore été étudié.

Résultats :

Une formulation à base de liant PDDA-TFSI a ainsi été réalisée et les électrodes élaborées ont été cyclées à C/50, montrant une capacité initiale grandement améliorée de 1050 mAh g⁻¹ en comparaison de 640 et 610 mAh g⁻¹ pour les formulations de PVdF et CMC respectivement, puis stabilisant autour de 750 mAh g⁻¹ *versus* 250 mAh g⁻¹ pour les deux formulations classiques. Des cellules adaptées à l'observation par tomographie RX *in situ* au synchrotron ont donc été conçues dans le but d'observer l'électrode à base de PDDA-TFSI par couplage DRX/TRX lors de son 1^{er} et 11^{ème} cycle. Cyclée à un régime de C/20, la cellule synchrotron a présenté une capacité de décharge d'environ 660 mAh g⁻¹, légèrement inférieure à la valeur obtenue en pile bouton au même régime de 810 mAh g⁻¹. La différence principale entre les performances des deux cellules se trouvant dans un second plateau de décharge plus réduit.

Les observations de DRX et TRX *in situ* ont été réalisées sur la ligne de lumière ID11 du synchrotron ESRF, à Grenoble (France). La cellule synchrotron à base de PDDA-TFSI a été observée par DRX et TRX toutes les 30 minutes au cours de son fonctionnement. Durant les étapes d'acquisition, la cellule a été placée à l'OCP (circuit ouvert).

Les résultats de DRX *in situ* au cours du 1^{er} et 11^{ème} cycles sont présentés sous la forme de l'évolution des spectres individuels (recentrés entre un d-spacing de 3 et 4 Å) ainsi que sous la forme d'un *color mapping* permettant de mettre en évidence certains pics autrement difficiles à discerner. Ainsi, à l'état initial, il est possible de distinguer la totalité des pics associés à la présence de α -S₈. Si ce soufre α -S₈ semble disparaître principalement lors du 1^{er} plateau de décharge, l'intensité des pics continue de décroître tout au long de la décharge, et n'est pas nulle en fin de décharge, suggérant la présence de soufre résiduel. En fin de charge, les pics associés au β -S₈ apparaissent conformément à ce qui est attendu, cependant on note également une légère augmentation de l'intensité des pics de α -S₈. Cette reformation de α -S₈ en fin de charge est inhabituelle et semble être causée par la présence de soufre résiduel lors de la décharge. Lors du 11^{ème} cycle, seul du β -S₈ est observé, démontrant que le α -S₈ a

progressivement réagi au cours des cycles intermédiaires. Enfin, aucun pic lié au Li_2S n'est visible lors du 1^{er} cycle. Comme mentionné au chapitre I (paragraphe I.4.3.) celui-ci possède un faible degré de cristallinité rendant sa détection par DRX difficile et peu rapportée dans la littérature. Ceci peut également signifier que la réaction n'a pas été suffisamment complète pour former du Li_2S , expliquant la plus faible capacité obtenue sur le 2nd plateau. En revanche, un pic assez diffus supposément lié au Li_2S est visible au 11^{ème} cycle.

Les images (latérales et transversales) obtenues par TRX permettent de distinguer le soufre de manière assez claire, présent à l'état initial sous deux formes : des grosses particules ainsi que des particules plus petites mêlées au domaine carbone/liant, formant une phase claire « laiteuse » sur les images. Il est ainsi possible d'observer la dissolution du soufre au cours de la 1^{ère} décharge, qui semble suivre un front de dissolution (depuis l'extérieur vers l'intérieur de l'électrode) sur toute la durée de la décharge (et non pas seulement sur le 1^{er} plateau comme attendu), et laisse une zone résiduelle (représentant ~40% de la zone observée) en fin de décharge. Cette zone « électrochimiquement inactive » explique la présence de $\alpha\text{-S}_8$ résiduel. La cause supposée de cette zone se trouve dans le montage de la cellule synchrotron et d'une incurvation du collecteur de courant et donc de l'électrode, causant un gradient de potentiel dans l'électrode, résultant en un front de dissolution progressif.

L'évolution du soufre est étudiée par segmentation de l'ensemble de la phase soufrée observable, ainsi que des grosses particules de façon individuelle. Une partie de l'étude se concentre sur une zone électrochimiquement active afin d'obtenir des résultats quantitatifs pouvant être comparés avec la théorie. Dans les deux cas, il est à noter que le volume de soufre récupéré en fin de charge est d'environ 80% du volume de soufre initialement présent dans la zone observée (soit ~69% de l'électrode globale), ce qui correspond de manière assez proche à l'efficacité coulombique obtenue (71%). Sur les images, le soufre se déposant en fin de charge croît « sur » le soufre résiduel, majoritairement sous forme « d'aiguilles ». Il est ainsi supposé que la présence de soufre résiduel induit des sites de déposition préférentiels en fin de charge. De plus, le soufre résiduel étant présent sous forme cristalline $\alpha\text{-S}_8$, le soufre se déposant à sa surface ne se dépose pas en $\beta\text{-S}_8$ comme attendu (forme métastable se transformant en $\alpha\text{-S}_8$ avec le temps) mais directement en $\alpha\text{-S}_8$.

Le phénomène de recroissance du soufre sur le soufre résiduel est également observé via l'étude de particules individuelles, où plusieurs particules situées à différentes hauteurs dans l'épaisseur de l'électrode ainsi qu'à des distances différentes de la « zone inactive », sont étudiées. Notamment, une particule (particule A) se situant à la frontière de la zone inactive n'ayant pas entièrement été dissoute voit son volume augmenter à nouveau en fin de charge. Une vidéo de l'évolution de cette particule est visible en suivant le lien (et QR code) ci-dessous.



<https://drive.google.com/file/d/19wBMMhJCPH0OnDL5OYZnMrKklpe-7UFb/view?usp=sharing>

Enfin, l'étude de l'évolution de deux particules de volume initial similaire démontre l'importance de leur position dans le plan (x,y) de l'électrode, notamment vis-à-vis de la zone inactive présente dans ce cas.

Ainsi, si de nombreuses observations ont pu être faites mettant en lumière des phénomènes liés à la dissolution et déposition du soufre lors des premiers cycles d'une électrode positive de batterie Li/S, l'impact du liant PDDA-TFSI sur la morphologie de l'électrode n'a pas pu être clairement établi. En revanche, peu voire pas d'effondrement de l'électrode n'est observé lors de la 1^{ère} décharge de l'électrode contrairement à ce qui est rapporté pour d'autres liants plus classiques dans la littérature, motivant une poursuite des travaux dans ce sens.

2.3. Article 3 : Influence de la nature du liant sur les propriétés morphologiques d'électrodes positives pour batteries Li/S étudiée par techniques de caractérisation *in situ*

Motivation du travail :

Au cours de l'étude par tomographie et diffraction RX synchrotron présentée dans l'article 2, relativement peu voire pas de contraction (*i.e.* d'effondrement) de l'électrode à base de PDDA-TFSI n'a été observé. Il a donc été supposé que ce liant novateur, pourvu de propriétés de régulation des polysulfures, possédait également des propriétés permettant de conserver l'intégrité mécanique et morphologique de l'électrode. Pour confirmer cette supposition, une technique de caractérisation n'ayant à ce jour quasiment jamais été utilisée sur le système Li/S a été employée : la dilatométrie électrochimique. Cette technique, ayant déjà été utilisée notamment sur des électrodes négatives en silicium [7], permet de mesurer en temps réel la contraction/expansion de l'électrode au cours du cyclage.

Afin de compléter ces résultats, les électrodes à base de PDDA-TFSI ont également été étudiées par émission acoustique afin de comparer leur réponse à celles obtenues pour les formulations à base de liants classiques présentées dans l'article 1.

Enfin, afin de comparer directement les variations morphologiques de l'électrode à base de PDDA-TFSI à celles d'un liant conventionnel de type CMC, une électrode à base de CMC sur collecteur de courant en aluminium a été étudiée par tomographie RX au synchrotron SOLEIL au cours de sa 1^{ère} décharge.

Résultats :

Trois formulations de grammages en soufre proches ($3 \pm 0.5 \text{ mg cm}^{-2}$) enduites sur collecteur de courant aluminium à base de liant PVdF, CMC et PDDA-TFSI ont ainsi été étudiées. Dans un premier temps, leur morphologie initiale a été comparée par le biais d'images MEB. Si les trois électrodes présentent une allure globalement similaire, il est à noter que la dispersion du soufre dans l'électrode à base de PDDA-TFSI apparaît plus homogène, qui peut être attribuée à des effets de répulsion électrostatique accentués par les chaînes cationiques de PDDA en comparaison des deux autres formulations.

Les performances électrochimiques des trois formulations ont ensuite été comparées via l'évolution de leur capacité à un régime de C/50 sur une centaine de cycles, ainsi que l'évolution de leurs capacités à des régimes allant de C/50 à 1C. Comme mentionné dans les résultats de l'article 2, l'électrode à base de PDDA présente une capacité initiale hautement améliorée vis-à-vis des deux autres liants. De plus, les comportements électrochimiques des électrodes sont détaillés via leurs profils de tension observés au 1^{er}, 10^{ème} et 50^{ème} cycle. La différence de capacité initiale des différentes formulations provient du 2nd plateau de décharge, plus long dans le cas du liant PDDA-TFSI. Cela être attribué à une plus grande quantité de Li₂S₂/Li₂S formé en raison de la restriction de diffusion des polysulfures par le squelette cationique du liant. Après 50 cycles, il est notable que le 1^{er} plateau de l'électrode de PDDA-TFSI est plus long, indiquant une moindre perte de matériau actif au cours du cyclage pour cette formulation.

En ce qui concerne le test à différents régimes, si toutes les formulations présentent une diminution progressive de leur capacité à mesure que le régime augmente, la capacité obtenue pour le liant PDDA-TFSI à 1C demeure largement supérieure aux deux autres liants PVdF et CMC (380 mAh g⁻¹ vs. 90 et 55 mAh g⁻¹), correspondant à 54% de sa capacité obtenue à C/20 contre 27 et 14% pour les deux autres liants respectivement. Enfin, les électrodes ont été à nouveau cyclées à C/50 après les cyclages à 1C, et présentent dans les trois cas une capacité de charge supérieure à leur capacité de décharge lors de ces nouveaux cycles lents. Ce comportement est caractéristique d'un phénomène de navette rédox (présenté au chapitre I, paragraphe I.2.3.2.), pouvant ici avoir été favorisé par la dégradation de la SEI de l'électrode négative de lithium pouvant avoir lieu à fort régime de courant (ici 1C *i.e.* ~3.5 mA cm⁻²).

Les trois électrodes ont été soumises à des mesures de dilatométrie au cours de leurs 2 premiers cycles, précédés d'un OCP de 10 heures (nécessaire à une bonne diffusion de l'électrolyte dans l'épais séparateur en fritté de verre). Pour les trois formulations, une baisse irréversible de l'épaisseur de l'électrode est mesurée lors de l'OCP initial ainsi que lors du 1^{er} plateau de la 1^{ère} décharge. Ainsi, cette contraction est attribuée à un affaissement progressif de l'électrode au cours de la dissolution du soufre ayant lieu lors de ce plateau, ainsi que lors de l'auto-décharge durant l'OCP. Néanmoins, une différence apparaît entre chaque liant. Tout d'abord, la diminution d'épaisseur durant l'OCP est de 5 à 10% de l'épaisseur initiale de l'électrode pour les liants PVdF et CMC, contre 1,5% pour l'électrode à base de PDDA-TFSI. De même, la valeur de tension lors de l'OCP est plus stable pour le liant PDDA-TFSI, indiquant une auto-décharge réduite, vraisemblablement par les propriétés de régulation de dissolution des espèces soufrées. Ensuite, lors du 1^{er} plateau, la baisse d'épaisseur observée pour les liants PVdF, CMC et PDDA-TFSI sont de 31±6%, 22±4 et 16±3% respectivement. Ces résultats suggèrent ainsi une amélioration de la préservation de l'intégrité structurelle de l'électrode par l'utilisation de liant PDDA vis-à-vis du liant CMC, lui-même plus performant que le liant PVdF.

Les mesures d'émission acoustique réalisées sur une électrode à base de PDDA-TFSI ont été comparées à celles des liants PVdF et CMC présentées dans l'article 1. Il est ainsi observé qu'à l'instar des deux autres formulations, l'électrode à base de PDDA-TFSI présente majoritairement une activité acoustique lors du 1^{er} plateau de la 1^{ère} décharge. Néanmoins, le nombre de signaux détectés est bien moindre avec le liant polyélectrolyte en comparaison des deux liants conventionnels (2,7 évènements acoustiques par mg vs. 4 à 5 évènements par

mg). Cette activité ayant été attribuée précédemment aux relaxations de contraintes causées par l'effondrement de la structure de l'électrode lors de la dissolution du soufre, ces résultats semblent démontrer des disjonctions mineures dans le réseau liant/carbone/soufre avec le liant PDDA-TFSI.

Ces mesures sont ensuite complétées par des observations de tomographie RX synchrotron *in situ*. Les images de l'électrode à base de PDDA-TFSI présentées dans l'article 2 ont été réétudiées, et comparées aux images d'une électrode de CMC sur aluminium observée lors de sa première décharge au synchrotron SOLEIL. Lors de leur 1^{ère} décharge, l'électrode de CMC présente un comportement similaire à celui de l'électrode à base de PDDA-TFSI détaillé plus haut (front de dissolution progressif, zone électrochimiquement inactive en fin de décharge et soufre résiduel, pas de déposition de Li₂S visible). Des zones plus sombres sont cependant observées sur l'électrode à base de CMC, apparaissant suite à la dissolution des particules de soufre (cf. **Figure III.2**). Cette phase sombre a été segmentée sur l'ensemble de la zone observée, et l'évolution de son volume au cours de la dissolution du soufre est visible en **Figure III.3**. Pouvant être attribuées à une phase gazeuse apparaissant au cours de la décharge, ces observations sont pour le moment inexplicables et ne sont pas présentées dans l'article, mais pourront être étudiées plus en détail au cours de prochains travaux.

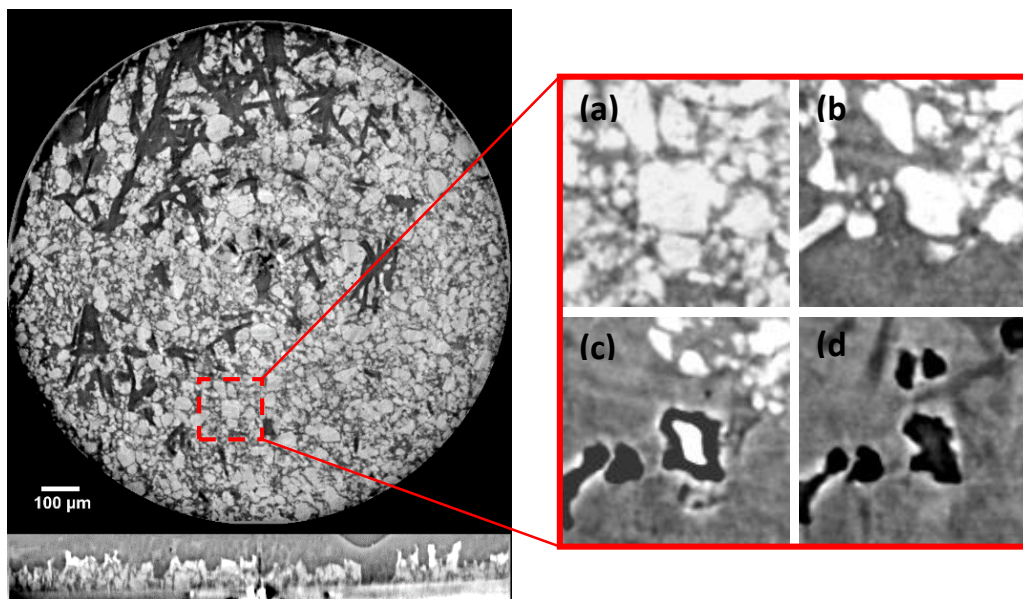


Figure III.2. Images TRX de l'électrode de CMC focalisée sur une particule de soufre et la zone sombre subséquente à (a) 0% DOD, (b) 50% DOD, (c) 70% DOD et (d) 100% DOD.

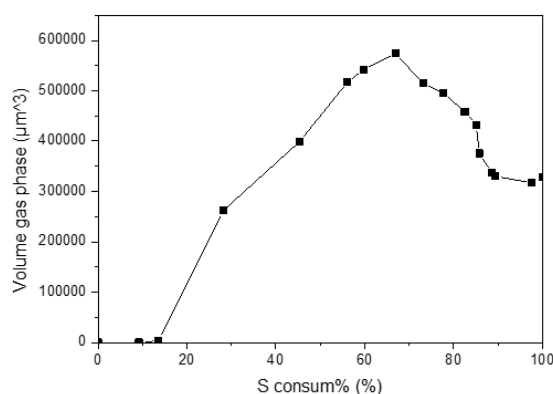


Figure III.3. Evolution du volume total de phase sombre dans la partie observable de l'électrode à base de CMC en fonction de la consommation de soufre.

La variation d'épaisseur des électrodes au cours de la décharge a été mesurée à partir de l'évolution de la position verticale de fibres du séparateur (en contact avec la surface de l'électrode) vis-à-vis du collecteur de courant en aluminium. Un affaissement progressif est ainsi observé sur les deux électrodes au cours de la décharge, avec une accélération de la baisse d'épaisseur pour l'électrode à base de CMC à partir de 50-60% de la dissolution du soufre. Au terme de la décharge, l'électrode de CMC présente une contraction de 24% contre seulement 12% pour l'électrode à base de PDDA-TFSI, en accord avec les résultats de dilatométrie.

Ainsi, ces différentes mesures et observations forment un faisceau d'indices confirmant une meilleure préservation de l'intégrité morphologique de l'électrode de soufre avec le liant PDDA-TFSI. Une explication possible ici suggérée est que les polysulfures liés aux groupements cationiques du liant PDDA-TFSI peuvent former un réseau polymérique réticulé améliorant la stabilité mécanique de l'électrode au cours du cyclage. Une meilleure dispersion de l'encre à base de PDDA-TFSI comme mentionnée plus haut peut également améliorer l'homogénéité et la tenue mécanique de l'électrode.

Références

- [1] A. Etienne, H. Idrissi, L. Roué, On the decrepitation mechanism of MgNi and LaNi₅-based electrodes studied by in situ acoustic emission, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 5168–5173. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.098>.
- [2] A. Tranchot, A. Etienne, P.-X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 279 (2015) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.126>.
- [3] B. Assouli, A. Srhiri, H. Idrissi, Characterization and control of selective corrosion of α, β' -brass by acoustic emission, *NDT & E International*. 36 (2003) 117–126. [https://doi.org/10.1016/S0963-8695\(02\)00102-0](https://doi.org/10.1016/S0963-8695(02)00102-0).
- [4] S. Ramadan, L. Gaillet, C. Tessier, H. Idrissi, Assessment of the stress corrosion cracking in a chloride medium of cables used in prestressed concrete structures by the acoustic emission technique, *Meas. Sci. Technol*. 19 (2008) 115702. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/19/11/115702>.
- [5] L. Li, T.A. Pascal, J.G. Connell, F.Y. Fan, S.M. Meckler, L. Ma, Y.-M. Chiang, D. Prendergast, B.A. Helms, Molecular understanding of polyelectrolyte binders that actively regulate ion transport in sulfur cathodes, *Nat Commun*. 8 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02410-6>.
- [6] V. Vanpeene, J. Villanova, A. King, B. Lestriez, E. Maire, L. Roué, Dynamics of the Morphological Degradation of Si-Based Anodes for Li-Ion Batteries Characterized by In Situ Synchrotron X-Ray Tomography, *Advanced Energy Materials*. 9 (2019) 1803947. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803947>.
- [7] A. Tranchot, H. Idrissi, P.X. Thivel, L. Roué, Impact of the slurry pH on the expansion/contraction behavior of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for li-ion batteries, *Journal of the Electrochemical Society*. 163 (2016) undefined-undefined. <https://doi.org/10.1149/2.1071606jes>.

3. Articles publiés et soumis

3.1. Article 1: Study of sulfur-based electrodes by *operando* acoustic emission

Auteurs : Q. Lemarié^{a,b}, F. Alloin^c, P.X. Thivel^c, H. Idrissi^b, L. Roué^{a,*}

^a INRS- Énergie, Matériaux, Télécommunications, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada

^b INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR 5510, 69621 Villeurbanne, France

^c Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France

Revue : Electrochimica Acta

Publié en Janvier 2019

doi : <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.019>

Résumé (abstract) en français

La dégradation mécanique d'électrodes à base de soufre est étudiée par émission acoustique (EA) *operando*. La réponse d'EA d'électrodes à base de soufre conçues à partir de deux liants différents, le difluorure de polyvinylidène (PVdF) et la carboxyméthyl cellulose (CMC), ainsi que deux types de collecteurs de courants différents, un feuillet d'aluminium usuel et un papier carbone non-tissé poreux (CP), sont comparés. Dans tous les cas, les signaux d'EA sont principalement détectés lors du 1^{er} plateau de la 1^{ère} décharge, en lien avec la dissolution initiale du soufre élémentaire dans l'électrolyte, causant un effondrement du réseau de l'électrode. A la fin de la charge, la formation de soufre micrométrique sur la surface de l'électrode peut être détectée, en particulier dans le cas de la formulation CMC/Al, où des signaux sont également détectés lors des cycles subséquents. Ceci est attribué à la bonne adhésion de l'électrode à base de CMC au collecteur de courant, qui permet aux ondes acoustiques de se propager à travers l'électrode jusqu'au capteur d'EA plus aisément. Cependant, avec un collecteur en CP, aucune activité acoustique n'est détectée lors de la charge, reflétant un stress mécanique plus faible attribué à une croissance plus homogène des particules de soufre dans l'électrode. Il est aussi à noter qu'une formulation/élaboration d'électrode défectueuse peut être détectée par EA, des signaux d'EA étant émis à la fin de la décharge lorsque la cellule polarise plus que d'ordinaire. L'utilisation d'un collecteur de courant CP améliore grandement les performances électrochimiques des cellules, en particulier lorsque combiné avec les meilleures forces d'adhésion/cohésion du liant CMC, atteignant une capacité initiale de 1180 mAh g⁻¹ (~4,5 mAh cm⁻²), se stabilisant autour d'une valeur de 860 mAh g⁻¹ après 50 cycles.

Abstract

The mechanical degradation upon cycling of sulfur-based electrodes are investigated by operando acoustic emission (AE). The AE response of S-based electrodes using two different binders, polyvinylidene difluoride (PVdF) and carboxymethylcellulose (CMC), as well as two different current collectors, usual aluminum foil and porous non-woven carbon paper (CP), are compared. In all cases, AE signals are mainly detected during the 1st plateau of the 1st discharge, related to the initial dissolution of elemental sulfur into the electrolyte, causing a collapse of the electrode network. At the end of charge, the formation of micrometric sulfur on the surface of the electrode can be acoustically detected, in particular in the case of the CMC/Al formulation, where signals are also detected during subsequent cycles. This is believed to be a result of the good adhesion of CMC-based electrode to the current collector, which allows acoustic waves to propagate through the electrode to the AE sensor more easily. However, with CP current collector, no AE activity is detected upon charge, reflecting a lower mechanical stress attributed to a more homogeneous growth of the S particles in the electrode. It is also noted that inefficient electrode formulation/elaboration can be detected via AE, as AE signals are emitted at the end of the discharge when the cell polarizes more than usually observed. The use of CP as a current collector greatly improves the electrochemical performance of the cells, especially when combined with the better adhesion/cohesion strengths of CMC binder, reaching an initial capacity of 1180 mAh g⁻¹ (~4.5 mAh cm⁻²) stabilizing around 860 mAh g⁻¹ after 50 cycles.

Keywords: lithium-sulfur batteries, acoustic emission, positive electrode formulation, mechanical properties.

1. Introduction

The Li-ion technology is today dominating the battery market. However, its energy density needs to be increased to fully meet electric vehicle (EV) requirements. Moreover, the geographically concentrated resources and high cost of some materials, especially cobalt [1], makes it necessary to search for a successor to the Li-ion system. One of the most promising technologies is the lithium-sulfur (Li/S) system. Based on an abundant and low-cost cathode active material (elemental sulfur), which offers a high theoretical specific capacity (1675 mAh g⁻¹), a practical gravimetric energy density of about 500 Wh kg⁻¹ could be achieved, *i.e.* ~2.5 times higher the today's Li-ion technology [2]. However, the low practical volumetric energy density, the insufficient cycle life and safety issue of the Li/S batteries need to be resolved before envisioning their commercial use [3,4].

Instead of the classical insertion/desinsertion mechanism of conventional Li-ion batteries, Li/S cells transfer charges via a series of chemical and electrochemical coupled reactions involving dissolution and precipitation of sulfur species. Several phenomena are reported to be involved in the capacity fading of the Li/S cells through cycling, among which important morphological changes in the sulfur electrode and deleterious reaction of the dissolved polysulfides with the Li metal anode. As illustrated by several review articles on Li/S batteries [5-7], many approaches have been investigated in the last decade to optimize the performance of Li/S batteries by developing novel electrode formulation/architecture, electrolyte composition and cell configuration. However, despite remarkable advancements in recent years, the performance of Li/S batteries is still insufficient, especially with high sulfur loadings and low electrolyte amount as required to reach competitive energy densities [7].

Getting a better understanding of the mechanisms controlling the morphological changes of the sulfur electrodes during cycling, which depend on the electrode composition and

architecture as well as on the cycling conditions, is of the highest importance to develop more efficient Li/S batteries. In general, *post mortem* analyses by scanning electron microscopy (SEM) are used to characterize the changes in the electrode structure. However, they do not allow a detailed analysis of the sulfur dissolution and re-precipitation processes, as well as the resulting loss of active material and possible collapsing of the electrode. For that purpose, *in situ* or *operando* analyses are required such as X-ray tomography [8]. The latter has the great ability to give quantitative and qualitative information of the 3D morphological evolution of the electrode upon cycling. However, it requires complex equipment with limited access (synchrotron) for characterizing with a sufficient resolution the main constituents of the sulfur electrodes [9].

The acoustic emission (AE) technique has been widely used since the 70's for detecting anomalies such as leakages and cracks on large structure (*e.g.* bridges, pressure containers, and pipe lines). The analysis of the AE signals (transient elastic waves) can also be used to characterize the degradation mechanisms (crack growth, friction, delamination, matrix cracking, corrosion, etc) of various materials subjected to a stress by mechanical, pressure or thermal means. Recently, AE technique has also been successfully used to evaluate the degradation mechanisms of metal hydride electrodes for Ni-MH batteries [10-12] and Si-based electrodes [13,14], MnO₂-based electrodes [15,16], graphite electrode [17] and NiSb₂ electrode [18] for Li-ion batteries. Cracking of the active material and gas evolution are the main sources of AE signals identified in these studies.

In the present work, AE technique is used for the first time to monitor the mechanical degradation of sulfur electrodes depending on the nature of the binder (polyvinylidene difluoride (PVdF) compared to carboxymethylcellulose (CMC)) and the geometry of the current collector (flat Al foil compared to porous non-woven carbon paper). The AE results

are linked to the electrochemical behavior of the electrodes and complemented by SEM analyses and scratch tests.

2. Experimental

2.1. *Electrode preparation*

Composite electrodes were made using as received sulfur (S) powder (~325 mesh, Alfa Aesar) as an active material, carbon black (CB) (Super P[®] Li, Timcal) as a conductive additive and PVdF (Solef[®] 6020 grade, Solvay) or carboxymethylcellulose (CMC) (DS=0.9, Mw=700,000, Sigma-Aldrich) as a binder. The electrode composition was fixed to 80/10/10 wt% (S/CB/binder). Two types of current collector were used: a conventional Al foil (20 μm thick, MTI) and a non-woven carbon paper (CP) (210 μm thick, H2315 grade, Freudenberg). This latter is composed of randomly dispersed carbon fibers (~10 μm diam.), and has an average porosity of 80%, an areal weight of 9.5 mg cm⁻² and a BET surface area of about 0.05 m² g⁻¹ [19]. Depending of their binder and current collector, the four different sulfur electrodes evaluated in the present study are labelled as PVdF/Al, CMC/Al, PVdF/CP and CMC/CP.

First, S and CB powders were manually ground for 15 minutes in an agate mortar with addition of a few drops of cyclohexane. Once the cyclohexane was evaporated, a S+CB composite powder was recovered. In the case of PVdF-based electrodes, a 12 wt% solution of PVdF dissolved for several hours in N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP) (anhydrous, 99.5%, Sigma Aldrich) was added to the mixture. For CMC-based electrodes, a 3 wt% solution of CMC dissolved in deionized water was added to the ground mixture of S and CB powders. The resulting slurries were then mixed using a Fritsch Pulverisette 7 mixer at 500 rpm for 1 hour. The homogenized inks were coated onto the Al or CP current collector using a doctor-blade technique. The blade gap was tailored in order to obtain an areal sulfur loading of 4±0.4

$\text{mg}_{\text{sulfur}} \text{ cm}^{-2}$ for the different formulations. The electrodes were dried at 60°C for 24 hours in a vacuum oven and then cut into discs (\varnothing 14 mm).

The electrodes were then entered in an argon-filled glove-box where they were assembled in CR2032 two-electrode coin cells by stacking the sulfur electrode, a thick polyolefin non-woven tissue (Viledon®, Freudenberg) serving as electrolyte reservoir, a polypropylene separator (Celgard® 2400) and a disc of lithium metal (MTI) serving as counter and reference electrodes. A standard electrolyte was chosen, composed of 1 M lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide salt (LiTFSI, 99.95%, Solvay) and 0.1 M lithium nitrate additive (Aldrich) dissolved in a 1/1 volume ratio mixture of tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME, 99%, Aldrich) and 1,3-dioxolane (DIOX, anhydrous, 99.8%, Aldrich). 150 μL of electrolyte was poured onto the working electrode and the separators in order to completely soak the porosities of all the materials. The excess electrolyte was drained out when the cells were then sealed. Due to the porous volume of the CP current collector (\sim 20 μL), the volume of electrolyte retains within the cell is slightly higher than with Al current collector.

2.2. *Electrochemical-AE measurements*

The cells were galvanostatically cycled between 1.5 and 3.0 V using a VMP3 multichannel potentiostat/galvanostat (Bio-Logic, France) at C/50. This slow C-rate was chosen in order to properly distinguish the different plateaus and the transition steps occurring during discharge and charge. The values of the applied current were calculated based on the theoretical specific capacity of sulfur (1675 mAh g^{-1}) and the amount of sulfur in each electrode. Further cycling experiments were also performed under the same conditions using an Arbin® battery cycler. The electrode capacities are given per gram of sulfur.

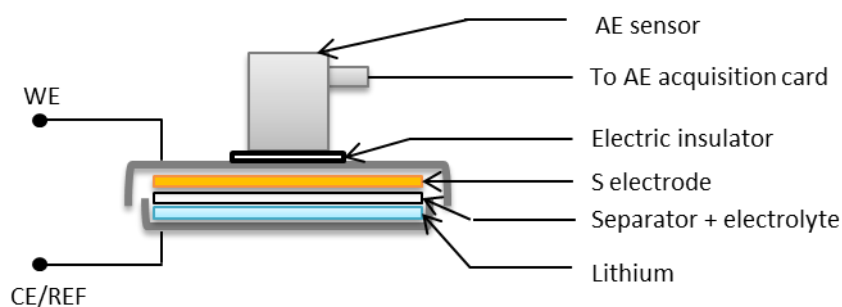


Fig. 1. Schematic diagram of the experimental setup coupling AE and electrochemical measurements on a coin cell.

The AE signals were recorded during cycling using a nano30 sensor (Mistras, operating frequency range 100-1000 kHz) applied with silicon vacuum grease on the positive side of the tested coin cell as schematized in **Fig. 1**. A Kapton® polyimide film was placed as a current insulator between the AE sensor and the coin cell. The AE signals were transmitted via an USB Node acquisition card (Mistras) to the computer. The AE acquisition parameters are listed in **Table 1**. The acoustic signals were measured and treated using AEWIn and Noesis softwares (Mistras). AE signals with a peak frequency lower than 80 kHz, amplitude lower than the 27 dB threshold or less than 2 counts, considered as noise events, were eliminated. From the AE waveform, characteristic parameters of the AE signal can be extracted such as its amplitude, duration, peak frequency, and count number. In addition, Fast Fourier Transform (FFT) of the AE signals was performed to determine their frequency components. As a result of the little amount of AE signals measured for each experiment, any clustering study of the data did not bring any significant result. The electrochemical AE experiments were performed at least 3 times for each electrode formulation to confirm their repeatability.

Table 1. Acquisition parameters of the acoustic signals.

Pre amplification gain	40 dB
Threshold	27 dB
Analog filter	20 kHz – 1 MHz
Length / Pre-trigger / Sample rate	1000 dots / 20 μ s / 5 MHz
Peak definition time (PDT) / Hit definition time (HDT) / Hit lockout time (HLT)	100 μ s / 300 μ s / 500 μ s

2.3. *Morphological characterization*

Surface and cross-sectional SEM observations of the electrodes in the pristine state and after the 1st discharge plateau were performed using a Tescan VEGA 3 microscope. The cycled electrodes were gently rinsed with 1,3-dioxolane in an Ar-filled glove box and then dried under vacuum for 12 hours prior to SEM analysis.

2.4. *Mechanical characterization*

Scratch tests were performed on the sulfur electrodes coated on aluminum current collector in order to assess their mechanical properties. These tests were not possible on the electrodes coated on carbon paper as it broke during the experiments. The scratch test consisted in scratching the surface of the electrode at a constant speed of 100 mm min⁻¹ using a stainless steel tip on which different weights are applied, here ranging from 10 to 1000 g.

3. Results and discussion

3.1. *Electrode morphology*

Fig. 2 shows surface and cross-section SEM images of the electrodes before cycling and after the 1st plateau of discharge. This cycling period was chosen as AE activity was mainly detected during the 1st plateau of discharge (see below).

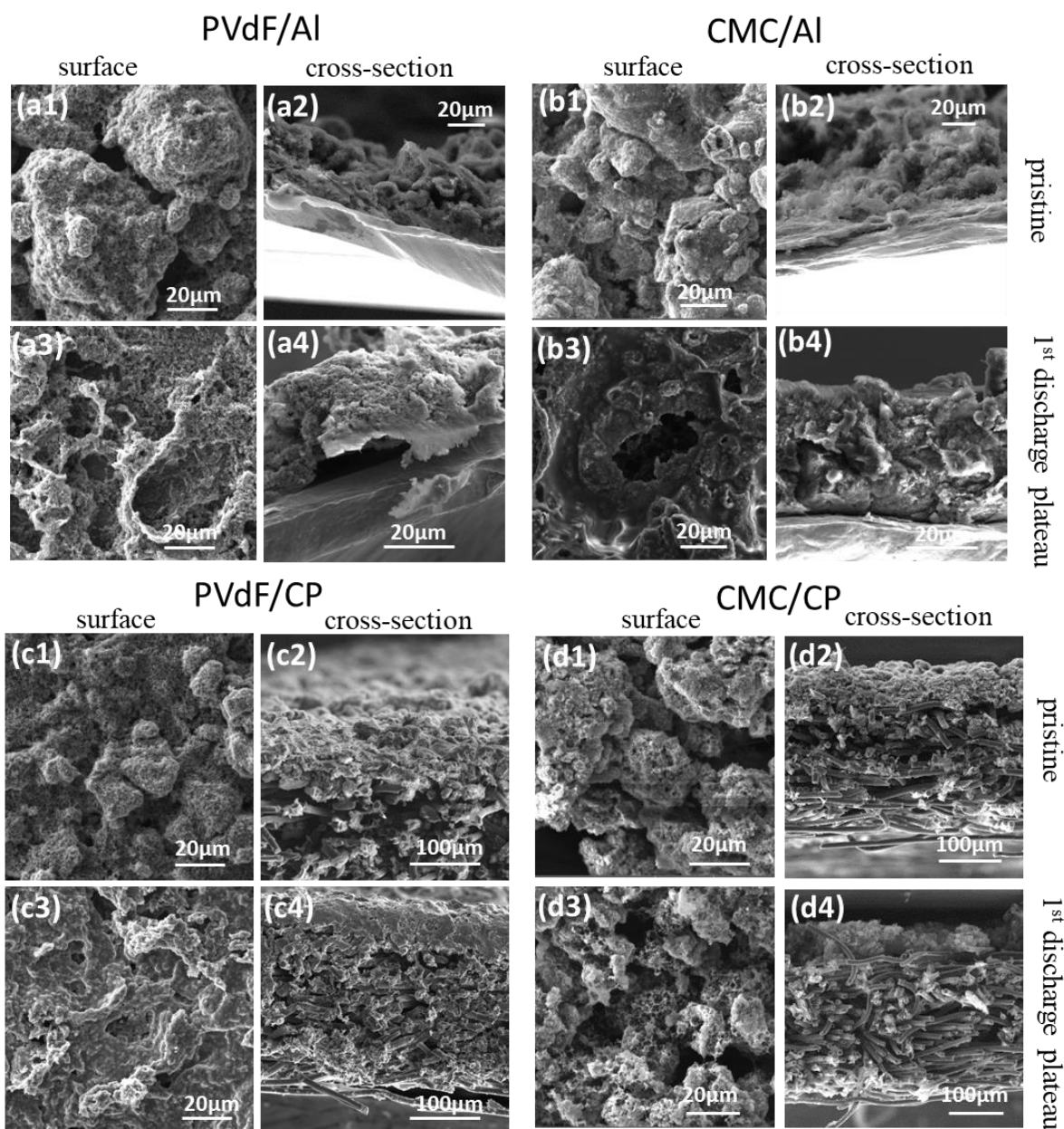


Fig. 2. Surface and cross-section SEM images of the PVdF/Al (a), CMC/Al (b), PVdF/CP (c) and CMC/CP (d) electrodes before cycling (1,2) and after the 1st discharge plateau (3,4).

At the pristine state, the surface morphology of the coatings is similar for the different electrode formulations. The sulfur particles of irregular shape and with a diameter ranging from about 10 to 40 μm are well discernible. They appear rather well interconnected thanks to the binder and homogeneously covered with submicrometric CB particles. For the electrodes made with a CP current collector, even though part of the electrode slurry (S/CB/binder) have penetrated the porosity of the current collector, it can be observed that

the main part remains sitting on top of the surface of the carbon paper (see cross-section images in **Fig. 2 c2** and **d2** with the PVdF and CMC binder, respectively), forming a carbon binder layer (CBL) at the top of the electrode. However, its penetration seems to be deeper with the PVdF-based coating. This is confirmed in **Fig. 3**, which displays the evolution of the electrode thickness (without current collector) versus its areal sulfur loading for each studied

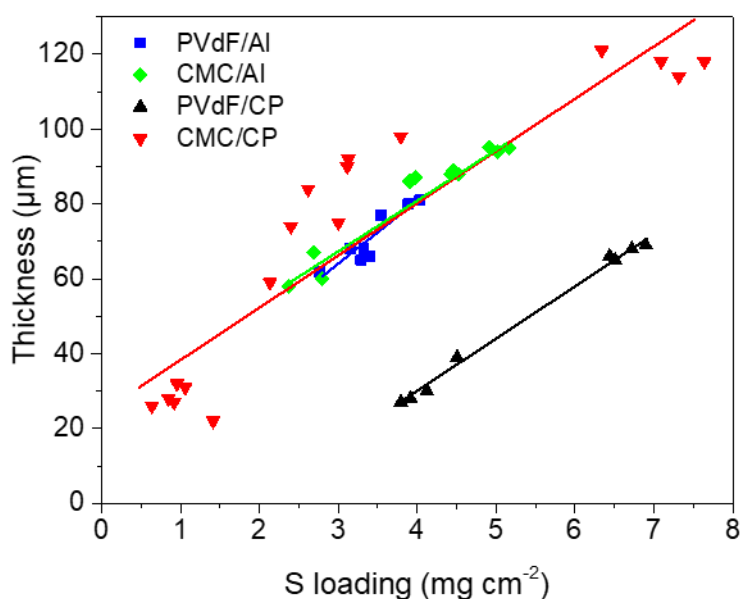


Fig. 3. Evolution of the thickness of the electrode coating as a function of the areal S mass loading for different electrode compositions.

formulation. As expected, the thickness of the electrodes varies almost linearly with the S loading in all cases. However, for the PVdF/CP formulation, it can be seen that for a similar loading, the electrodes present a lower thickness (about 50 μm thinner) in comparison to their aluminum counterpart. This shows that the NMP-based ink has penetrated the current collector porosity. In contrast, in the case of CMC/CP electrodes, the thickness pattern observed is the same as for Al electrodes, indicating that the water-based ink did not penetrate the porosity of the current collector well during the induction. It can be due to the hydrophobic nature of the CP, causing the water-based ink to mainly remain at the surface of the current collector.

As shown clearly in **Fig. 2**, the dissolution of the sulfur particles during the 1st plateau of discharge leads to the apparition of large pores in the electrodes, independently of which binder or current collector was used. However, the electrode architecture seems to be better preserved with the CP current collector. One can also note the apparition of pores at the interface between the electrode film and the current collector. This is more apparent for the PVdF/Al electrode in which large delaminated zones can be observed (see **Fig. 2 a4**), suggesting a higher loss of adhesion to the current collector for this formulation.

3.2. *Mechanical properties*

The mechanical strength of the pristine PVdF/Al and CMC/Al electrodes was evaluated from scratch tests. These tests mainly give an indication of the adhesion strength of the electrode on the current collector. Its cohesion strength may also impact on the measurement since the scratch stylus needs to penetrate the electrode coating before to separate it from the current collector. Photographs of the results of scratch tests on both formulations are shown in **Fig. 4a-b**. It can be observed that for the PVdF-based electrode, the surface of the Al current collector starts to appear when the applied mass on the pin rises above 500 g, indicating that the electrode lost its adhesion to the current collector. In the case of the CMC-based electrode, the electrode sticks to the current collector even when a mass of 1000 g is applied on the pin, confirming a better adhesion to the current collector. This agrees with the study of Walus et al. showing from post-mortem analyses major delamination of the electrode coating from the current collector with PVdF binder in contrast to the CMC-based electrode, which was still well stuck to the Al current collector after 100 cycles [20]. A better adhesion strength was also observed with LiMn₂O₄ composite electrodes for which the load

to peel the electrode from the Al current collector was measured to be 5 times larger with CMC binder than with PVdF [21].

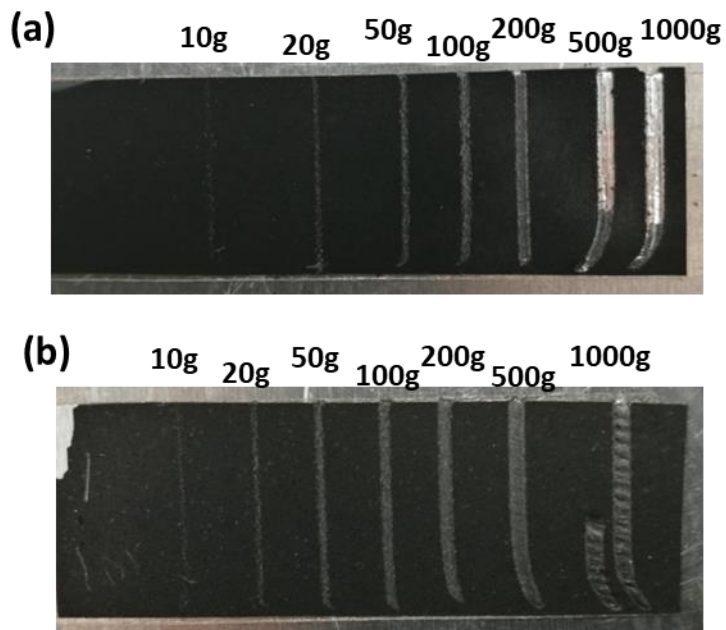


Fig. 4. Photographs of scratch test for the PVdF/Al (a) and CMC/Al (b) electrodes.

The higher efficiency of the CMC binder can be attributed to its carboxylate and hydroxyl functional groups likely to form strong bonds with both active materials and current collectors whereas the bonding ability of the PVdF binder comes from weak Van der Waals forces between its fluorine and hydrogen atoms [22]. Moreover, the extended conformation of CMC in solution can facilitate the formation of an efficient networking process of the conductive additive and active material in the composite electrode slurry, as shown for Si-based electrodes [23]. It was also shown that CMC, by playing a role of a dispersant, favors a homogeneous distribution of the carbon black conductive additive among the S particles, whereas much larger agglomerates are formed with PVdF binder [24].

3.3. Electrochemical behavior

The four formulations (PVdF/Al, CMC/Al, PVdF/CP and CMC/CP) with similar high loadings at $4\pm 0.4 \text{ mg}_{\text{sulfur}} \text{ cm}^{-2}$ were cycled at C/50 at room temperature. As shown in **Fig. 5a**, during the initial discharge, two characteristic plateaus are visible: (i) at ca. 2.3 V, which is commonly attributable to reduction of solid elemental sulfur and formation of soluble long chain polysulfides, and (ii) the lower plateau at ca. 2.0 V, related with the reduction of shorter chain polysulfides and the formation of solid products $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$. Both formulations coated on Al current collector delivered similar capacity values during the first discharge ($\sim 700 \text{ mAh g}^{-1}$ i.e. $\sim 3 \text{ mAh cm}^{-2}$). It can be seen in **Fig. 5a** that even though the initial polarization and the length of the first plateau is similar for both formulations, the polarization of the PVdF/Al electrode is higher during the second plateau, which may be due to a better dispersion of S/C particles in the electrode slurry while using CMC binder [23]. The initial discharge capacities obtained on CP current collector are higher with 820 and 1180 mAh g^{-1} for PVdF/CP and CMC/CP, respectively. As previously reported in literature [19,25-29], the use of CP enables a large increase of the length of the second plateau, indicating a better and more complete formation of Li_2S throughout the porous surface of the carbon current collector. The low polarization between the plateaus during discharge and charge also indicates better reaction kinetics using a 3D current collector. As generally observed, an important decrease of capacity is obtained during the first cycles, followed by its nearly stabilization (**Fig. 5b**). The obtained capacities for the 50th cycle are 230, 260, 520 and 860 mAh g^{-1} for the formulations PVdF/Al, CMC/Al, PVdF/CP and CMC/CP, respectively.

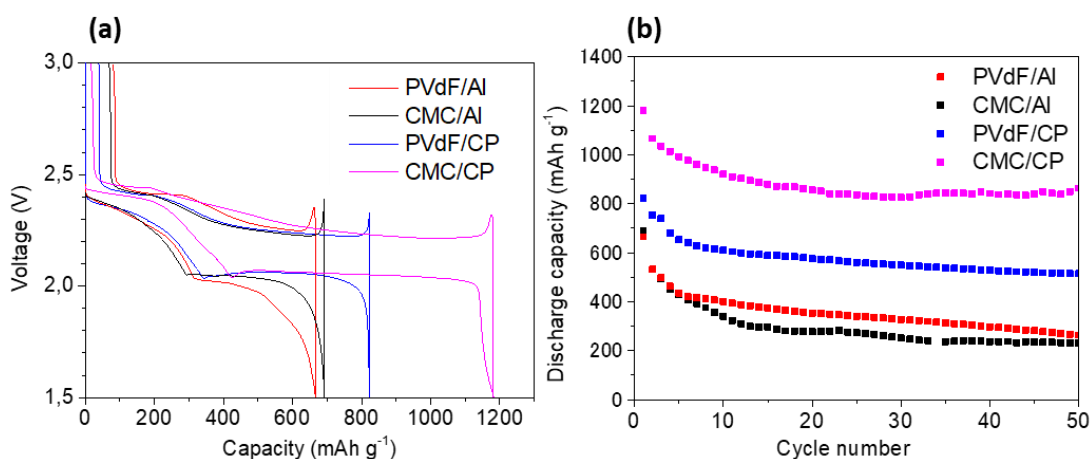


Fig. 5. Voltage profiles at the 1st cycle (a) and evolution of the discharge capacity with cycling (b) for the different electrode formulations. The S loading was $4 \pm 0.4 \text{ mg cm}^{-2}$. The electrode thicknesses (excluding the current collector) were about 30, 75, 85 and $95 \mu\text{m}$ for PVdF/CP, PVdF/Al, CMC/Al and CMC/CP respectively. The C-rate was C/50.

3.4. Evolution of the acoustic activity during cycling

Fig. 6a-d displays the typical evolution of cumulated acoustic activity (*i.e.* the number of detected AE signals per mg of sulfur in the electrode) along with the electrode potential during the first 3-4 cycles for the different electrode formulations. No major acoustic activity was detected during the subsequent cycles. The typical waveform of the detected acoustic signals for each formulation, as well as their FFT transform power spectra, are shown in **Fig. 7a-d**. Their main characteristics are summarized in **Table 2**. They are similar for the different electrode formulations, with a peak frequency around 300 kHz, an amplitude between 30 and 40 dB and one count to peak. According to the literature on acoustic emission [30-33], such AE characteristics are typical of the relaxing of mechanical stress related to the rupture of a material. However, these AE characteristics can hardly be assigned to a specific failure mechanism (*e.g.* initiation/growth of cracks, material dislocations, failure of bonds, fiber fracture, film delamination).

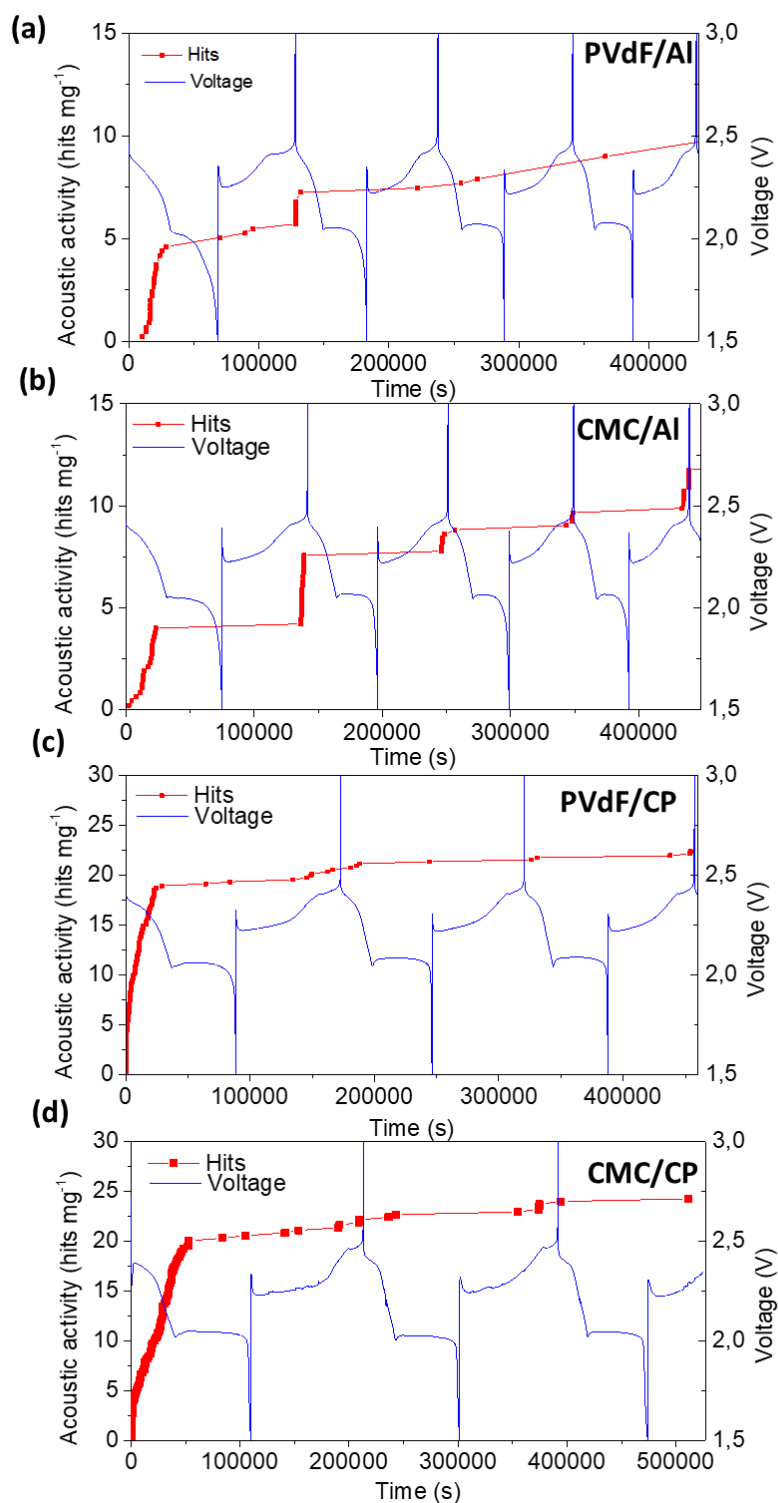


Fig. 6. Evolution of the cumulated acoustic activity and electrode potential during the first 3-4 cycles of the PVdF/Al (a), CMC/Al (b), PVdF/CP (c) and CMC/CP (d) electrodes.

For both PVdF/Al and CMC/Al formulations (**Fig. 6a** and **b**, respectively), an important acoustic activity is detected during the first plateau of the first discharge. During this step, the elemental sulfur representing 80% of the electrode mass is reduced in soluble polysulfide

species. This leads to the formation of large pores and a collapse of the electrode structure. Therefore, the acoustic activity can be linked to the relaxing of the mechanical stress resulting from decohesion and fracture of the binder/carbon/sulfur network. For the following cycles, no AE signals are detected during the discharge step, suggesting that the mechanical degradation of the electrode mainly occurs during the 1st discharge.

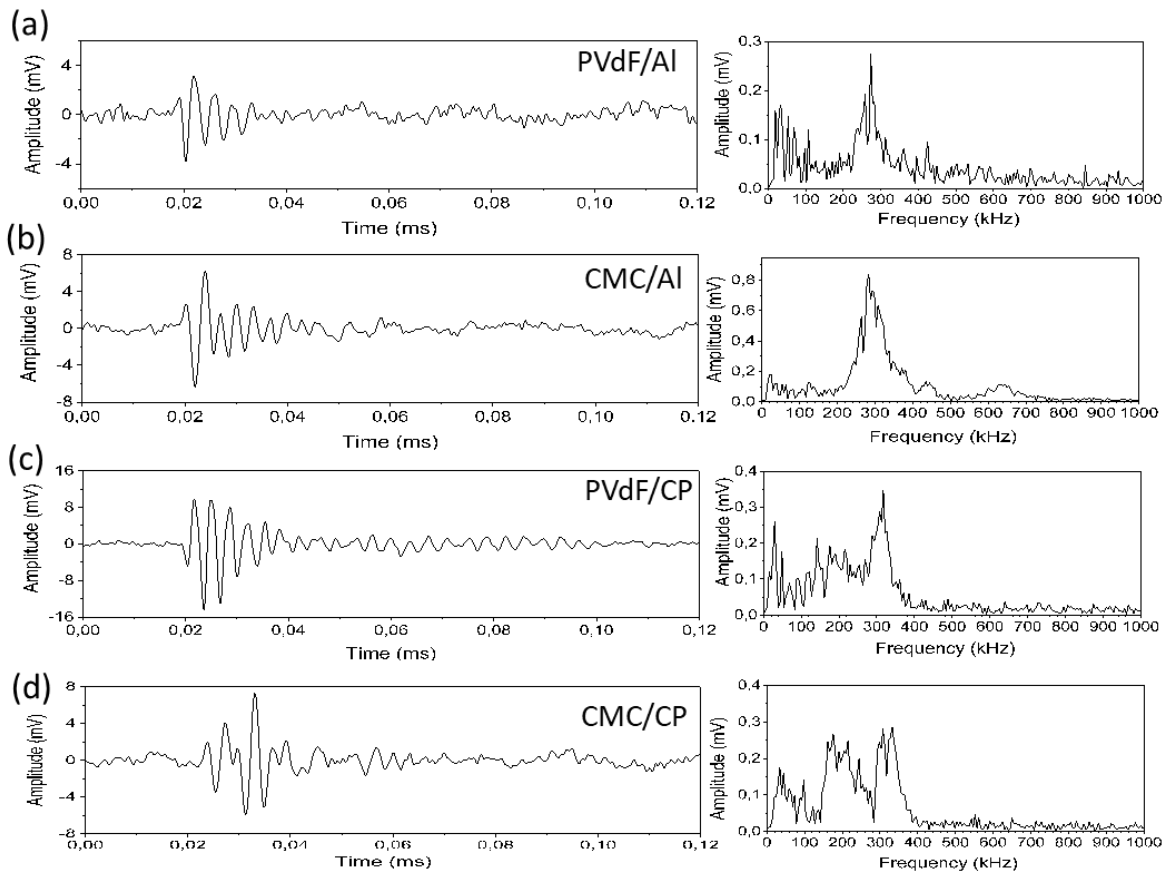


Fig. 7. Typical waveforms and FFT spectra of the AE signals detected during initial discharge of the PVdF/Al (a), CMC/Al (b), PVdF/CP (c) and CMC/CP (d) electrodes.

In addition a significant acoustic activity is detected at the end of the second plateau of the 1st charge, concomitantly with the formation of the last micrometric sulfur particles [34]. This acoustic activity presents the same characteristics (counts to peak, amplitude, peak frequency) as the one observed during the 1st discharge plateau (see **Table 2**), indicating that these signals are a consequence of the same type of phenomena. Indeed, the insoluble and micrometric sulfur particles formed into collapsed electrode at the end of the second plateau

of the charge may induce some constraints and mechanical stress inside the electrode, inducing acoustic response. The AE response is not observed in the all second plateau but only at the end of it just before the end of the charge, even if no significant polarization can be noticed. A decrease of the cutoff voltage at 2.5 V (instead of 3 V) may be a relevant way to decrease the mechanical stress (detected by AE), then improve the cyclability, without compromising the performance (capacity) of the cell.

Table 2. Main characteristics of the AE signals detected during the 1st cycle for the different electrode compositions.

	PVdF/Al		CMC/Al		PVdF/CP	CMC/CP
	1 st discharge plateau	End of 1 st charge	1 st discharge plateau	End of 1 st charge	1 st discharge plateau	1 st discharge plateau
Counts to peak	1.2 ± 0.6	1.1 ± 0.5	1.1 ± 0.3	1.2 ± 0.4	1.3 ± 0.7	1.4 ± 0.7
Amplitude (dB)	32 ± 5	30 ± 2	32 ± 4	32 ± 3	34 ± 5	35 ± 5
Peak frequency (kHz)	360 ± 50	320 ± 10	280 ± 10	280 ± 20	280 ± 20	270 ± 40

However, one can note that this AE activity is more intense for the CMC/Al formulation and is remnant during the subsequent cycles with however a lower intensity. This may reflect a better propagation of the acoustic waves to the AE sensor for the CMC/Al electrode due a lower loss of cohesion/adhesion during the 1st discharge plateau. This is in accordance with the higher mechanical strength of the CMC/Al electrode, as previously confirmed by scratch testing (**Fig. 4**) and SEM observations (**Fig. 2**).

The acoustic activities measured for the PVdF/CP (**Fig. 6c**) and the CMC/CP (**Fig. 6d**) formulations present very similar pattern, with a large amount of signals detected during the 1st discharge plateau, which is increased by a factor of four compared to the formulations on Al. This can be explained by a better propagation of the acoustic waves through the carbon fiber network composing the current collector. Moreover, small acoustic activity is detected during the formation of the sulfur particles at the end of the charge step as for Al current

collector. The sulfur particles are in particular formed into the CBL part of the electrode, in regard to the Super P[®] surface area [34] and may induce some constraints and mechanical stress inside the CBL. The attenuation of the acoustic response (standardized per gram of sulfur), compared to that measured at the end of the discharge on the Al-current collector, could be explained by the fact that the 3D structure of these electrodes favors overall a more homogeneous growth of the S particles during charging (in the CBL and CP parts), as suggested from X-ray tomography analyses [34]. This results in lower mechanical stress in the electrode, explaining the attenuation of the acoustic activity compared with the Al formulation, and favors a better capacity retention with cycling as shown in **Fig. 5b**.

Lastly, it must be noted that, whatever the electrode formulation, no significant AE activity is detected during the formation/consumption of insoluble Li₂S particles (occurring during the second plateau of the discharge and the first plateau of the charge, respectively). The nanometric size of the Li₂S particles [35], inducing low steric constraints inside the cathode, may be the reason of this absence of AE response.

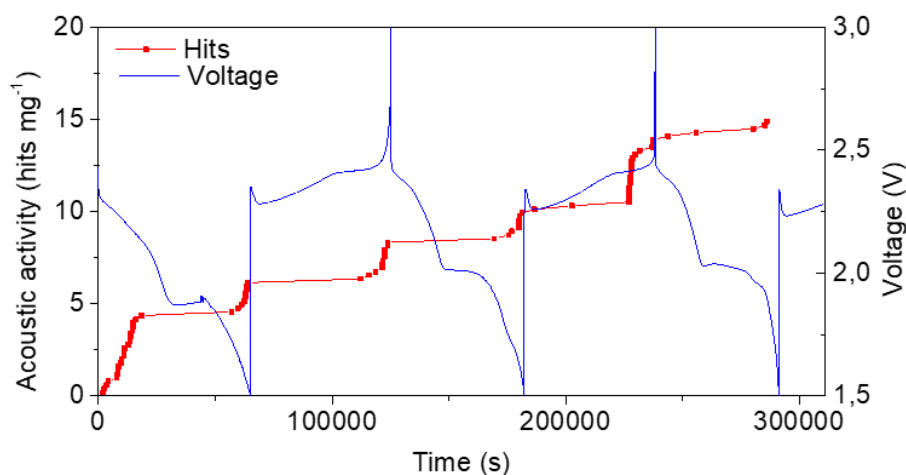


Fig. 8. Evolution of the cumulated acoustic activity and electrode potential during the first 3 cycles of a CMC/Al electrode displaying a large polarization at the end of discharge.

However, it is shown in **Fig. 8** that some AE activity can be detected at the end of the discharge in the case of large polarized electrode characterized by a non-abrupt potential

decrease at the end of the discharge. This can be a result of a non-optimal electrode elaboration causing acoustically emissive mechanical constraints and polarization during the insoluble Li_2S formation at the electrode surface. These concomitant responses (electrochemical and acoustic emission) clearly indicate the influence of mechanical stress on the kinetics of the electrochemical reaction.

4. Conclusions

This work focused on the study of four different S-based electrode formulations and through the means of *operando* acoustic emission. Foremost, it has been confirmed that the combination of CMC binder and porous 3D carbon paper current collector allowed for improved performance, with an initial capacity of 1180 mAh g^{-1} ($\sim 4.5 \text{ mAh cm}^{-2}$) with a stabilization over 860 mAh g^{-1} after 50 cycles. Moreover, it has been demonstrated that the AE technique is a suitable analytical tool to monitor not only the degradation phenomena occurring in the sulfur electrodes upon cycling, but could also be used to enlighten its mechanical behavior upon cycling in a non-destructive way, unlike other post-mortem techniques more widely used currently. The evolution of the cumulated acoustic activity as a function of the electrode potential during the first few cycles has shown that the collapsing of the electrode resulting from the dissolution of sulfur occurs mainly during the first plateau of the first discharge. The micrometric sulfur formation at the end of charge also induces mechanical constraint mitigated by the use of a 3D current collector. A decrease of the cut-off voltage at 2.5 V may be an efficient way to improve the cell cyclability by decreasing the mechanical stress inside the electrode without compromising its capacity. AE activity could also be detected at the end of the discharge with a not optimal electrode

formulation/elaboration indicated the link between polarization associated with the formation of Li_2S and mechanical stress.

Acknowledgements

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada (Grant No. RGPIN-2016-04524) and the Auvergne Rhône-Alpes region (France) for supporting this work.

References

- [1] 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.
- [2] R. Van Noorden, A better battery, *Nature* 507 (2014) 26.
- [3] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.* 1 (2016) 1.
- [4] M. Hagen, D. Hanselmann, K. Ahlbrecht, R. Maça, D. Gerber, J. Tubke, Lithium-sulfur cells: the gap between the state-of-the-art and the requirements for high energy battery cells, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1401986.
- [5] A. Manthiram, Y. Fu, S-H. Chung, C. Zu, Y-S. Su, Rechargeable lithium-sulfur batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11751.
- [6] R. Kumar, J. Liu, J-Y. Hwang, Y-K. Sun, Recent research trends in Li–S batteries, ***J. Mater. Chem. A*** 6 (2018) 11582-11605.
- [7] H-J. Peng, J-Q. Huang, X-B. Cheng, Q. Zhang, Review on High-Loading and High-Energy Lithium–Sulfur Batteries, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1700260.
- [8] J. Conder, C. Marino, P. Novak, C. Villevieille, Do imaging techniques add real value to the development of better post-Li-ion batteries?, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 3304.
- [9] G. Tonin, G. Vaughan, R. Bouchet, F. Alloin, M. Di Michiel, L. Boutafa, J.-F. Colin, C. Barchasz, Multiscale characterization of a lithium/sulfur battery by coupling *operando* X-ray tomography and spatially-resolved diffraction, *Sci. Rep.* 7 (2017) 2755.
- [10] A. Etienne, H. Idrissi, L. Roué, On the decrepitation mechanism of MgNi and LaNi₅-based electrodes studied by in situ acoustic emission, *J. Power Sources* 196 (2011) 5168.

- [11] A. Etienneble, P. Bernard, H. Idrissi, L. Roué, New insights into the pulverization of LaNi₅-based alloys with different Co contents from electrochemical acoustic emission measurements, *Electrochim. Acta* 186 (2015) 112.
- [12] H. Inoue, R. Tsuzuki, S. Nohara, C. Iwakura, In situ monitoring of hydrogen storage alloy negative electrode during charging by an acoustic emission technique, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A504.
- [13] K. Rhodes, N. Dudney, E. Lara-Curzio, C. Daniel, Understanding the Degradation of Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries Using Acoustic Emission, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1354.
- [14] A. Tranchot, A. Etienneble, P.-X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries, *J. Power Sources* 279 (2015) 259.
- [15] T. Ohzuku, H. Tumura, K. Sawai, Monitoring of particle fracture by acoustic emission during charge and discharge of Li/MnO₂ cells, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 3496.
- [16] N. Kircheva, S. Genies, C. Chabrol, P.-X. Thivel, Evaluation of acoustic emission as a suitable tool for aging characterization of LiAl/LiMnO₂ cell, *Electrochim. Acta* 88 (2013) 488.
- [17] N. Kircheva, S. Genies, D. Brun-Buisson, P.-X. Thivel, Study of solid electrolyte interface formation and lithium intercalation in Li-ion batteries by acoustic emission, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A18.
- [18] C. Villevieille, M. Boinet, L. Monconduit, Direct evidence of morphological changes in conversion type electrodes in Li-ion battery by acoustic emission, *Electrochem. Comm.* 12 (2010) 1336.

- [19] S. Walus, C. Barchasz, R. Bouchet, J-F. Martin, J-C. Leprêtre, F. Alloin, Non-woven carbon paper as current collector for Li-ion/Li₂S system: understanding of the first charge mechanism, *Electrochim. Acta* 180 (2015) 178.
- [20] S. Waluś, A. Robba, R. Bouchet, C. Barchasz, F. Alloin, Influence of the binder and preparation process on the positive electrode electrochemical response and Li/S system performances, *Electrochim. Acta* 210 (2016) 492.
- [21] Z. Zhang, T. Zeng, Y. Lai, M. Jia, J. Li, A comparative study of different binders and their effects on electrochemical properties of LiMn₂O₄ cathode in lithium ion batteries, *J. Power Sources* 247 (2014) 1.
- [22] J-T. Li, Z-Y. Wu, Y-Q. Lu, Y. Zhou, Q-S. Huang, L. Huang, S-G. Sun, Water soluble binder, an electrochemical performance booster for electrode materials with high energy density, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1701185.
- [23] B. Lestriez, S. Bahri, I. Sandu, L. Roue, D. Guyomard, On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 2801.
- [24] M. He, L-X. Yuan, W-X. Zhang, X-L. Hu, Y-H. Huang, Enhanced cyclability for sulfur cathode achieved by a water-soluble binder, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 15703.
- [25] Z. Yuan, H.-J. Peng, J-Q. Huang, X-Y. Liu, D-W. Wang, X.-B. Cheng, Q. Zhang, Hierarchical free-standing carbon-nanotube paper electrodes with ultrahigh sulfur-loading for lithium–sulfur Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 6105.
- [26] J. Yan, X. Liu, H. Qi, W. Li, Y. Zhou, M. Yao, B. Li, High-performance lithium sulfur batteries with a cost-effective carbon paper electrode and high sulfur loading, *Chem. Mater.* 27 (2015) 6394.
- [27] Z. Li, J.T. Zhang, Y.M. Chen, X.W. Lou, Pie-like electrode design for high-energy density lithium–sulfur batteries, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8850.

- [28] X. Wang, T. Gaoa, F. Han, Z. Ma, Z. Zhang, J. Li, C. Wang, Stabilizing high sulfur loading Li–S batteries by chemisorption of polysulfide on three-dimensional current collector, *Nano Energy* 30 (2016) 700.
- [29] R. Fang, S. Zhao, P. Hou, M. Cheng, S. Wang, H.M. Cheng, F. Li, 3D interconnected electrode materials with ultrahigh areal sulfur loading for Li–S batteries, *Adv. Mater.* **28** (2016) 3374.
- [30] Z. Nazarchuk, V. Skalskyi, O. Serhiyenko, *Acoustic Emission. Methodology and Application*, Springer International Publishing, 2017.
- [31] G. Romhány, T. Czigány, J. Karger-Kocsis, Failure assessment and evaluation of damage development and crack growth in polymer composites via localization of acoustic emission events: a review, *Polymer Rev.* 57 (2017) 397.
- [32] S. Gholizadeh, Z. Lemana, B.T.H.T. Baharudin, A review of the application of acoustic emission technique in engineering, *Struct. Eng. Mech.* 54 (2015) 1075.
- [33] I. M. De Rosa, C. Santulli, F. Sarasini, Acoustic emission for monitoring the mechanical behavior of natural fibre composites: A literature review, *Composites: Part A* 40 (2009) 1456.
- [34] L. Zielke, C. Barchasz, S. Walus, 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 collector studied using X-ray phase contrast tomography, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10921.
- [35] F.Y. Fan, W.C. Carter, Y.M. Chiang, *Mechanism and kinetics of Li₂S precipitation in lithium-sulfur batteries*. *Adv. Mater.* 27 (2015) 5203.

3.2. Article 2: Sulfur-based electrode using a polyelectrolyte binder studied via coupled *in situ* synchrotron X-ray diffraction and tomography

Auteurs : Q. Lemarié^{a,b}, H. Idrissi^b, E. Maire^b, F. Alloin^c, P.X. Thivel^c, L. Roué^{a,*}

^a INRS- Énergie, Matériaux, Télécommunications, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada

^b INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR 5510, 69621 Villeurbanne, France

^c Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France

Revue : ACS Energy Materials

Publié en février 2020

doi : <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02108>

Résumé (abstract) en français

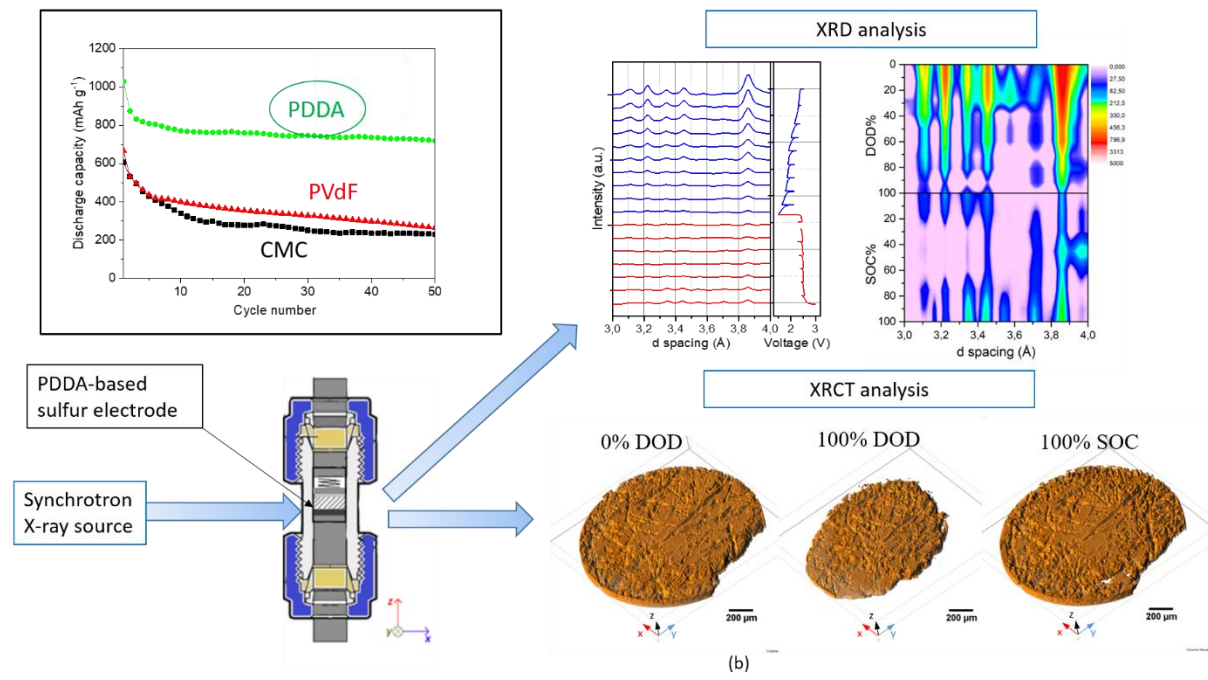
Les polyélectrolytes sont des liants prometteurs pour les électrodes positives à base de soufre de batteries Li/S, pouvant contrôler la diffusion des polysulfures dans l'électrolyte, mais leur impact sur l'évolution microstructurale de l'électrode au cours du cyclage est actuellement inconnu. Dans cette étude, des analyses couplées de diffraction et de tomographie à rayons X synchrotron *in situ* sont réalisées durant le 1^{er} et 11^{ème} cycles d'une électrode à base de soufre conçue avec liant polyélectrolyte en poly(diallyldiméthylammonium) bis(trifluorométhane sulfonyl)imide. Le soufre déposé à la fin de la 1^{ère} charge est majoritairement sous forme β -S₈ mais une fraction de α -S₈ est également déposée durant la 1^{ère} charge sur des particules de α -S₈ résiduelles n'ayant pas réagi au cours de la décharge. Aucun α -S₈ n'est détecté lors du 11^{ème} cycle, suggérant que le α -S₈ résiduel réagit progressivement au cours du cyclage. Le domaine carbone/liant n'est pas discernable dû à des limitations de résolution spatiale et de contraste et ainsi, son évolution au cours du cyclage et son rôle spécifique dans les processus de dissolution et de déposition du soufre ne peut pas être clairement établi. Cependant, le fait qu'aucun effondrement de l'électrode dans les zones vidées de soufre n'est observé (contrairement à ce qui est observé dans la littérature avec un liant conventionnel de type PVdF) suggère que le polyélectrolyte utilisé dans la présente étude est un liant efficace pour conserver l'architecture de l'électrode au cours du cyclage.

Abstract

Polyelectrolytes are promising binders for sulfur cathodes of Li/S batteries, with an ability to control the diffusion of polysulfides into the electrolyte, but their impact on the microstructural evolution of the electrode with cycling is presently unknown. In this study, coupled *in situ* synchrotron X-ray diffraction and tomography analyses are performed during the 1st and 11th cycles of a sulfur-based electrode made with poly(diallyldimethylammonium) bis(trifluoromethane sulfonyl)imide as a polyelectrolyte binder. Sulfur deposited at the end of the 1st charge is mainly β -S₈ but some α -S₈ is also deposited during the 1st charge on the unreacted α -S₈ particles. No α -S₈ is detected at the 11th cycle, suggesting that remaining α -S₈ reacts progressively with cycling. The carbon-binder domain is not discernible due to spatial and contrast resolution limitations and thus, its evolution with cycling and its specific role on the sulfur dissolution and deposition processes cannot be clearly established. However, the fact that there is no collapsing of the electrode in the sulfur-depleted zones (in contrast to what was observed in literature with a conventional binder such as PVDF) suggests that the present polyelectrolyte is an efficient binder to preserve the electrode architecture upon cycling.

Keywords: sulfur electrode, Li/S batteries, polyelectrolyte binder, *in-situ* X-Ray tomography, *in-situ* X-Ray diffraction

Graphical Abstract



1. Introduction

With the inability of today's Li-ion batteries to fully meet electric vehicle (EV) requirements and the rarefaction and high cost of some of its materials, especially cobalt¹, it has become a necessity to search for a successor to the Li-ion system. For this purpose, the lithium-sulfur (Li/S) system is currently one of the most promising technologies.² Elemental sulfur is both low-cost and abundant and can provide a theoretical specific capacity of 1675 mAh g⁻¹, leading to a theoretical energy density of 2567 Wh kg⁻¹ for Li/S system *versus* 387 Wh kg⁻¹ for typical graphite/LiCoO₂ system.³ However, the Li/S system is based on an entirely different chemistry than Li-ion batteries and faces several issues, such as insufficient cycle life and volumetric energy density, which need to be addressed and resolved before possibility of commercialization.

Charge transfer in Li/S batteries is operated via a series of chemical and electrochemical reactions involving dissolution and precipitation of sulfur species, inducing important morphological changes of the positive electrode. The phase transformation of the positive active material upon discharge (from initial solid S₈ to precipitated solid Li₂S) involves going through the formation of soluble species (Li₂S_n, 8 ≥ n > 2).⁴ The dissolution of these intermediate polysulfide species and their diffusion to the lithium metal electrode can lead to several of the main issues of Li/S systems, such a progressive loss of active material, self-discharge, or "shuttle reactions", causing low coulombic efficiency and reduced cycle life. Therefore, many different ways are investigated in order to get a better control on these mechanisms on a molecular scale, including works on electrolyte composition⁵, separator modifications⁶, or nano-scale sulfur encapsulation.⁷

Polyelectrolytes are polymers composed of ionizable groups charged either positively or negatively. Thanks to their combined polymer and electrolyte properties, they have been used in various applications, among which corrosion protective coatings.^{8,9} In a recent work¹⁰, the usability of polyelectrolyte binders for sulfur-based electrodes has been demonstrated and have shown highly promising performance in terms of capacity retention and rate capability at high areal sulfur loading, making their operation possible with high accessible capacity (up to $\sim 8 \text{ mAh cm}^{-2}$) at high C-rates (up to 2 C) and with high areal sulfur loadings (up to 8.1 mg cm^{-2}). This is related to the ability of the cationic polyelectrolyte binder to (i) restrict the diffusion of soluble polysulfide species from the porous carbon sulfur host into the electrolyte due to the preferential and strong electrostatic interactions of the lithium polysulfides with the cationic polymer backbone and (ii) facilitate the lithium ion transport in the sulfur electrode thanks to the reconfigurable network of mobile anions associated with the cationic polymer backbone. On the other hand, the binder can also have a major influence of the mechanical properties (adhesion and cohesion strengths) of the electrode, which are likely to impact on the morphological degradation of the electrode (*e.g.* collapse, delamination from the current collector) associated with the sulfur dissolution upon cycling. To the best of our knowledge, the impact of the polyelectrolyte type binder on the morphological evolution during cycling of sulfur electrodes has never been evaluated.

In situ X-ray diffraction (XRD) and X-ray computed tomography (XRCT) are without contest some of the most powerful analytical tools to characterize the structural and morphological changes of battery electrodes upon cycling.¹¹ XRCT is a non-destructive 3D imaging technique that enables the extraction of crucial quantitative parameters such as volume fraction, size distribution, tortuosity or connectivity of the different phases inside the electrodes. In order to access those parameters, the different phases (*e.g.* active material, carbon and binder

additives, electrolyte, current collector, separator) need to be differentiated (“segmented”) through image processing and analytical procedures. The use of a synchrotron X-ray source not only enables phase contrast imaging, which accentuates the differentiation, but also grants a better spatial resolution (few tens of nm *versus* few μm for laboratory X-ray sources) and shorter acquisition times.

For the past years, *in situ* laboratory XRD^{12–15}, and *in situ* synchrotron XRD^{16–23} have been used to monitor the evolution of crystalline sulfur species in various positive electrode formulations. In most studies, diffraction peaks from $\alpha\text{-S}_8$ and $\beta\text{-S}_8$ are identified and their evolution is quantified during discharge and charge. In some cases, Li_2S peaks were also identified^{13,16,21}, and in some more rare cases, polysulfide species were observed.^{17,24} Although *in situ* synchrotron XRCT has been used by many groups to characterize lithium-ion battery electrodes, such as silicon-based anodes^{25,26}, LiCoO_2 ²⁷ or NMC²⁸ positive electrodes, it is only very recently that S-based electrodes have started to be investigated.^{29–31,19} Yermukhambetova et al. studied sulfur evolution at a nanometric scale in conventional electrodes.²⁹ Zielke et al. were able to follow the dissolution and deposition of sulfur inside a porous carbon electrode.³⁰ Tonin et al. confirmed these observations by combining *operando* XRCT with XRD and also characterizing the morphological changes in the lithium anode.³¹ Yu et al. combined several X-ray based techniques to follow the evolution of sulfur clusters as well as Li_2S formation and the influence of current density.¹⁹

In the present work, a sulfur cathode integrating a polyelectrolyte binder (poly(diallyldimethylammonium) bis(trifluoromethane sulfonyl)imide) is studied by coupled *in situ* synchrotron XRD and XRCT performed during the 1st and 11th cycles. Those techniques were chosen in order to assess if the use of this polyelectrolyte binder has an impact on the

electrode morphology evolution during cycling and degradation, on top of its aforementioned advantageous properties. The sulfur dissolution and deposition processes are observed and their occurrence depending on the cycling stage, spatial position in the electrode and size of the sulfur particles is highlighted. The absence of electrode collapsing in the sulfur-depleted zones is also highlighted.

2. Experimental

2.1. Polyelectrolyte binder synthesis

The polyelectrolyte binder used in this work was a poly(diallyldimethylammonium) bis(trifluoromethane sulfonyl)imide, abbreviated PDDA-TFSI. It is obtained by exchanging the Cl⁻ anion of PDDACl with the TFSI⁻ anion of LiTFSI.^{10,32} To do so, 2.4 g (0.015 monomer mole) of PDDACl solubilized in water (20 wt%, Sigma-Aldrich) was mixed with 5 g (0.017 mole) of LiTFSI salt (99.95%, Sigma-Aldrich) and 150 mL of deionized water and was stirred for 72 hours. A dense and insoluble light-colored precipitate formed in the mix, which was centrifuged allowing the supernatant solution to be removed. The obtained precipitate was then quickly dried and was mixed again with 2 g (0.007 mole) of LiTFSI in 80 mL of acetone, ensuring the full completion of the anionic exchange reaction, as confirmed from ¹⁹F NMR analysis (not shown). After 12 hours of stirring, the mixture was concentrated by evaporating the acetone. It was then precipitated in 500 mL of deionized water under stirring for several hours, before being filtered and dried.

2.2. Materials and electrode preparation

The synthesized PDDA-TFSI was used as a binder material in composite sulfur electrodes. As received sulfur (S) powder (-325 mesh, 99.5%, Alfa Aesar) was used as active material and carbon black (CB) (Super P Li, Timcal) as a conductive additive. The electrode composition was

fixed to 70/20/10 wt% (S/CB/binder). An aluminum foil (20 μm thick, MTI) was used as current collector. Polyvinylidene difluoride (PVdF) and carboxymethylcellulose (CMC) binders were also used in composite electrodes to compare the electrochemical performance of the different binders. Depending of the nature of their binder (PDDA-TFSI, PVdF and CMC), the three electrodes formulations were respectively labelled as PDDA, PVdF and CMC.

S and CB powders were manually ground in an agate mortar for 15 minutes with addition of a few drops of cyclohexane in order to get a homogeneous composite. After evaporation of the cyclohexane, the resulting S+CB powder was recovered. The PDDA-TFSI binder was weighed and dissolved in N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (anhydrous, 99.5%, Sigma Aldrich) until a 12 wt% solution was obtained. It was then poured into a silicon nitride vial along with three silicon nitride milling balls, to which the S+CB powder was added. The slurry was mixed using a Fritsch Pulverisette 7 mixer at 500 rpm for 1 hour. The resulting homogenized ink was coated onto the Al current collector using a doctor-blade technique, where the blade gap was tailored in order to keep the areal sulfur loading of the electrodes as constant as possible. A blade gap of 300 μm gave a dry coating of $70\pm 5 \mu\text{m}$ with a sulfur loading of $2\pm 0.3 \text{ mg}_{\text{sulfur}} \text{ cm}^{-2}$. The electrodes were dried at 60°C for 24 hours in a vacuum oven before being cut into discs ($\varnothing 14 \text{ mm}$ for coin cells and $\varnothing 2.5 \text{ mm}$ for synchrotron cells) and stored in an argon-filled glove-box. PVdF and CMC-based electrodes were constructed in a similar way as described in our previous work.³³

2.3. *Cell assembly*

Conventional CR2032 two-electrode coin cells were used for the electrochemical testing of the electrodes. The cells were assembled in the glove box by stacking the sulfur electrode, a thick polyolefin non-woven tissue (Viledon, Freudenberg) serving as electrolyte reservoir

and separator, a polypropylene separator (Celgard 2400) and a disc of lithium metal (MTI) serving as counter and reference electrode. The selected electrolyte had a standard composition of 1 M LiTFSI and 0.1 M lithium nitrate additive (Aldrich) dissolved in a 1/1 volume ratio mixture of tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME, 99%, Aldrich) and 1,3-dioxolane (DIOX, anhydrous, 99.8%, Aldrich). 150 μ L of electrolyte was poured onto the working electrode and the separators in order to completely soak the porosities of all the materials.

The cell used for *in situ* synchrotron XRCT/XRD measurements was a two-electrode Swagelok cell inspired from previous similar experiments in our group on Si-based electrodes.²⁵ As schematized in **Figure 1**, the S-based electrode diameter was 2.5 mm. The casing of the cell was made of perfluoroalkoxy alkane (PFA) polymer with a reduced wall thickness near the electrodes in order to lower X-ray attenuation during experiments. The positive sulfur electrode was placed onto an additional thick aluminum cylinder to avoid stainless steel connector to be visible in the imaged zone. A spring placed on the negative electrode side ensured the compression and the electrical contact of the cell components.

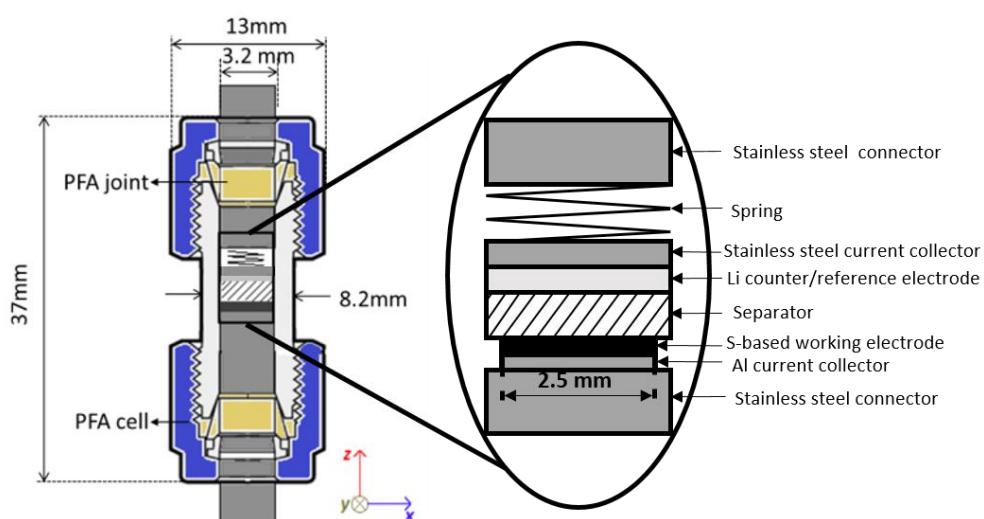


Figure 1. Schematic diagram of the electrochemical cell used for *in situ* synchrotron XRCT/XRD experiments

2.4. *Electrochemical measurements*

Coin cell cycling experiments were performed on a BTS4000 (Neware) battery cycler. For synchrotron experiments, a SP-300 potentiostat/galvanostat (Bio-Logic Science Instruments) was used. The cells were galvanostatically cycled between 1.5 and 3.0 V at a rate of C/50 or C/20. The values of the applied current were calculated based on the loading of each electrode and the theoretical capacity of sulfur (1675 mAh g⁻¹). The capacities are expressed in mAh per g of sulfur.

2.5. *In situ synchrotron X-ray tomography and X-ray diffraction*

In situ synchrotron XRCT and XRD measurements were performed on beamline ID11 at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (Grenoble, France). XRCT and XRD analyses were successively carried out every 30 minutes during the 1st and 11th cycles. The cell was cycled at C/20 and was set to open circuit potential (OCP) during the acquisition of the radiographs and diffraction patterns. The acquisition time of XRCT was ~15 min and ~2 min for XRD, with ~2 min for switching between the two configurations.

The tomography detector was coupled via an optical microscope to a thin phosphor scintillator. The diffraction detector used a fiber optic taper and a thicker phosphor scintillator.³⁴ The energy of the monochromated beam was set at 38 keV ($\lambda = 0.0326$ nm) and a beam size of 1×1 mm² for XRCT. The PyHST2 software³⁵ was used to reconstruct the 3D tomographic volumes of $1433 \times 1433 \times 490$ μm^3 with an isotropic voxel size of 0.7 μm (meaning a spatial resolution of about 1.4 μm). The dimensions of the imaged zone were calibrated to cover the whole active height of the cell, from the aluminum current collector on the positive electrode side to the stainless steel collector on the lithium electrode side. In order to reduce the size of the image stacks and facilitate the image analyses, the studied

zone was subsequently cropped from the bottom of the positive electrode up to the separator, corresponding to an analyzed volume of $1433 \times 1433 \times 70 \mu\text{m}^3$. The grayscale values in the presented pictures correspond to the attenuation coefficient, therefore denser and more attenuating regions appear brighter. All image processing and quantitative analyses were performed using the Fiji software.³⁶

The XRD detector was placed at a distance of 25 cm of the sample. The energy of the beam was the same as XRCT measurements, and the incident beam size was restricted down to $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ at FWHM. A total of 20 successive 2D XRD images were obtained for each cycling step, one diffraction scan being acquired in $20 \mu\text{m}$ steps along the vertical axis of the electrochemical cell. This way, the whole active height of the cell was covered, from the Al current collector on the positive electrode side up to the stainless steel collector on the negative electrode side. The 2D XRD pictures were integrated to obtain full XRD patterns. The background signal was measured on an empty Swagelok cell and was removed by subtraction from the XRD patterns.

3. Results and discussion

3.1. *Electrochemical performance*

The electrochemical performance of the electrode fabricated using polyelectrolyte PDPA binder was compared to the two more conventional formulations (PVdF and CMC) by cycling of coin cells at C/50 at room temperature. **Figure 2a** shows the evolution of the specific discharge capacities of all three formulations during 50 cycles. As already shown in our previous work³³ and in the literature³⁷, PVdF and CMC formulations show similar performance, with an initial discharge capacity of respectively 640 mAh g^{-1} and 610 mAh g^{-1} , quickly dropping during the first ten cycles to reach a value around 250 mAh g^{-1} after 50

cycles. On the other hand, the PDDA formulation presents an improved initial discharge capacity of 1050 mAh g^{-1} with a lower capacity decay upon cycling to reach a nearly stable discharge capacity of 730 mAh g^{-1} after 50 cycles, hence almost 3 times the capacity of the previous formulations. These results are in accordance with the study of Li *et al.* showing a higher initial capacity and a better capacity retention during prolonged cycling of S-based electrode with polyelectrolyte PDDA-TFSI binder compared to conventional PVdF binder.¹⁰

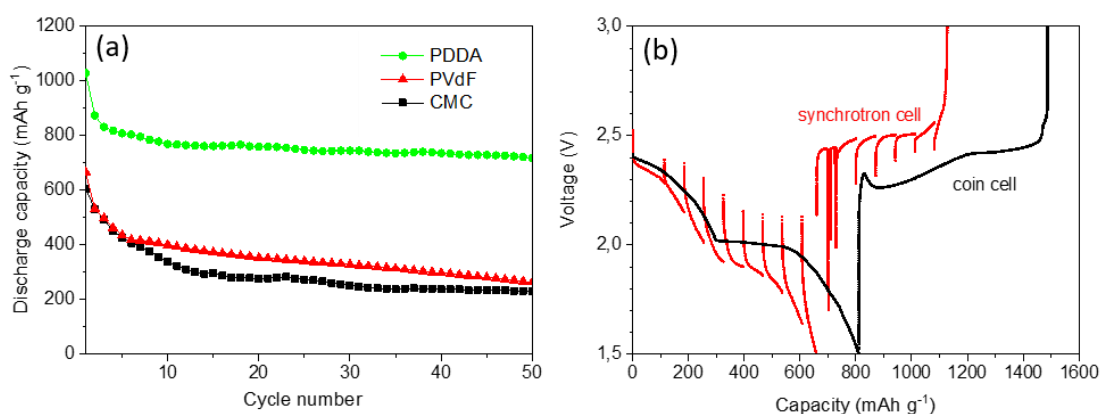


Figure 2. (a) Evolution with cycling of the discharge capacities of PDDA, PVDF and CMC electrodes cycled in coin cell at C/50 and (b) First discharge/charge curves of a PDDA electrode cycled in coin cell and synchrotron cell at C/20. In all cases, the electrode loading is $2 \pm 0.3 \text{ mg}_{\text{sulfur}} \text{ cm}^{-2}$.

Figure 2b compares the voltage profiles of the PDDA electrode at C/20 during the 1st cycle performed in a CR2032 coin cell and in the synchrotron cell used for XRD and XRCT experiments. The interruptions in the voltage profile of the synchrotron cell correspond to the XRD-XRCT acquisition steps during which the cell was let in open circuit. These OCP periods of ~20 min per acquisition step are deleted in **Figure 2b**. First, it can be seen that the initial discharge capacity of the coin cell at C/20 is lower than at C/50, here reaching 810 mAh g^{-1} (vs. 1050 mAh g^{-1} at C/50 in **Figure 2a**). The discharge capacity of the synchrotron

cell at C/20 is lower, with an initial value of 660 mAh g⁻¹. Most of the difference in the discharge capacities of the two cell configurations resides in the length of the second discharge plateau, noticeably shorter for the synchrotron cell. During this plateau, the polysulfide species (Li₂S_n, 8 ≥ n > 2) dissolved in the electrolyte are reduced in shorter polysulfide chains and solid products Li₂S₂/Li₂S are formed. A shorter plateau can mean a lower amount of solid products being precipitated associated with an incomplete reduction reaction. The charge capacity of the synchrotron cell is also noticeably smaller, *i.e.* 470 mAh g⁻¹ compared to 680 mAh g⁻¹ with the coin cell. A possible explanation is that some dissolved polysulfides diffuse outside the electrode during the successive OCP periods (cumulated duration of ~6 h over the first discharge/charge period of ~14 h) and thus become inaccessible for further electrochemical reaction. However, cycling experiments performed with the synchrotron cell but without current interruption periods display similar performance (not shown). Actually, as evidenced in **Figure 2b**, the electrode polarization is much higher with the synchrotron cell than with the coin cell, resulting in a less deep (incomplete) discharge. Its higher polarization resistance may be due to an imperfect contact of the S-electrode with the current collector because of its small size and the lower compression of the cell, as this phenomenon has been observed on all our tested synchrotron cells, whatever the sulfur electrode formulation. In particular, a homogenous pressure inside the synchrotron cell is more difficult to control due to the reduced size of the electrodes (2.5 mm diam.) even if a spring has been used. This is also in accordance with the presence of an inactive zone at the center area of the S-based electrode in the synchrotron cell, as shown below from the XRCT analysis.

3.2. *In situ* synchrotron X-ray diffraction

Figure 3a-b shows the evolution of the diffraction patterns focused on the 3.0-4.0 Å d-spacing region during the 1st and 11th cycles respectively, along with the corresponding voltage profiles. The patterns obtained during discharge and charge are represented in blue and red, respectively. **Figure 3c-d** are color maps of the evolution of the XRD peak intensities upon cycling.

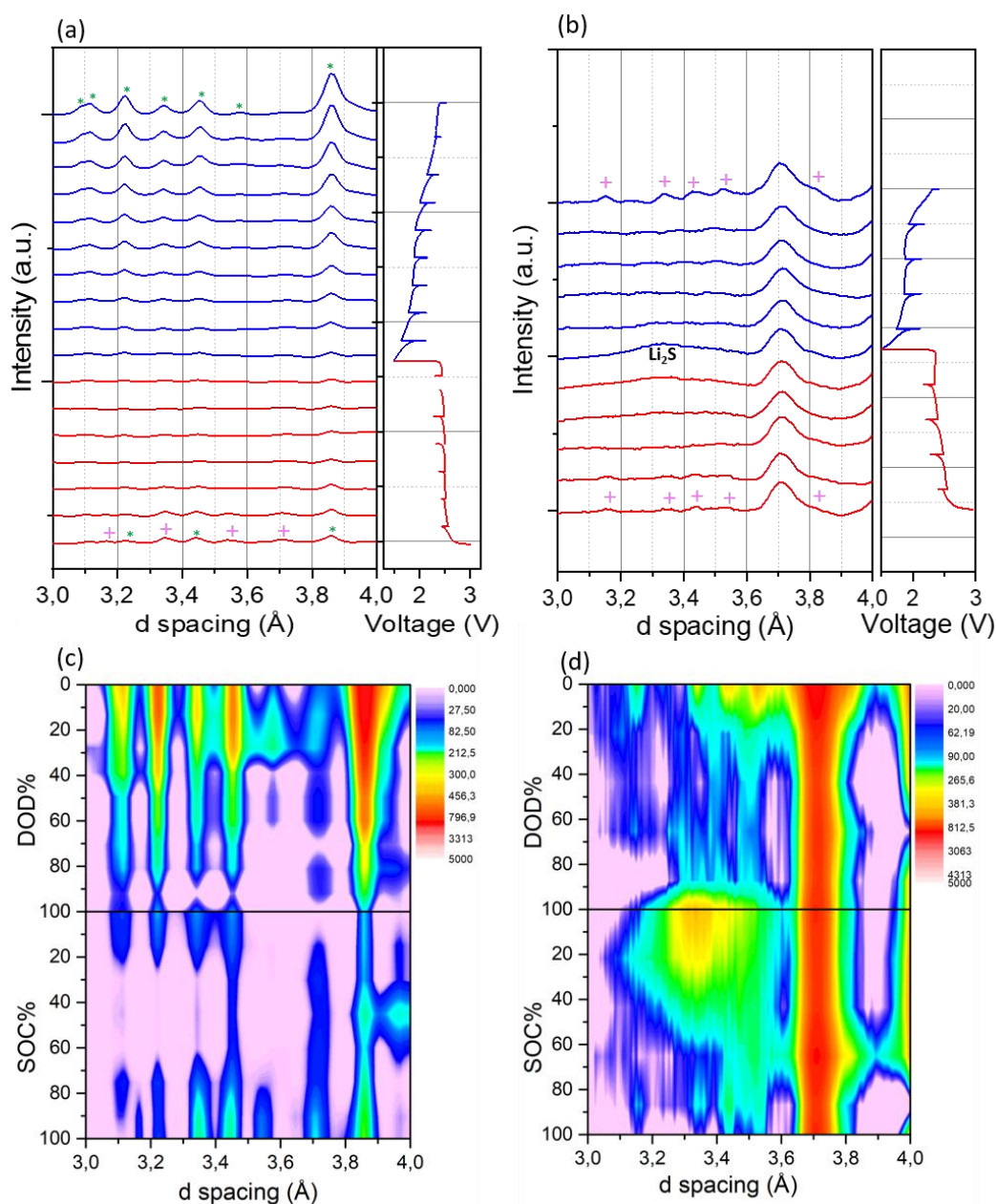


Figure 3. XRD patterns acquired during the 1st cycle (a) and 11th cycle (b) and color intensity mapping of corresponding patterns (c,d)

At the initial state, the observed XRD peaks can be attributed to α -S₈ and are marked with a (*) symbol in **Figure 3a**. In accordance with JCPDS 01-078-1888, these peaks can be observed at 3.09 Å (α -S₈(135)), 3.12 Å (α -S₈(313)), 3.22 Å (α -S₈(117)), 3.34 Å (α -S₈(311)), 3.45 Å (α -S₈(026)), 3.57 Å (α -S₈(133)) and 3.86 Å (α -S₈(222)). The intensity of those peaks decreases along the whole discharge. This is highlighted in **Figure 4**, which displays the relative variation of the added α -S₈ peak areas as a function of the depth-of-discharge (DOD) and state-of-charge (SOC) levels during the 1st cycle. The α -S₈ dissolution mainly occurs during the first plateau (first 4 steps of discharge) but is also observed during the second discharge plateau and is not fully completed at the end of the 1st discharge. This result differs from the study of Tonin et al.³¹ showing from operando synchrotron XRD analyses the complete disappearance of the α -S₈ peaks during the 1st discharge plateau. As previously said, this may be associated with some contact problem in our synchrotron cell, impacting on its discharge efficiency. No Li₂S peak can be detected at the end of the discharge. It can be explained by the low degree of crystallinity of the formed Li₂S that can preclude its clear detection by XRD.³⁸ This can also indicate an incomplete polysulfide reduction with the preferential formation of amorphous Li₂S₂ instead of crystalline Li₂S, in accordance with the low discharge capacity extracted from the 2nd plateau region (~350 mAh g⁻¹). At the very end of the 1st charge (starting around 70% of SOC), β -S₈ peaks, marked with a (+) symbol in **Figure 3a**, appear at 3.16 Å (β -S₈(311)), 3.34 Å (β -S₈(103)), 3.53 Å (β -S₈(122)) and 3.70 Å (β -S₈(-122)) in accordance with JCPDS 01-077-6252, even though a constant slight shift of about 0.04 Å⁻¹ can be noticed in the XRD observations. This shift only affects β -S₈. Hence, the fact that both α -S₈ and β -S₈ are crystallized at the same time may induce compatibility stresses inside the metastable β -S₈, possibly causing the observed shift in the β -S₈ peaks. Some of the initial α -S₈ peaks also gain slightly in intensity at the end of the charge (**Figure 4**), which is unexpected. As discussed below from the XRCT data,

it might be related to the presence of unreacted α -S₈ in the electrode, acting as nucleation sites for the partial oxidation of the polysulfides in α -S₈ instead of β -S₈.

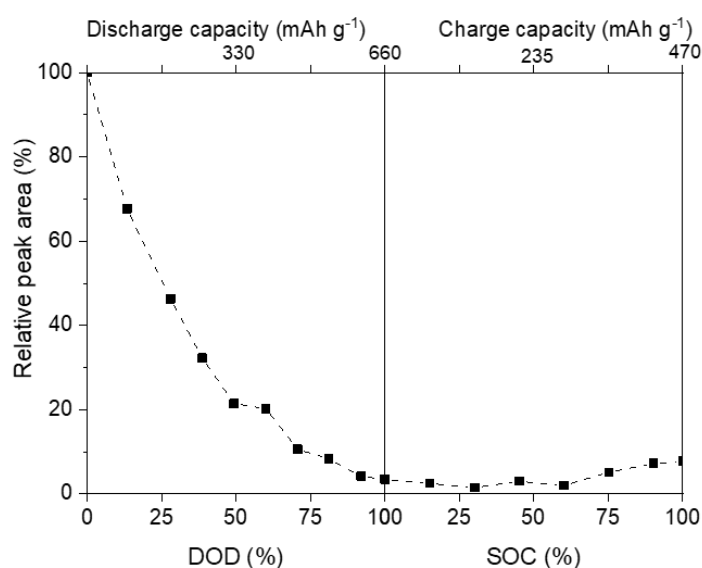


Figure 4. Evolution of the the added α -S₈ XRD peak area during the 1st cycle

Figure 3b presents the evolution of the diffraction peaks of the same PDDA electrode during its 11th cycle. Most of the peaks detected at 0% DOD and 100% SOC can be attributed to the β -S₈ phase. There is no clear evidence of the presence of the α -S₈ phase, suggesting that most of the α -S₈ remaining at the end of the 1st cycle has reacted progressively during the following cycles and was redeposited as β -S₈ at the end of each charge. A wide “peak” centered at around 3.3 Å⁻¹ appears at ~90% of DOD and remains through the beginning of the charge. This wide peak is here attributed to Li₂S (111) identified at 3.28 Å⁻¹ in accordance with JCPDS 01-077-2874. The presence of partly crystalline Li₂S at the 11th cycle indicates that the polysulfide species have been more completely reduced into crystalline Li₂S during the second discharge plateau, compared to the 1st cycle. Finally, an intense peak can be observed at around 3.7 Å in **Figure 3c-d**, which is associated with another intense peak detected at about 4.1 Å (not shown). No significant evolution in their intensity can be noticed during the 11th cycle. However, their intensity varies depending on the XRD acquisition area along the vertical

axis of the cell, with a maximal intensity observed near the S cathode/separator interface, as shown in **Figure S1** in supplementary information. Note that these two peaks were also detected at the 1st cycle but with a lower intensity. Their origin is presently unclear but they could result from the reaction of the polysulfides with the cell casing.

3.3. *In situ* synchrotron X-ray tomography

Figure 5a-c shows the evolution of a selected lateral (*i.e.* parallel to the current collector) slice of the positive electrode during the 1st cycle at different states of discharge and charge, namely at the initial state (0% DOD), at the end of the discharge (100% DOD) and at the end of the charge (100% SOC). The cross-section view of the electrode is also represented below each lateral image, with the aluminum current collector being visible in light gray. **Video S1** in supporting information shows the evolution of these lateral and transversal views during the whole 1st cycle. The lateral slice was selected to be representative of the morphological evolution of the electrode and is close to the interface with the separator. As mentioned in the experimental section, lighter elements appear in a brighter gray. Four different phases can be identified on these images: *(i)* the fibers of the separator in the darker gray level; *(ii)* the large sulfur particles or particle clusters (*i.e.* with a diameter higher than $\sim 2 \mu\text{m}$) in white; *(iii)* the sulfur-rich phase in light gray, containing the lower diameter sulfur particles not distinguishable from the binder, carbon black and submicrometric pores/interstices due to spatial resolution limitation but the sulfur presence is indicated by the overall lighter gray level of the region and *(iv)* the porous sulfur-free phase in mid-tone gray, filled with electrolyte and also containing the undiscernible binder and carbon black.

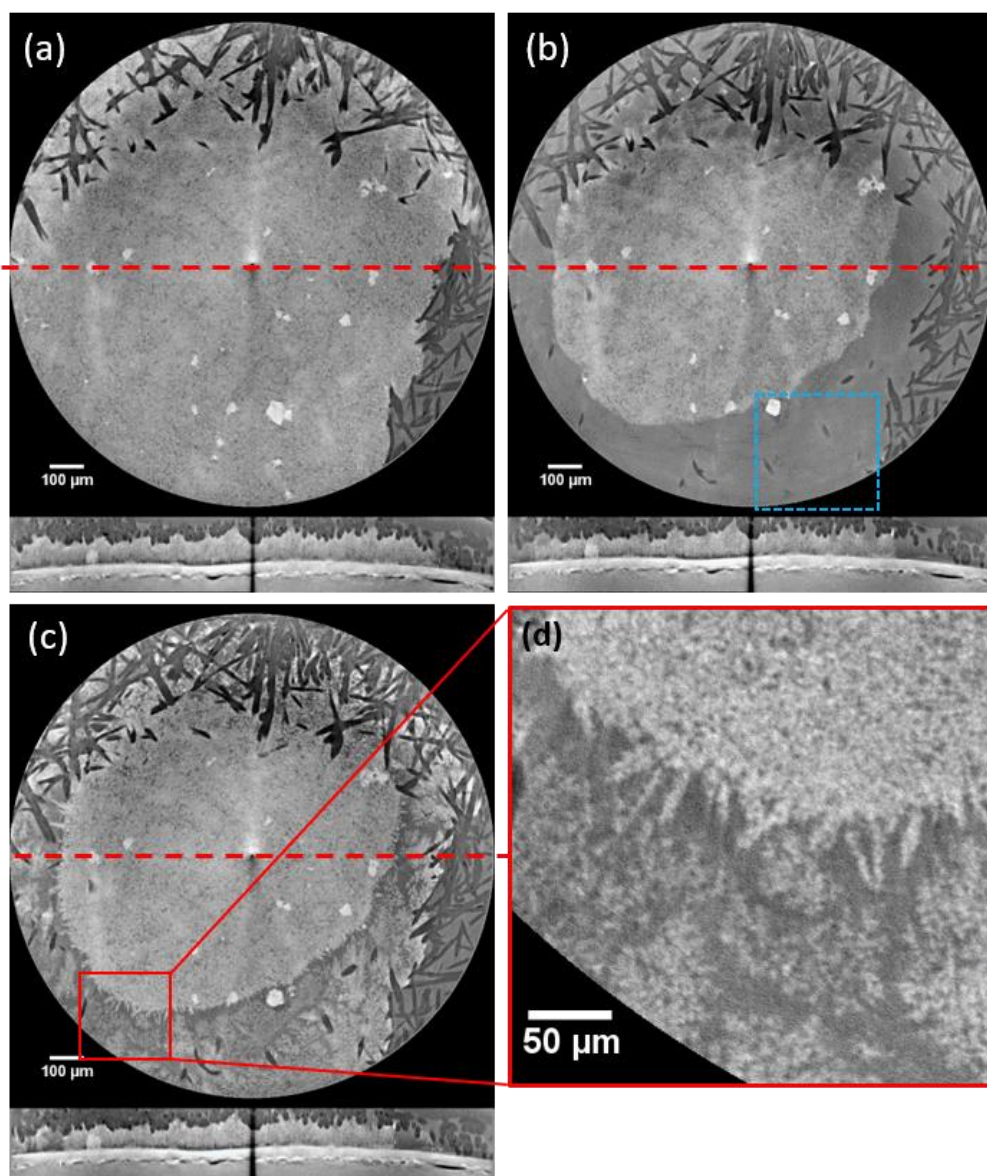


Figure 5. Lateral and transversal XRCT images of the electrode at (a) 0% DOD, (b) 100% DOD and (c) 100% SOC of the 1st cycle. (d) Enlargement of (c). The red dashed line in the lateral images corresponds to the position of the transversal images. The blue square corresponds to the selected active zone shown in Fig. 6.

It can be seen in **Figure 5a** that at 0% of DOD, most of the imaged area is occupied by the sulfur containing phase, where bigger sulfur particles are also visible. Some fibers from the separator are visible, as the chosen slice is located close to the electrode-separator interface. The porosity of the electrode appears mostly filled with electrolyte, as no gas phase (likely to be visible in black) can be identified. In **Figure 5b** (100% DOD), it can be observed that a lot of the sulfur phase has been dissolved, leaving the porous carbon-binder domain (CBD) filled

with electrolyte. The size of some of the larger sulfur particles visible in this dissolved area have also been reduced during the discharge process. However, it can be seen that a large area of sulfur-rich phase situated at the center of the electrode remains at the end of the discharge, suggesting that this zone is not electrochemically active during the first discharge. This is in accordance with our previous XRD observation showing some α -S₈ remaining at the end of the 1st discharge. This inactive zone (also observed in other cells using different binder formulation) may originate from the uneven surface of the aluminum current collector conjugated to an insufficient compression of the synchrotron cell, resulting in an imperfect contact of the electrode film on the Al current collector. Based on the volume of the segmented sulfur-rich region at the end of the 1st discharge, the inactive portion of the electrode corresponds to around 40% of the observed volume. Considering that the observed volume represents ~33% of the whole electrode volume, the inactive zone represents ~13% of the whole electrode volume, assuming there is no other inactive zone in the part of the electrode which is not observed. This partly explains the difference in the initial discharge capacity between the synchrotron cell and the coin cell. As it can be seen in **Video S1**, the dissolution of the sulfur phase starts from the edges of the electrode and moves inwards to its center. Considering the very slow lateral displacement rate of the front dissolution ($\sim 40 \mu\text{m h}^{-1}$), it can be hardly explained by some difference in Li-ion diffusivity depending on their lateral position in the electrode. This unexpected phenomenon may rather indicate the present of a potential gradient in the electrode resulting from the higher contact resistance at the electrode center.

As mentioned in the XRD results section, it is unclear whether Li₂S was formed at the end of the 1st discharge. However, due to its nanometric size, it could not be visible on the

tomography images because of resolution limitations and has not yet been directly observed by XRCT in the literature. The deposition of β -S₈ during discharge is clearly observable in **Figure 5c** and **Video S1**. This deposition starts again from the edges of the electrode and progresses inwards. It can also be seen that the β -S₈ follows a deposition pattern, where deposited sulfur acts as preferred nucleation sites, forming elongated agglomerates as shown in the enlarged image (**Figure 5d**). Supporting this assertion, part of the sulfur deposition also starts from the edges surrounding the inactive central zone and on the incompletely dissolved larger sulfur particles. This is also in agreement with the XRCT observations of Yermukhambetova *et al.*, suggesting that the remaining sulfur particles deep within the electrode act as favorable nucleation sites for sulfur deposition.²⁹ Furthermore, as mentioned in the XRD experiments section, if most of the deposited sulfur at the end of the charge is β -S₈, some α -S₈ also seems to have been electrodeposited during the charge. This could mean that the sulfur electrodeposited onto remaining α -S₈, which did not react during the discharge, follows the same crystalline pattern and is electrodeposited as orthorhombic α -S₈.

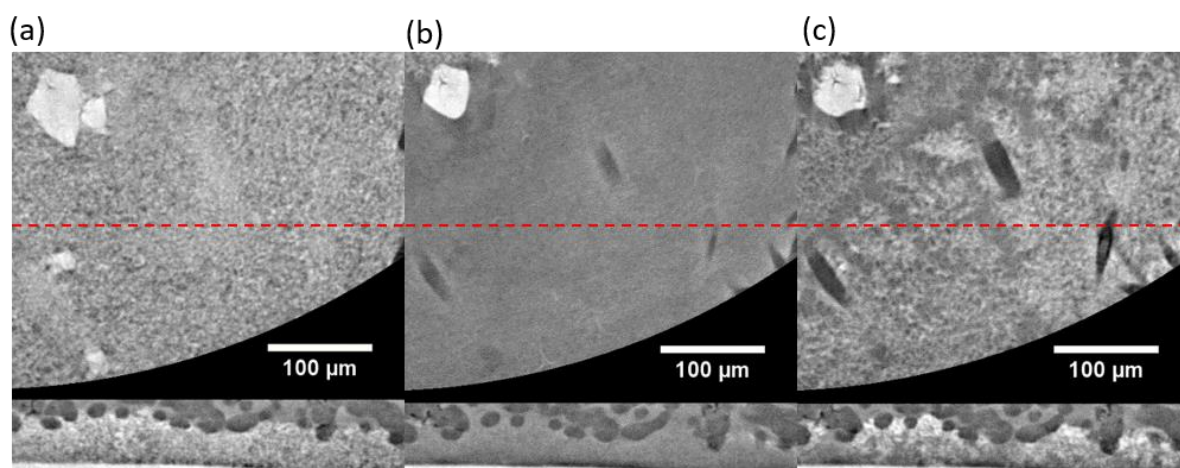


Figure 6. Lateral and transversal XRCT images focused on an electrochemically active zone of the electrode at (a) 0% DOD, (b) 100% DOD and (c) 100% SOC of the 1st cycle. The red dashed line in the lateral images corresponds to the position of the transversal images.

Figure 6a-c shows lateral and transversal XRCT slices focused on an electroactive zone of the electrode zone (delimited by the blue square in **Figure 5b**) at 0% DOD, 100% DOD and 100% SOC of the 1st cycle. As seen in the transversal images, there is no evidence of collapsing of the electrode upon cycling. Actually, the decrease of the electrode thickness at the end of the 1st discharge, determined from the transversal displacement of the separator fibers, is estimated at about 7-8 μm (*i.e.* ~10% of its initial thickness). This suggests that PDDA-TFSI is an efficient binder to preserve the electrode architecture despite the sulfur depletion. In comparison, with PVDF as a binder, a much larger decrease of the electrode thickness was noticed by G. Tonin³⁹. Indeed, a decrease of about 80% of the electrode thickness was observed while discharging the cell, *i.e.* the electrode thickness decreased from ~42 μm at the pristine state to ~9 μm after the first quasi-plateau. In presence of PVdF binder, the electrode thickness evolution is in good accordance with the porosity created by reduction and dissolution of sulfur. Such electrode collapsing is not observed with the PDDA-TFSI binder, which may be associated with benefic interaction between the binder and the CB or sulfur compounds. In presence of PVdF binder, the electrode thickness evolution is in good accordance with the porosity created by reduction and dissolution of sulfur. Such electrode collapsing is not observed with the PDDA-TFSI binder, which may be associated with benefic interaction between the binder and the CB or sulfur compounds. More details on the volume expansion/contraction of sulfur-based electrodes depending on the binder nature (CMC, PVDF and PDDA-TFSI), evaluated by *operando* dilatometry, will be presented in a future article. Additionally, we can see in the transversal image of **Figure 6c** that the upper zone of the electrode near the separator is whiter, suggesting a preferential sulfur deposition at the electrode surface.

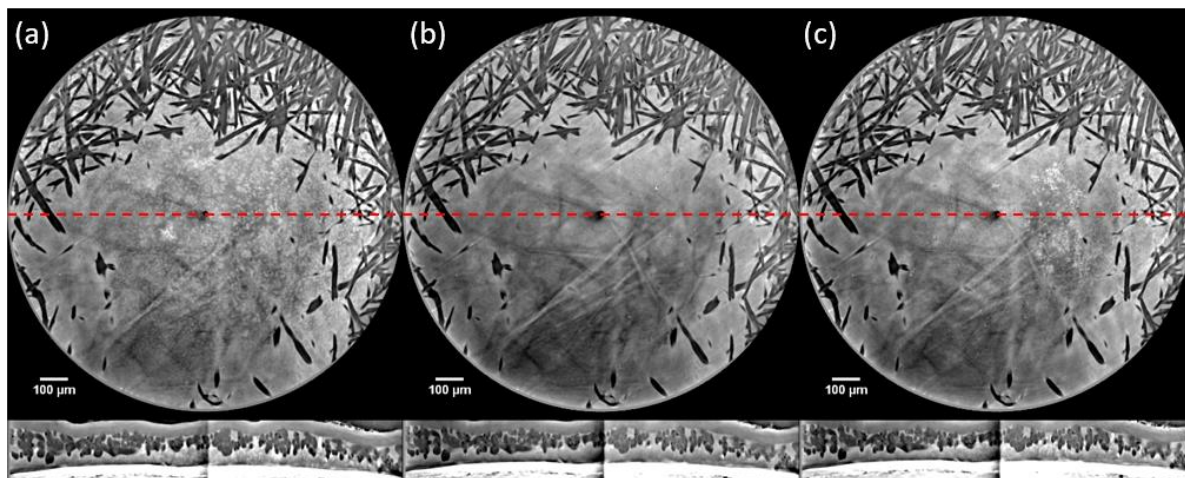


Figure 7. Lateral and transversal XRCT images of the electrode at (a) 0% DOD, (b) 100% DOD and (c) 100% SOC of the 11th cycle. The red dashed line in the lateral images corresponds to the position of the transversal images

Figure 7a-c shows the same PDDA electrode during its 11th cycle, at the same three states of discharge-charge as **Figure 5**. The chosen lateral slices are also at the interface between the electrode and the separator. **Video S2** in supporting information shows the evolution of the electrode during the whole 11th cycle. As described in the XRD section, most of the observable sulfur (light gray scarce areas) at the initial state (0% of DOD) of the 11th cycle is now β -S₈. It can be seen that the deposition pattern that was visible at the end of the 1st charge is now completely different. The inactive central zone is also not visible anymore. As seen in **Video S2**, the majority of the sulfur visible in **Figure 7a** is dissolved in the first 30 minutes of discharge, in accordance with the short duration of the first discharge plateau. In **Figure 7b**, at 100% DOD, no elemental sulfur seems to be visible anymore, including the larger sulfur particles. This supports our conclusion in the XRD section that the remaining α -S₈ of the 1st cycle has progressively reacted during the subsequent cycles. Sulfur deposition at the end of the 11th cycle is also observed (**Figure 7c**), showing again different patterns. Without pre-existing sulfur acting as preferential deposition sites, sulfur seems to be depositing in a

random manner, perhaps dictated by the porosity and the carbon available surface of the carbon-binder domain, which cannot be seen on these images. Finally, even though XRD results seem to indicate the presence of solid crystalline Li_2S , it cannot be observed in **Figure 7b** because of the nanometric size of Li_2S .

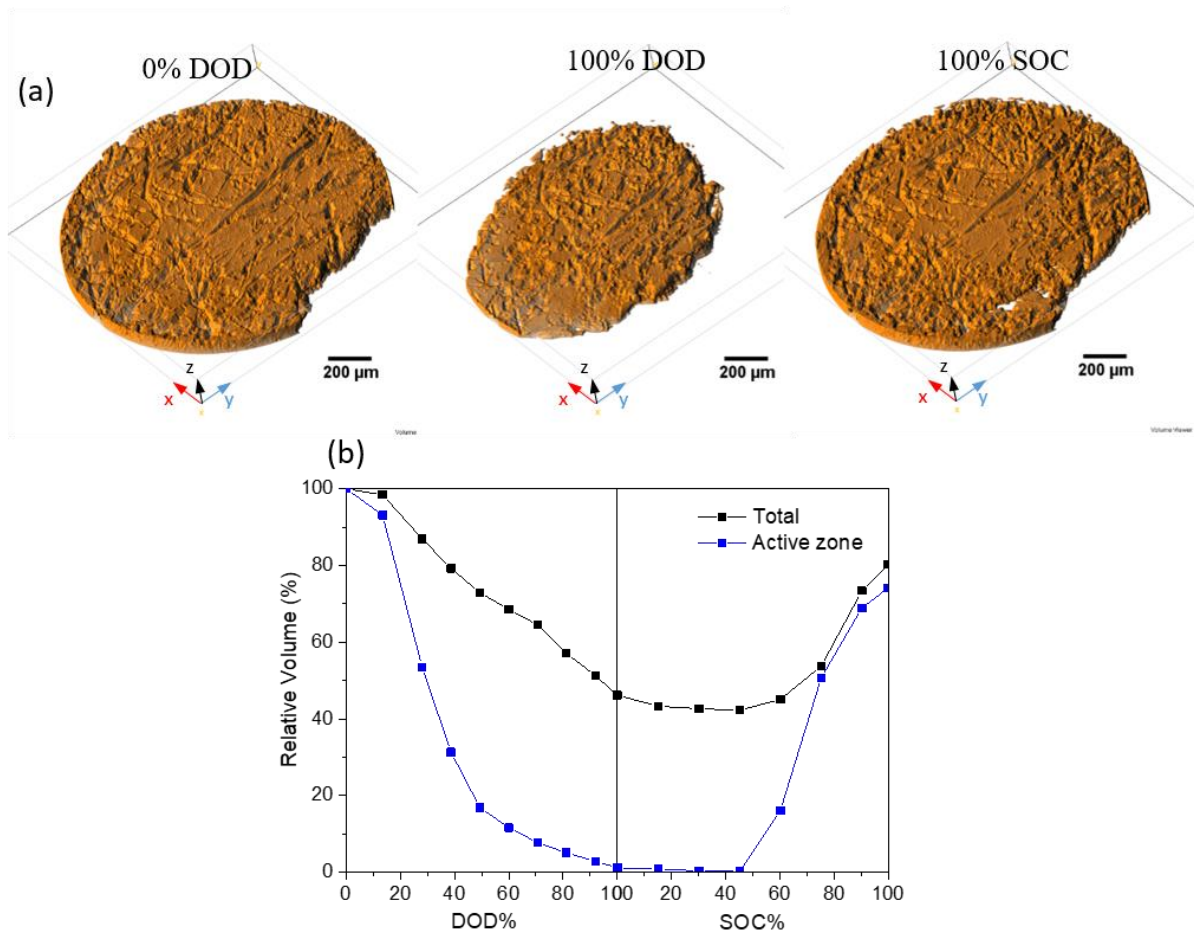


Figure 8. (a) 3D views of the sulfur-rich phase at 0% DOD, 100% DOD and 100% SOC for the 1st cycle, and (b) relative variation during the 1st cycle of the sulfur-rich phase volume in the total analyzed electrode volume of $1433 \times 1433 \times 70 \mu\text{m}^3$ (black curve) and in a selected active zone of $376 \times 333 \times 70 \mu\text{m}^3$ (blue curve) shown in Fig.6.

Figure 8a shows reconstructed 3D views of the segmented sulfur-rich phase (including also the segmented large S particles) at different stages of the 1st cycle for the total analyzed electrode volume of $1433 \times 1433 \times 70 \mu\text{m}^3$. The segmented sulfur-free phase (*i.e.* porous carbon-binder domain filled with electrolyte) is set transparent in this rendering. **Video S3** in supporting information shows the complete evolution in 3D view of the sulfur-rich phase

during the 1st cycle. From these segmentations, the relative volume variation of the sulfur-rich phase during the 1st cycle can be determined as shown in **Figure 8b** (black curve). Its volume is normalized at 100% for the initial state. Note that this black curve differs from the curve extracted from XRD analyses in **Figure 4** because here both α -S₈ and β -S₈ are involved. Moreover a large part (40%) of the XRCT analyzed volume is non-active compared to 13% for the XRD analyses. Whereas in theory the elemental sulfur dissolution only occurs during the first discharge plateau, it can be seen here that the volume fraction of sulfur constantly decreases during the discharge. This may be considered as a side effect of the incomplete sulfur reduction in the electrode. It can even be observed that some of the remaining sulfur at the end of the discharge keeps dissolving by contact with the electrolyte at the beginning of the charge. At 100% SOC, the recovered volume of the sulfur-rich phase is calculated about 80%, *i.e.* a 20% loss compared to the initial state. Considering that only 87% of the whole electrode was active during the discharge (from the previously calculated 13% inactive volume), we can estimate a ~69% recovery. Even though it remains biased by the fact that only a portion of the electrode is observed, this value is close to the CE value of 71% calculated from the discharge and charge capacities of the electrode at the 1st cycle (660 and 470 mAh g⁻¹, respectively). A similar segmentation procedure was performed on the selected electroactive area shown in **Figure 6** and the relative volume variation of the segmented sulfur-rich phase in this active domain is presented in **Figure 8b** (blue curve). Here, the volume variation of the sulfur-rich phase follows a trend in better agreement with the theory, which predicts that the sulfur reduction occurs mainly during the 1st discharge plateau. The volume of the sulfur phase decreases sharply down to 40-50% of DOD. The remaining volume belongs for the most part to the large sulfur particle included in the selected area, which does not

dissolve completely. Then, the volume stays under 5% until 50% of SOC and finally increases again until it reaches a value of ~74% at 100% of SOC.

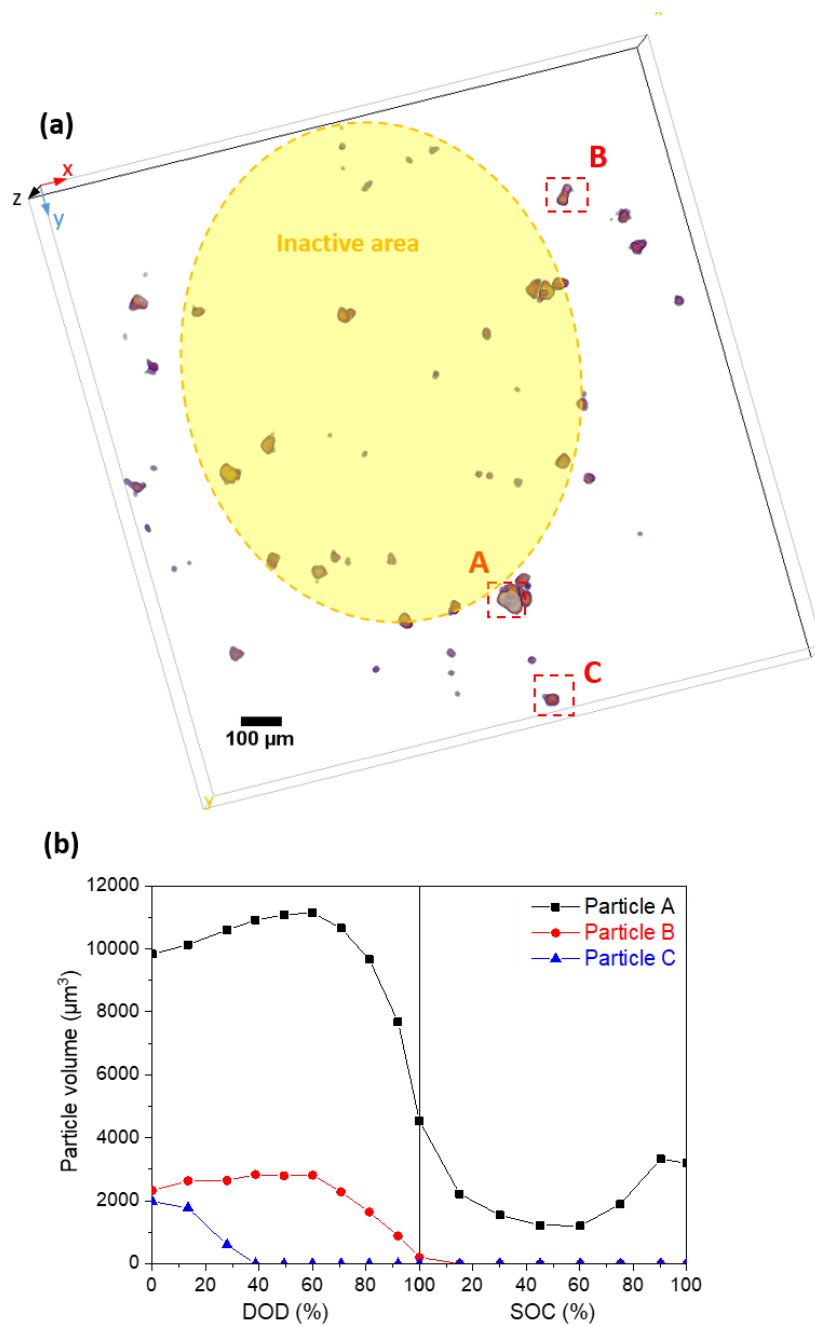


Figure 9. (a) 3D view of the segmented sulfur particles in the electrode and (b) evolution of the volume of selected particles A, B and C during the 1st cycle

Figure 9a shows a reconstructed 3D view of the large sulfur particles in the electrode at the initial state after removing all other phases. **Video S4** in supporting information show their

evolution during the 1st cycle. This allows for the quantification of the volume evolution of individual large sulfur particles in the electrode. For this purpose, three sulfur particles have been selected in the electrochemically active zone as indicated in **Figure 9a**: particle *A* is the largest particle of a cluster located at the edge of the inactive zone at the surface of the electrode, particle *B* is also located at the edge of the inactive zone but closer to the current collector (lower *z* position); and particle *C* is located further away from the central inactive zone at the electrode surface. All the large particles located inside the inactive zone see no change in their morphology. **Figure 9b** describes the evolution of the volume of the *A*, *B* and *C* particles during the 1st cycle. It can be seen that particle *A*, which is the largest and the closest to the inactive zone, does not start dissolving until ~60% of DOD. Moreover, it continues to dissolve at the beginning of the charge, probably by redox reaction with the polysulfides present in the electrolyte, until reaching a minimal volume value of about 1200 μm^3 , corresponding to ~12% of its initial volume. From ~60% of SOC, its volume starts increasing again due to the oxidation of polysulfides into sulfur to reach 3200 μm^3 at the end of the charge. This tends to support our earlier claim that remaining sulfur acts as nucleation site during sulfur electrodeposition at the end of the charge. Particle *B* follows a similar trend, also being located at the edge of the inactive zone, with a dissolution starting ~60% of DOD. Due to its lower initial volume, particle *B* is nearly completely dissolved at the end of the discharge, confirming the major impact of the initial size of the sulfur on their electrodisolution rate. However, the absence of large S particles at the 11th cycle suggests they are fully dissolved within a few cycles. Particle *C*, having an initial volume similar to particle *B* but being further away from the inactive central zone, dissolves almost immediately and completely during the first 40% of DOD. This confirms the major impact of the position of the S particles in the lateral x-y plan on their electrodisolution rate in the cell investigated.

In contrast, on the basis of the present XRCT data, there is no clear evidence that the transversal position of the S particles in the electrode influences significantly their dissolution rate. However, keeping in mind the presence of a large non-electroactive area due to a weak contact on the current collector in the present synchrotron cell, further observations would be needed to draw more conclusions on the dissolution kinetics of sulfur particles depending on their localisation in the electrode.

4. Conclusions

This study has confirmed that sulfur electrodes using PDDA-TFSI polyelectrolyte as a binder perform much better than with conventional CMC or PVdF binders in terms of initial capacity and capacity retention with cycling. Even though the role of PDDA-TFSI could not be clearly pointed out, mostly because of spatial and contrast resolution limitation, this work is one of the few currently existing investigations on Li/S electrodes using synchrotron XRD and XRCT. Some phenomena were observed directly for the first time, such as the growing of part of the crystalline sulfur on the residual sulfur in parallel to the growing of new sulfur particles, and the fact that the crystalline form of sulfur appears to be directly associated with the presence of pre-existing sulfur. Indeed α -S₈ are forming on the pre-existing α -S₈ whereas the expected β -S₈ are formed elsewhere. This work also points out the importance of electrode homogeneity and flatness as differences in reactivity kinetic were noticed depending on the particle position inside the electrode, as well as an overall space-dependence of S dissolution (dissolution front) during discharge. Moreover, the absence of electrode collapsing in the sulfur-depleted zones, contrarily to what was observed with PVDF binder in literature, suggests that the present polyelectrolyte is an efficient binder to preserve the electrode architecture upon cycling. Thus, this work paves the way for further investigation on the mechanical properties of polyelectrolyte-type binders for sulfur-based electrodes through

advanced operando characterization techniques, while highlighting some new phenomena as mentioned above.

Supporting Information

Evolution of the XRD patterns along the vertical axis of the cell, videos of lateral and transversal XRCT images of the PDDA electrode acquired during the 1st and 11th cycles, video of the sulfur-rich phase in 3D view during the 1st cycle, video of large S particles in 3D view during the 1st cycle.

Acknowledgments

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada (Grant No. RGPIN-2016-04524) and the Auvergne Rhône-Alpes region (ADR ARC 2016 N°16-005614-01) for supporting this work. We also thank the ESRF synchrotron's reviewing committee for shifts allocation and the beamline scientists of ID11, M. Majkut, J. Wright and C. Nemoz. The author gives a special thought to D. Devaux, L. Magnier and Q. Saby for their precious help and support during the *in situ* XRCT/XRD experiments and to V. Vanpeene for his help with the XRCT data analysis.

References

- (1) Olivetti, E. A.; Ceder, G.; Gaustad, G. G.; Fu, X. Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals. *Joule* **2017**, *1* (2), 229–243. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2017.08.019>.
- (2) Bruce, P. G.; Freunberger, S. A.; Hardwick, L. J.; Tarascon, J.-M. Li–O₂ and Li–S Batteries with High Energy Storage. *Nature Materials* **2012**, *11* (1), 19–29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>.
- (3) Choi, N.-S.; Chen, Z.; Freunberger, S. A.; Ji, X.; Sun, Y.-K.; Amine, K.; Yushin, G.; Nazar, L. F.; Cho, J.; Bruce, P. G. Challenges Facing Lithium Batteries and Electrical Double-Layer Capacitors. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (40), 9994–10024. <https://doi.org/10.1002/anie.201201429>.
- (4) Barchasz, C.; Molton, F.; Duboc, C.; Leprêtre, J.-C.; Patoux, S.; Alloin, F. Lithium/Sulfur Cell Discharge Mechanism: An Original Approach for Intermediate Species Identification. *Anal. Chem.* **2012**, *84* (9), 3973–3980. <https://doi.org/10.1021/ac2032244>.
- (5) Kim, J.-K. Hybrid Gel Polymer Electrolyte for High-Safety Lithium-Sulfur Batteries. *Materials Letters* **2017**, *187*, 40–43. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.069>.
- (6) Tang, H.; Yao, S.; Mi, J.; Wu, X.; Hou, J.; Shen, X. Ketjen Black/Mg_{0.6}Ni_{0.4}O Composite Coated Separator for Lithium-Sulfur Batteries with Enhanced Electrochemical Performance. *Materials Letters* **2017**, *186*, 127–130. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.09.102>.
- (7) An, Y. ling; Song, W.; Wei, P.; Fan, M.; Chen, H.; Ju, Q.; Chen, D.; Tian, G.; Lv, C.; Shu, K. Polyaniline-Wrapping Hollow Sulfur with MCM-41 Template and Improved Capacity and Cycling Performance of Lithium Sulfur Batteries. *Renewable Energy* **2016**, *99*, 289–294. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.06.062>.

- (8) Andreeva, D. V.; Skorb, E. V.; Shchukin, D. G. Layer-by-Layer Polyelectrolyte/Inhibitor Nanostructures for Metal Corrosion Protection. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (7), 1954–1962. <https://doi.org/10.1021/am1002712>.
- (9) Skorb, E. V.; Fix, D.; Andreeva, D. V.; Möhwald, H.; Shchukin, D. G. Surface-Modified Mesoporous SiO₂ Containers for Corrosion Protection. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19* (15), 2373–2379. <https://doi.org/10.1002/adfm.200801804>.
- (10) Li, L.; Pascal, T. A.; Connell, J. G.; Fan, F. Y.; Meckler, S. M.; Ma, L.; Chiang, Y.-M.; Prendergast, D.; Helms, B. A. Molecular Understanding of Polyelectrolyte Binders That Actively Regulate Ion Transport in Sulfur Cathodes. *Nat Commun* **2017**, *8* (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02410-6>.
- (11) Lin, F.; Liu, Y.; Yu, X.; Cheng, L.; Singer, A.; Shpyrko, O. G.; Xin, H. L.; Tamura, N.; Tian, C.; Weng, T.-C.; Yang, X.-Q.; Meng, Y. S.; Nordlund, D.; Yang, W.; Doeff, M. M. Synchrotron X-Ray Analytical Techniques for Studying Materials Electrochemistry in Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (21), 13123–13186. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00007>.
- (12) Liu, X.-C.; Zhou, S. P.; Liu, M.; Xu, G.-L.; Zhou, X.-D.; Huang, L.; Sun, S.-G.; Amine, K.; Ke, F.-S. Utilizing a Metal as a Sulfur Host for High Performance Li-S Batteries. *Nano Energy* **2018**, *50*, 685–690. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.011>.
- (13) Paoletta, A.; Zhu, W.; Marceau, H.; Kim, C.; Feng, Z.; Liu, D.; Gagnon, C.; Trottier, J.; Abdelbast, G.; Hovington, P.; Vijh, A.; Demopoulos, G. P.; Armand, M.; Zaghbi, K. Transient Existence of Crystalline Lithium Disulfide Li₂S₂ in a Lithium-Sulfur Battery. *Journal of Power Sources* **2016**, *325*, 641–645. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.06.086>.

- (14) Jha, H.; Buchberger, I.; Cui, X.; Meini, S.; Gasteiger, H. A. Li-S Batteries with Li₂S Cathodes and Si/C Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (9), A1829–A1835. <https://doi.org/10.1149/2.0681509jes>.
- (15) Zhu, W.; Paoella, A.; Kim, C.-S.; Liu, D.; Feng, Z.; Gagnon, C.; Trottier, J.; Vijn, A.; Guerfi, A.; Mauger, A.; Julien, C. M.; Armand, M.; Zaghbi, K. Investigation of the Reaction Mechanism of Lithium Sulfur Batteries in Different Electrolyte Systems by in Situ Raman Spectroscopy and in Situ X-Ray Diffraction. *Sustainable Energy Fuels* **2017**, *1* (4), 737–747. <https://doi.org/10.1039/C6SE00104A>.
- (16) Waluś, S.; Barchasz, C.; Bouchet, R.; Leprêtre, J.-C.; Colin, J.-F.; Martin, J.-F.; Elkaïm, E.; Baehz, C.; Alloin, F. Lithium/Sulfur Batteries Upon Cycling: Structural Modifications and Species Quantification by In Situ and Operando X-Ray Diffraction Spectroscopy. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5* (16), 1500165. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500165>.
- (17) Conder, J.; Bouchet, R.; Trabesinger, S.; Marino, C.; Gubler, L.; Villevieille, C. Direct Observation of Lithium Polysulfides in Lithium–Sulfur Batteries Using *Operando* X-Ray Diffraction. *Nature Energy* **2017**, *2* (6), 17069. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.69>.
- (18) Cañas, N. A.; Wolf, S.; Wagner, N.; Friedrich, K. A. In-Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium–Sulfur Batteries. *Journal of Power Sources* **2013**, *226*, 313–319. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.092>.
- (19) Yu, S.-H.; Huang, X.; Schwarz, K.; Huang, R.; Arias, T. A.; Brock, J. D.; Abruña, H. D. Direct Visualization of Sulfur Cathodes: New Insights into Li–S Batteries via Operando X-Ray Based Methods. *Energy Environ. Sci.* **2018**, *11* (1), 202–210. <https://doi.org/10.1039/C7EE02874A>.
- (20) Villevieille, C.; Wang, X.-J.; Krumeich, F.; Nesper, R.; Novák, P. MoS₂ Coating on MoO₃ Nanobelts: A Novel Approach for a High Specific Charge Electrode for Rechargeable Li-Ion

- Batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, *279*, 636–644.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.129>.
- (21) Dörfler, S.; Strubel, P.; Jaumann, T.; Troschke, E.; Hippauf, F.; Kensity, C.; Schökel, A.; Althues, H.; Giebeler, L.; Oswald, S.; Kaskel, S. On the Mechanistic Role of Nitrogen-Doped Carbon Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries with Low Electrolyte Weight Portion. *Nano Energy* **2018**, *54*, 116–128. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.09.065>.
- (22) Waluś, S.; Barchasz, C.; Bouchet, R.; Martin, J.-F.; Leprêtre, J.-C.; Alloin, F. Non-Woven Carbon Paper as Current Collector for Li-Ion/Li₂S System: Understanding of the First Charge Mechanism. *Electrochimica Acta* **2015**, *180*, 178–186.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.08.114>.
- (23) Waluś, S.; Barchasz, C.; Colin, J.-F.; Martin, J.-F.; Elkaïm, E.; Leprêtre, J.-C.; Alloin, F. New Insight into the Working Mechanism of Lithium–Sulfur Batteries: In Situ and Operando X-Ray Diffraction Characterization. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (72), 7899–7901.
<https://doi.org/10.1039/C3CC43766C>.
- (24) Huang, S.; Lim, Y. V.; Zhang, X.; Wang, Y.; Zheng, Y.; Kong, D.; Ding, M.; Yang, S. A.; Yang, H. Y. Regulating the Polysulfide Redox Conversion by Iron Phosphide Nanocrystals for High-Rate and Ultrastable Lithium-Sulfur Battery. *Nano Energy* **2018**, *51*, 340–348.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.06.052>.
- (25) Vanpeene, V.; King, A.; Maire, E.; Roué, L. In Situ Characterization of Si-Based Anodes by Coupling Synchrotron X-Ray Tomography and Diffraction. *Nano Energy* **2019**, *56*, 799–812. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.079>.
- (26) Vanpeene, V.; Villanova, J.; King, A.; Lestriez, B.; Maire, E.; Roué, L. Dynamics of the Morphological Degradation of Si-Based Anodes for Li-Ion Batteries Characterized by In

- Situ Synchrotron X-Ray Tomography. *Advanced Energy Materials* **2019**, 9 (18), 1803947.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201803947>.
- (27) P. Finegan, D.; Scheel, M.; B. Robinson, J.; Tjaden, B.; Michiel, M. D.; Hinds, G.; L. Brett, D. J.; R. Shearing, P. Investigating Lithium-Ion Battery Materials during Overcharge-Induced Thermal Runaway: An Operando and Multi-Scale X-Ray CT Study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2016**, 18 (45), 30912–30919.
<https://doi.org/10.1039/C6CP04251A>.
- (28) Pietsch, P.; Hess, M.; Ludwig, W.; Eller, J.; Wood, V. Combining *Operando* Synchrotron X-Ray Tomographic Microscopy and Scanning X-Ray Diffraction to Study Lithium Ion Batteries. *Scientific Reports* **2016**, 6, 27994. <https://doi.org/10.1038/srep27994>.
- (29) Yermukhambetova, A.; Tan, C.; Daemi, S. R.; Bakenov, Z.; Darr, J. A.; Brett, D. J. L.; Shearing, P. R. Exploring 3D Microstructural Evolution in Li-Sulfur Battery Electrodes Using *in-Situ* X-Ray Tomography. *Scientific Reports* **2016**, 6, 35291.
<https://doi.org/10.1038/srep35291>.
- (30) Zielke, L.; Barchasz, C.; Waluś, S.; Alloin, F.; Leprêtre, J.-C.; Spetl, A.; Schmidt, V.; Hilger, A.; Manke, I.; Banhart, J.; Zengerle, R.; Thiele, S. Degradation of Li/S Battery Electrodes On 3D Current Collectors Studied Using X-Ray Phase Contrast Tomography. *Scientific Reports* **2015**, 5, 10921. <https://doi.org/10.1038/srep10921>.
- (31) Tonin, G.; Vaughan, G.; Bouchet, R.; Alloin, F.; Michiel, M. D.; Boutafa, L.; Colin, J.-F.; Barchasz, C. Multiscale Characterization of a Lithium/Sulfur Battery by Coupling Operando X-Ray Tomography and Spatially-Resolved Diffraction. *Scientific Reports* **2017**, 7 (1), 2755.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-03004-4>.
- (32) Pont, A.-L.; Marcilla, R.; De Meatza, I.; Grande, H.; Mecerreyes, D. Pyrrolidinium-Based Polymeric Ionic Liquids as Mechanically and Electrochemically Stable Polymer

- Electrolytes. *Journal of Power Sources* **2009**, *188* (2), 558–563.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.115>.
- (33) Lemarié, Q.; Alloin, F.; Thivel, P. X.; Idrissi, H.; Roué, L. Study of Sulfur-Based Electrodes by Operando Acoustic Emission. *Electrochimica Acta* **2019**, *299*, 415–422.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.019>.
- (34) Labiche, J.-C.; Mathon, O.; Pascarelli, S.; Newton, M. A.; Ferre, G. G.; Curfs, C.; Vaughan, G.; Homs, A.; Carreiras, D. F. Invited Article: The Fast Readout Low Noise Camera as a Versatile x-Ray Detector for Time Resolved Dispersive Extended x-Ray Absorption Fine Structure and Diffraction Studies of Dynamic Problems in Materials Science, Chemistry, and Catalysis. *Review of Scientific Instruments* **2007**, *78* (9), 091301.
<https://doi.org/10.1063/1.2783112>.
- (35) Mirone, A.; Brun, E.; Gouillart, E.; Tafforeau, P.; Kieffer, J. The PyHST2 Hybrid Distributed Code for High Speed Tomographic Reconstruction with Iterative Reconstruction and a Priori Knowledge Capabilities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2014**, *324*, 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.030>.
- (36) Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I.; Frise, E.; Kaynig, V.; Longair, M.; Pietzsch, T.; Preibisch, S.; Rueden, C.; Saalfeld, S.; Schmid, B.; Tinevez, J.-Y.; White, D. J.; Hartenstein, V.; Eliceiri, K.; Tomancak, P.; Cardona, A. Fiji: An Open-Source Platform for Biological-Image Analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9* (7), 676–682. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>.
- (37) Waluś, S.; Robba, A.; Bouchet, R.; Barchasz, C.; Alloin, F. Influence of the Binder and Preparation Process on the Positive Electrode Electrochemical Response and Li/S System Performances. *Electrochimica Acta* **2016**, *210*, 492–501.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.130>.

- (38) Kulisch, J.; Sommer, H.; Brezesinski, T.; Janek, J. Simple Cathode Design for Li–S Batteries: Cell Performance and Mechanistic Insights by in Operando X-Ray Diffraction. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16* (35), 18765–18771. <https://doi.org/10.1039/C4CP02220C>.
- (39) Tonin, G. Li/S accumulators: Electrochemical mechanism investigation using operando analysis by absorption and X-ray diffraction tomography. PhD Thesis, University Grenoble Alpes, 2019. HAL Id: tel-02284930 <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02284930>.

SUPPORTING INFORMATION

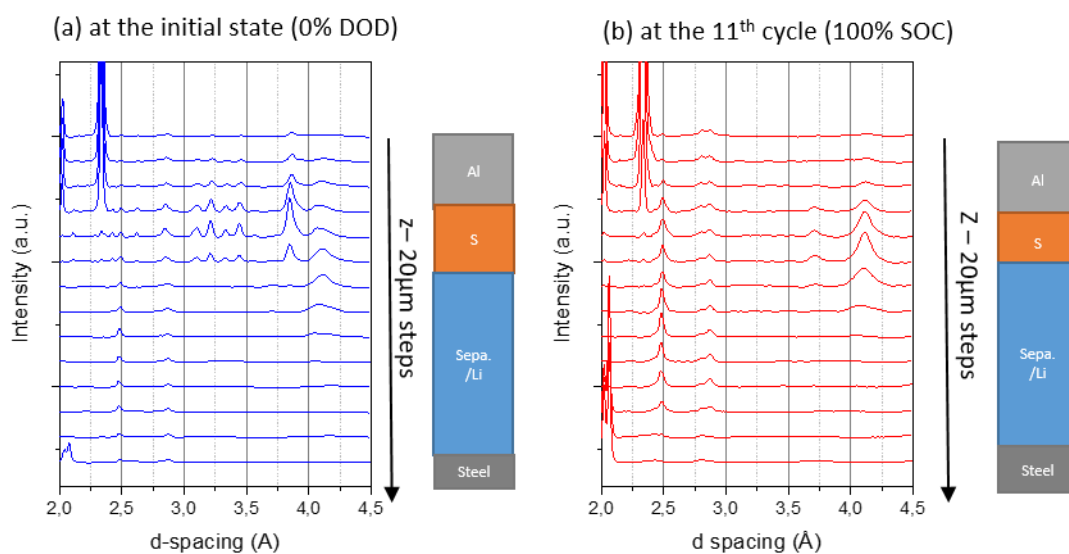


Figure S1. Evolution of the XRD patterns along the vertical axis of the cell at the initial state (a) and at the end of the 11th cycle (b).

Video S1. XRCT movie of the PDDA electrode during the 1st cycle.

<https://drive.google.com/open?id=1jW3Ijn558xWqFN9cl6g0AeFpXfklHwl->



Video S2. XRCT movie of the PDDA electrode during the 11th cycle.

<https://drive.google.com/open?id=12fh9eGN-IDmIN-WvmgoKay2njBx8BPhF>



Video S3. XRCT movie of the sulfur-rich phase in 3D view during the 1st cycle.
https://drive.google.com/open?id=1a6dSp5CZGOz3BQf-puE-dL8jSjsf_h58



Video S4. Movie of the 3D evolution of large S particles during the 1st cycle.
<https://drive.google.com/open?id=1j0gjqn7Phlr9vgll5Ej49zwwEFa7tVtJ>



3.3. Article 3: Impact of the binder nature on the morphological change of sulfur electrodes upon cycling investigated by in situ characterization methods

Auteurs : Q. Lemarié^{a,b}, H. Idrissi^b, E. Maire^b, F. Alloin^c, P.X. Thivel^c, L. Roué^{a,*}

^a INRS- Énergie, Matériaux, Télécommunications, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada

^b INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR 5510, 69621 Villeurbanne, France

^c Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP (Institute of Engineering Univ. Grenoble Alpes), LEPMI, 38000 Grenoble, France

Article soumis à Journal of Power Sources en Mars 2020, retourné après révisions mineures en Avril 2020.

Résumé (abstract) en français

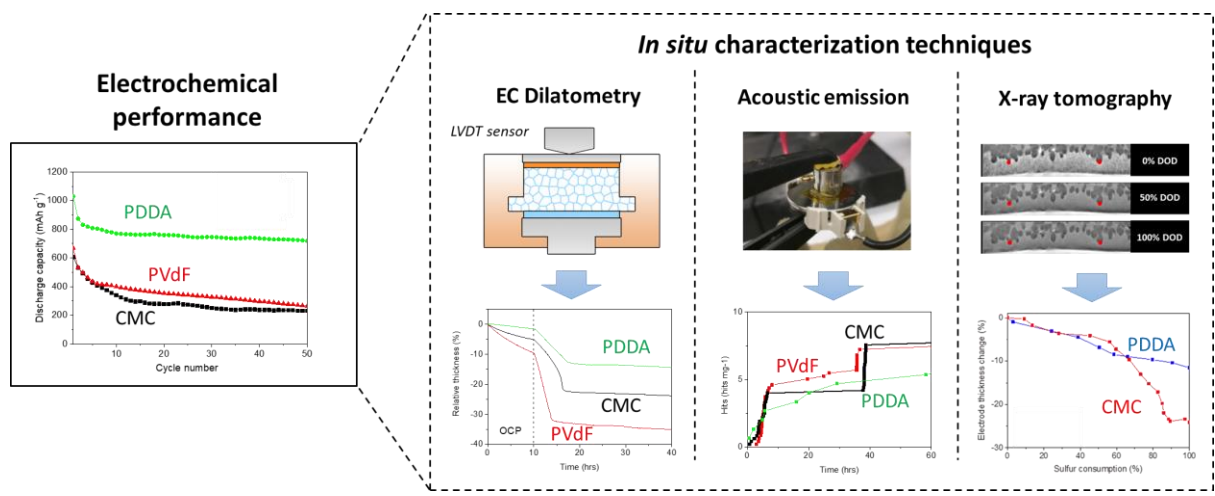
Le liant utilisé dans la formulation d'électrodes à base de soufre pour batteries Li/S joue un rôle crucial dans leurs performances électrochimiques. Dans cette étude, l'impact de l'utilisation d'un liant polyélectrolyte (poly(diallyldiméthylammonium) bis(trifluorométhane sulfonyle)imide) sur la dégradation morphologique de l'électrode positive est évalué par dilatométrie, émission acoustique (EA) et tomographie aux rayons X synchrotron (TRX) *in situ*, et comparé à deux liants plus conventionnels (le difluorure de poly(vinylidène) (PVdF) et la carboxyméthyl cellulose (CMC)). Lors de la dissolution initiale du soufre, l'étude dilatométrique montre que l'électrode à base de liant polyélectrolyte présente une plus faible contraction irréversible de ~16%, comparé à ~22% et ~31% pour la CMC et le PVdF respectivement. Cela est confirmé par les mesures de TRX montrant une variation d'épaisseur réduite pour l'électrode à base de polyélectrolyte comparé à l'électrode de CMC. La même tendance est trouvée dans les résultats d'EA, où l'activité acoustique attribuée à la rupture du réseau liant/carbone/soufre est détectée de manière plus réduite lors du 1^{er} plateau de décharge de l'électrode polyélectrolyte. Tous ces résultats confirment le rôle majeur du liant dans le système Li/S. Par sa multifonctionnalité, il impacte à la fois la diffusion de la matière active en dehors de l'électrode positive et l'intégrité de cette dernière, et donc les chemins de conduction et la surface active accessible pour les processus électrochimiques.

Abstract

The binder used in the formulation of sulfur electrodes for Li/S batteries plays a crucial role in their electrochemical performance. In the present study, the impact of using a polyelectrolyte binder (poly(diallyldimethylammonium) bis(trifluoromethane sulfonyl)imide) on the morphological degradation of sulfur electrodes is evaluated by *in situ* dilatometry, acoustic emission (AE) and synchrotron X-ray tomography (XRT), and compared to more conventional binders (poly(vinylidene difluoride) (PVdF) and carboxymethyl cellulose (CMC)). The dilatometry study shows that during the initial sulfur dissolution process, the polyelectrolyte-based electrode displays a lower irreversible thickness contraction of ~16% compared to ~22% and ~31% for CMC and PVdF, respectively. This is confirmed by the XRT measurements showing a reduced thickness variation for the polyelectrolyte electrode compared to the CMC electrode. The same trend is found in the AE results, where a lower acoustic activity attributed to the rupture of the binder/carbon/sulfur network is detected during the 1st discharge plateau for the polyelectrolyte electrode. All these results confirm the major role of the binder for the Li/S system. Thanks to its multifunctionality, it impacts both the diffusion of the active material outside the electrode and the electrode integrity and therefore the conduction paths and accessible active surface for electrochemical processes.

Keywords: *lithium-sulfur battery; sulfur electrode binder; morphological degradation, X-ray tomography; acoustic emission; dilatometry*

Graphical Abstract



1. Introduction

Due to the rarefaction of its core electrode materials and its inability to fully meet the constantly increasing requirements of electric vehicles (EV), the currently dominant lithium-ion technology needs to be replaced by a new generation of batteries [1]. The lithium-sulfur (Li/S) system stands as a promising technology. Its positive electrode active material (elemental sulfur) is both abundant and low cost, and provides a theoretical specific capacity of 1672 mAh g^{-1} (hence a theoretical energy density of 2567 Wh kg^{-1} for Li/S *versus* 387 Wh kg^{-1} for a typical graphite/LiCoO₂ system) [1]. However, the chemical and electrochemical reactions operating the charge transfer in the Li/S system involve the dissolution and precipitation of sulfur species, inducing major morphological changes of the positive electrode, and impacting the performance of the batteries [2].

Thus over the past few years, many published studies focused on improving the performance of Li/S batteries through optimizing the components of the positive electrode [3–5]. In particular, the binder plays a key role in maintaining the mechanical integrity of the electrode through cycling [5]. Conventional binders for Li-ion battery electrodes such as poly(vinylidene fluoride) (PVdF) [6] and poly(ethylene oxide) (PEO) [7] were initially used in sulfur-based electrodes. However, their mechanical strength is insufficient to withstand the huge volume change of the S electrodes during cycling in addition to suffering from swelling in ether-based electrolytes. Water-soluble binders, such as carboxymethylcellulose (CMC) [8] or polyacrylic acid (PAA) [9], are also popular binder materials for sulfur-based electrodes due to their functional groups (*e.g.* –COOH), which can form strong covalent bonds with the electrode materials. Crosslinked binders for further mechanical robustness, such as CMC with citric acid [10], were also evaluated, resulting in a better maintained electronic/physical connection among the sulfur composites. Some recent studies focus on using functional

materials in order for the binder to actively participate to the confinement of the soluble polysulfide species and/or to improve electron or ion transport [5,11–14]. For instance, cationic polyelectrolyte binders, such as poly(diallyldimethylammonium) bis(trifluoromethane sulfonyl)imide (PDDA-TFSI) [14], are able to restrict the diffusion of soluble polysulfide species into the electrolyte thanks to preferential and strong electrostatic interactions of the polysulfide anions with the cationic polymer backbone. In addition, they are able to facilitate the lithium ion transport in the sulfur electrode through the reconfigurable network of anions associated with the cationic polymer backbone. As a result, high accessible capacity (up to ~ 8 mAh cm⁻²) at high C-rates (up to 2 C) at a high areal sulfur loading (up to ~ 8 mg cm⁻²) can be obtained [14].

The morphological variation of sulfur electrodes is usually investigated through *ex situ* scanning electron microscopy (SEM) observations performed after different periods of cycling. However, such *ex situ/post mortem* characterization methods do not give information on the dynamic of the morphological change of the sulfur electrodes upon cycling. For that purpose, *in situ* characterization techniques are required. In the present study, three different *in situ* characterization techniques are used, namely acoustic emission (AE), electrochemical dilatometry and synchrotron X-ray tomography.

The first one consists in measuring the acoustic signals emitted during the electrode cycling thanks to an AE sensor connected to the electrochemical cell. This method has been initially used to detect anomalies and failures (*e.g.* leakages and cracks) on large structure (*e.g.* bridges and pipe lines) and to characterize the degradation mechanism of various materials under mechanical, thermal or chemical stress. More recently, acoustic emission has been applied to electrode materials for Ni-MH [15], Li-ion [16] and Li-S batteries [17], mainly to monitor their mechanical degradation (*e.g.* cracking, collapsing) upon cycling.

The electrochemical dilatometry technique allowing to measure the thickness variations of an electrode material undergoing electrochemical reactions through the use of a displacement transducer integrated in the electrochemical cell. For instance, it has been used to characterize the expansion/contraction behavior of graphite [18] and Si anodes [19] for Li-ion batteries and more recently of a Li_2S /carbon cloth electrode for Li/S batteries [20].

In situ X-ray computed tomography (XRCT) is a powerful analytical tool to get a direct observation on the structural changes of battery electrodes upon cycling and get crucial morphological parameters such as volume fraction, size distribution or connectivity of the different segmented phases inside the electrode. Using a synchrotron X-ray source also grants higher spatial and phase contrast resolutions and reduces acquisition times. This technique has been used to characterize various types of battery electrodes, such as LiCoO_2 [21], Si [22,23] Li metal [24] and sulfur electrodes [25–28].

The objective of the present study is to evaluate the ability of the *in situ* AE, dilatometry and synchrotron XRCT characterization techniques to study the influence of the binder nature (PVdF, CMC and PDDA-TFSI) on the morphological change of the electrode during the electrochemical processes. On the basis of these analyses, it is shown that the morphological change of the sulfur electrode is less marked with the PDDA-TFSI binder, confirming the efficiency of this cationic polyelectrolyte binder to enhance the mechanical strength of the sulfur based electrodes.

2. Experimental

2.1. Electrode preparation

The PDDA-TFSI binder was obtained by anionic exchange between PDDACl and LiTFSI as described in our previous work [28]. As-received sulfur (S) powder (-325 mesh, 99.5%, Alfa

Aesar) was used as active material and carbon black (CB) (Super P, Timcal) as a conductive additive. The electrode composition was fixed to 70/20/10 wt% (S/CB/PDDA-TFSI). An aluminum foil (20 μm thick, MTI) was used as current collector. PVdF (Solef[®] 6020 grade, Solvay) and CMC (DS=0.9, Mw=700,000, Sigma-Aldrich) were also used as binder for comparison. Depending on the nature of their binder, the electrodes were labelled as PVdF, CMC and PDDA in this work.

A homogenous mixture of S and CB powders was obtained by manual grinding in an agate mortar for 15 minutes with a few drops of cyclohexane. The PDDA-TFSI and PVdF binders were dissolved in N-methyl-pyrrolidone (NMP) (anhydrous, 99.5%, Sigma-Aldrich) in order to obtain a 12 wt% binder solution. The CMC binder was dissolved in deionized water to obtain a 3 wt% binder solution.

The binder solution and the S+CB powder mixture were poured in a silicon nitride vial along with three silicon nitride milling balls. The slurry was mixed using a Fritsch Pulverisette 7 mixer at 500 rpm for 1 hour, forming a homogenized ink which was coated onto the Al current collector using a doctor-blade technique. The electrodes were then dried at 60°C for 24 hours in a vacuum oven before being cut into discs of various diameters depending on the experiment (see below) and stored in an argon-filled glove box. The areal sulfur loading of the electrodes was kept as constant as possible by tailoring the blade gap during the coating, with the loading of all electrodes being of $3 \pm 0.5 \text{ mg}_{\text{sulfur}} \text{ cm}^{-2}$.

The morphology of the pristine electrodes was characterized by surface and cross-sectional SEM observations performed using a Tescan VEGA 3 microscope.

2.2. *Electrochemical performance*

Conventional CR2032 two-electrode coin cells were used for evaluating the electrochemical performance of the sulfur electrodes. They were assembled in an argon-filled glove box by stacking the sulfur electrode (1.2 cm diam.), a thick polyolefin non-woven tissue (Viledon®, Freudenberg) serving as electrolyte reservoir and separator, a polypropylene separator (Celgard® 2400) and a lithium metal disk (MTI, 1.4 cm diam.) serving as counter and reference electrode. A standard electrolyte for Li/S batteries was used, composed of 1 M LiTFSI and 0.1 M LiNO₃ additive (Aldrich) dissolved in a 1/1 volume ratio mixture of tetraethylene glycol dimethyl ether (TEGDME, 99%, Aldrich) and 1,3-dioxolane (DIOX, anhydrous, 99.8%, Aldrich). 150 μL of electrolyte was poured onto the sulfur electrode and the separators in order to completely soak the porosity of all the materials.

The electrochemical cycling experiments were performed on a BTS4000 (Neware) battery cycler. The cells were galvanostatically cycled between 1.5 and 3.0 V vs. Li/Li⁺ at various C-rates ranging from C/50 to 1C. The values of the applied current were calculated based on the sulfur loading of each electrode and the theoretical capacity of sulfur (1672 mAh g⁻¹). The electrode capacities are expressed in mAh per g of sulfur.

2.3. *Electrochemical dilatometry*

An electrochemical dilatometer (ECD-2, EI-CELL GmbH, Germany) was used to measure the thickness change of the sulfur electrodes during cycling. The dilatometry setup is schematized in **Fig. S1a**. The working electrode (1 cm diam.) and the lithium counter/reference electrode are separated by a thick glass frit which is fixed in position. 2 mL of electrolyte were used in order to completely soak the glass frit. The height changes occurring at the working electrode during cycling are transmitted to the sensor unit and

detected by a high-resolution displacement transducer. A slow cycling rate of C/50 was used, which was controlled by a VMP3 potentiostat/galvanostat (Bio-Logic). The dilatometric experiments were repeated at least 3 times for each electrode formulation. The thickness variation of the working electrode is expressed in relative change (%) of the initial thickness (excluding the Al substrate) of the electrode measured before cell assembly by using a digital micrometer (Mitutoyo). The initial thickness of the electrodes was typically around 60 μm for a loading of 3 $\text{mg}_{\text{sulfur}} \text{cm}^{-2}$.

2.4. *Electrochemical acoustic emission*

The AE signals were recorded using a nano 30 sensor (Mistras, operating frequency range 125-750 kHz) applied on the sulfur electrode side of the CR2032 coin cell, while a Katpon[®] polyimide film was placed in-between as a current insulator. The AE acquisition setup is schematized in **Fig. S1b**. The experiments were run at a slow cycling rate of C/50 and repeated at least 3 times per electrode formulation. The details of the AE acquisition parameters are described in our previous work [17].

2.5. *In situ synchrotron X-ray tomography*

In situ XRCT experiments were performed on the CMC and PDDA based electrodes using two different beamlines because the amount of beam time allocated on each beamline was too short to perform both experiments at the same place. Moreover, due to the limited beam time, XRCT experiment was not performed on the PVdF electrode.

The CMC electrode was studied at the PSICHÉ beamline at the SOLEIL facility (Gif-sur-Yvette, France), and the PDDA based electrode was studied at the ID11 beamline at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) (Grenoble, France). In both cases, a two-

electrode Swagelok cell, specifically designed for XRCT measurements was used as schematized in **Fig. S1c**. The cell housing was made of perfluoroalkoxy alkane (PFA) polymer with a wall thickness reduced to 2.5 mm near the electrode to ensure a lower X-ray attenuation and better image quality. The diameter of the sulfur electrode was 2.5 mm. Both studies were done at a cycling rate of C/20, with the cell being set to open circuit potential (OCP) during the acquisition of the radiographs, which were conducted at regular intervals (typically, every 30 mins) during the 1st cycle. The OCP durations were ~5 and ~20 mins per XRCT acquisition step for the CMC and the PDDA electrodes, respectively.

For the XRCT experiment on the CMC based electrode, the synchrotron beam energy was set at 25 keV ($\lambda = 0.0496$ nm) using an X-ray mirror and Ag filters. The PyHST2 software [29] was used to reconstruct 3D tomographic volumes of $1331 \times 1331 \times 390 \mu\text{m}^3$ with an isotropic voxel size of $0.65 \mu\text{m}$ (spatial resolution of about $1.3 \mu\text{m}$), *i.e.* in a so-called 'local tomography' mode. These dimensions were calibrated to cover the whole active height of the cell, from the current collector on the sulfur electrode side to the other one on the lithium metal electrode side. In order to facilitate the image analyses, the studied zone was cropped from the bottom of the sulfur electrode up to the separator, corresponding to an analyzed volume of $1331 \times 1331 \times 65 \mu\text{m}^3$.

For the XRCT experiment on the PDDA based electrode, the energy of the beam was set at 38 keV ($\lambda = 0.0326$ nm) and a beam size of $1 \times 1 \text{ mm}^2$. The volume of the 3D reconstructions was of $1433 \times 1433 \times 490 \mu\text{m}^3$ with an isotropic voxel size of $0.7 \mu\text{m}$ (spatial resolution of about $1.4 \mu\text{m}$), *i.e.* again in a local tomography mode. The dimensions of the analyzed volume was reduced to $1433 \times 1433 \times 70 \mu\text{m}^3$ to focus on the sulfur electrode.

In all the presented XRCT images, the grayscale levels correspond to the attenuation coefficient, therefore denser regions appear brighter. All image processing and quantitative analyses were performed using the Fiji software [30].

3. Results and discussion

3.1. Electrode morphology at the pristine state

Fig. 1a-f shows SEM images of the surface and cross-section of the PVdF, CMC and PDDA based electrodes at the pristine state. Sulfur particles/agglomerates with irregular shapes and various sizes, ranging from about 5 to 40 μm , are discernible on the micrographs. They appear well interconnected through the binder and homogeneously covered with submicrometric CB particles, which are however not clearly visible on the images. The global morphology of the electrode is rather similar for the different formulation. However, the sulfur agglomerates seem to be smaller for the PDDA electrode. Since the electrode morphology is dependent on the dispersion degree of the electrode ink, this may indicate a better dispersion of the sulfur particles during the ink preparation due to higher electrostatic repulsing effects, better flexibility and/or more stretched conformation of the cationic PDDA chains compared to the CMC and PVdF binders. To confirm the positive impact of the PDDA-TFSI binder on the ink properties, measurements such as the zeta potential of the sulfur particles and the sedimentation rate of the ink should be carried out as done with CMC binder in the literature [31].

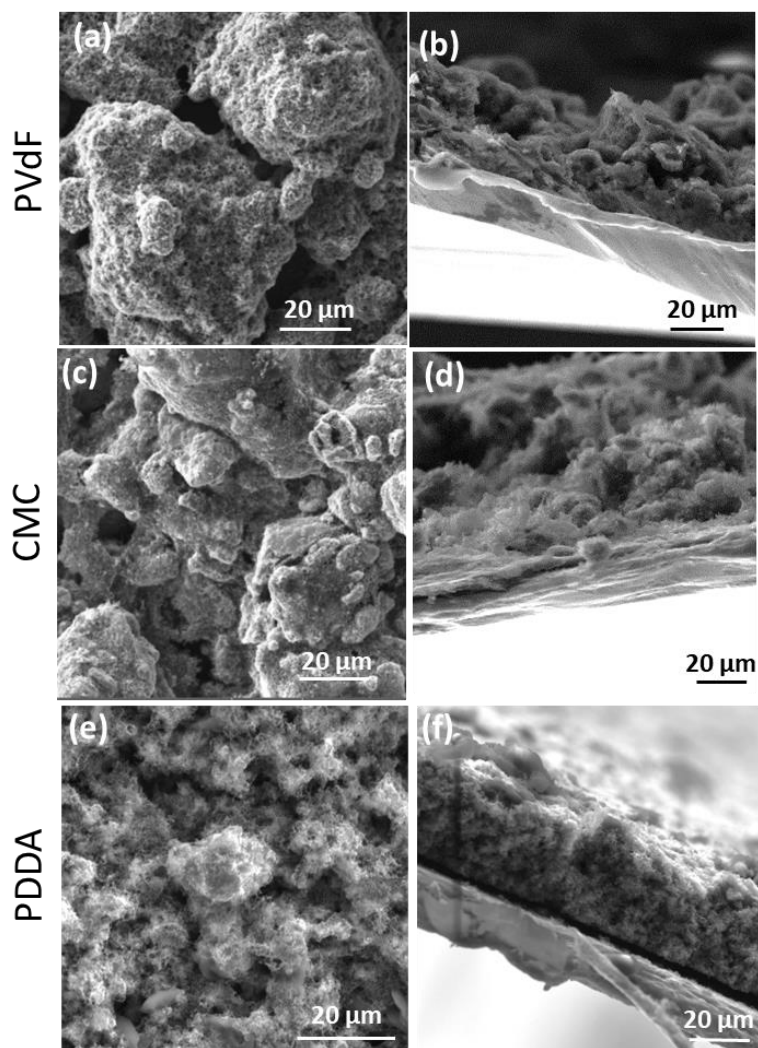


Figure 1. SEM micrographs of pristine (a, b) PVdF, (c, d) CMC and (e, f) PDDA-based electrode: (a, c, e) top view and (b, d, f) cross-section

3.2. Electrochemical performance

The cycling performance of the three different formulations (PVdF, CMC and PDDA) were tested and compared. **Fig. 2a** shows the evolution of their specific discharge capacity during up to ~60-100 cycles at C/50. As already stated in previous studies [17,32], PVdF and CMC formulations display overall similar performance, with an initial capacity around 650 mAh g^{-1} , quickly dropping during the first 5 to 15 cycles followed by a slower capacity decay to reach a discharge capacity around 250 mAh g^{-1} at the 50th cycle. On the other hand, the PDDA formulation shows a much higher initial discharge capacity of around 1050 mAh g^{-1} with a

reduced capacity loss after about 10 cycles, reaching a nearly stable value of 730 mAh g⁻¹. More precisely, a relative capacity decay of only 7% is observed between the 10th and 50th cycle for the PDDA electrode compared to 35% and 30% for the PVdF and CMC electrode, respectively.

The better capacity retention of the PDDA electrode is also highlighted in **Fig. 2b-d**, displaying the voltage profiles at the 1st, 10th and 50th cycles of each formulation. At the 1st cycle, the 1st discharge plateau observed at about 2.4V is similar for all the electrodes and close to the theoretical value of 279 mAh g⁻¹ for the lithiation of solid sulfur in soluble Li₂S₆ [33], meaning that initially the sulfur particles are almost fully accessible whatever the binder. In contrast, the 2nd discharge plateau of the 1st cycle situated at about 2.0V is much longer for the PDDA electrode. This can be attributed to the ability of the PDDA to restrict the diffusion of soluble polysulfide species into the electrolyte due to the strong electrostatic interactions of the lithium polysulfides with the cationic polymer backbone of the PDDA-TFSI binder [14] and thus a larger amount of Li₂S₂/Li₂S is likely to be formed on the positive electrode. It can also partially result from a better preservation of the PDDA electrode conductive network (lower electrode collapsing) after dissolution of the sulfur particles as suggested below from the *in situ* dilatometry, AE and XRCT experiments. Moreover, the voltage hysteresis between the discharge and charge of the 2nd plateau is significantly lower for the PDDA electrode (*ca.* 160 mV vs. 210 and 270 mV for the CMC and PVdF electrode, respectively) reflecting its lower polarization resistance. This could be related to an easier lithium ion transport in the sulfur electrode thanks to the reconfigurable anionic network of the PDDA-TFSI binder [14] and/or an improvement of the electronic network associated with the higher mechanical strength of the electrode as discussed below. As the cycling progresses, a decrease on the 1st and 2nd discharge plateaus is observed but this one is much less marked for the PDDA formulation. At

the 50th cycle, the value of the 1st plateau is of around 130 mAh g⁻¹ for PDDA against merely 50 mAh g⁻¹ for PVdF and CMC. This indicates that a larger amount of active material (S₈) is being dissolved (electroactive) at the 50th cycle of the PDDA electrode compared to the other two, hinting at a reduced loss of active material during the repeated dissolution/deposition cycles. This can be attributed to the ability of the PDDA binder to hold back part of the polysulfide species inside the electrode as previously discussed, as well as maintaining a more mechanically stable electrode through cycling. Finally, it can be noted that the potential of the 2nd discharge plateau of the PDDA electrode appears to be similar between the 1st and the 50th cycles, meaning that its polarization resistance does not increase with cycling. The decrease in capacity can here be attributed mainly to the loss of active material instead of contact failures.

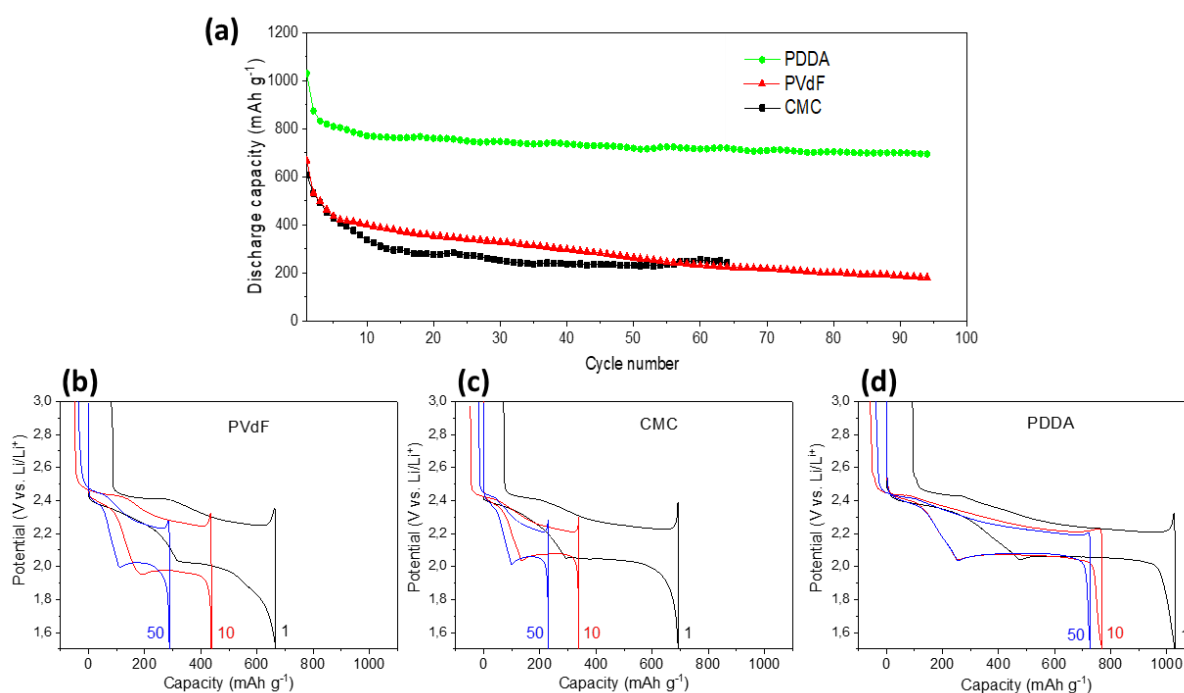


Figure 2. (a) Cycling performance of the PVdF, CMC and PDDA electrodes cycled at C/50 and voltage profiles at the 1st, 10th and 50th cycles for the (b) PVdF, (c) CMC and (d) PDDA electrodes.

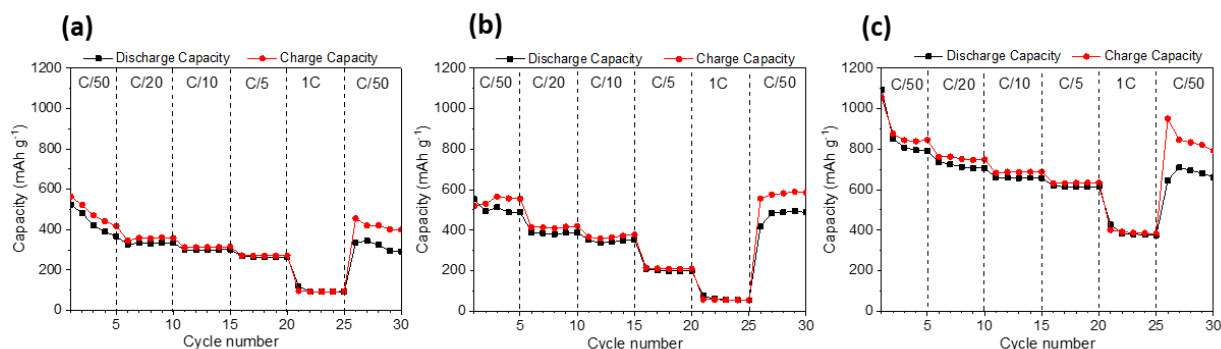


Figure 3. Rate capabilities of the (a) PVdF, (b) CMC and (c) PDDA electrodes for C-rates ranging from C/50 to 1C.

The rate capabilities of the PVdF, CMC and PDDA electrodes are compared in **Fig. 3**. The electrodes have been cycled 5 times at C/50, C/20, C/10, C/5 and 1C successively, before being cycled 5 times at C/50 again. A better rate capability performance is observed with the PDDA electrode in accordance with its lower polarization resistance as previously discussed. For instance, the PDDA electrode displays a discharge capacity of 380 mAh g⁻¹ at 1C, hence 54% of its stabilized discharge capacity at C/20 whereas the PVdF and CMC electrodes display only a discharge capacity of 90 and 55 mAh g⁻¹, corresponding to 27 and 14% of their stabilized discharge capacity at C/20, respectively. On the voltage profiles at different C-rates (see **Fig. S2** in supporting information), it is observed that the 2nd discharge plateau of both PVdF and CMC electrodes is shifted below 2 V at C/10, while it remains around 2.05V for the PDDA electrode. Then, at higher rates of C/5 and 1C, the PVdF and CMC electrode display a very steep 2nd plateau, almost indiscernible, while this plateau is still clearly marked on the PDDA electrode despite being shifted down to ~1.6 V at 1C. These observations point out that if the polarization increases along with the C-rate for all electrodes as expected, the PVdF and CMC electrodes are much more affected, even at low rates such as C/10.

Additionally, it can be seen that when the electrodes are cycled again at C/50, their recovered charge capacity is much higher than their corresponding discharge capacity. It is related to the well-known shuttle reaction [2]. This reaction is likely to be favored by the formation of Li dendrites and the degradation of the SEI on the lithium metal negative electrode, which are accentuated at high areal current density according to the Sand's model [34–36]. Thus, at 1C cycling, corresponding to an areal anodic current density of $\sim 3.5 \text{ mA cm}^{-2}$, severe dendrite growth and SEI cracking are likely to occur (especially for the PDDA electrode due its higher capacity at 1C inducing a longer Li plating time). This would imply a larger reactive interface between the lithium electrode and the electrolyte when cycled back at a slow C-rate of C/50, inducing more lithium polysulfide redox shuttle effect in the electrolyte, affecting the duration of the charge and the coulombic efficiency of the cell.

3.3. *Electrochemical dilatometry*

Fig. 4a-c shows the relative change of the sulfur electrode thickness along with the electrode potential during the first 2 cycles for the PVdF, CMC and PDDA formulations. The dilatometry cell was let to open circuit potential (OCP) for a period of 10 hours at the beginning of each experiment in order to allow all the electrolyte to completely soak the thick glass frit separator. The initial OCP of the cells is about $2.9 \pm 0.1 \text{ V}$. The OCP of the PVdF and CMC electrodes decreases with time whereas it is stable for the PDDA electrode. The decrease in potential can be related to self-discharge process, the active material gradually dissolving and migrating to the anode due to the concentration gradient and then reacting with lithium metal followed by conversion into polysulfides [2]. This gradual loss of active material induces a progressive decrease in the electrode thickness that reaches 5-10% after 10 h of OCP period for the PVdF and CMC electrodes compared to only 1.5% for the PDDA electrode. This means

a reduced dissolution rate of sulfur particles for the PDDA electrode, which could be a result of a better covering of the sulfur particles by the PDDA-TFSI binder. The 1st discharge capacity is close to the coin cell value even with the large polarization of the cell, linked to the increased internal resistance in the dilatometric cell induced by the thick glass frit separator, whereas the 1st charge and the subsequent cycle show very poor cycling performance. This is attributed to the dilution of polysulfide species into the large amount of electrolyte in the thick glass frit separator, preventing further reactions due to some diffusion limitation. Indeed, when the dilatometry cell was dismantled, the separator appeared dark-orange colored, which is characteristic of the presence of a high concentration of polysulfide species. The poor cyclability in the dilatometric cell could also be caused by the smaller pressure applied on the sulfur electrode compared to a coin cell, accentuating the mechanical/electrical disconnections associated with the morphological change of the electrode.

The dilatometric curves show that in all cases most of the electrode thickness variation occurs only during the 1st plateau of the 1st discharge, in relation with the electrochemical dissolution of sulfur. When comparing the average thickness drop during the sulfur dissolution (OCP and 1st discharge plateau periods) of each formulation, it can be seen that the PVdF electrode shows the most important collapse with a $31\pm 6\%$ thickness decrease, the CMC electrode displays a reduced collapse of around $22\pm 4\%$, while the PDDA electrode shows an even more reduced thickness drop of around $16\pm 3\%$. These values were averaged from at least 3 experiments per formulation. These results suggest that the structural integrity of the electrode is better preserved in the order of PDDA > CMC > PVdF.

Additionally, whatever the binder, there is no significant electrode thickness variation during the Li₂S deposition at the end of the 1st discharge and during the reformation of sulfur

at the end of the 1st charge as well as during the subsequent sulfur dissolution/deposition cycle. Despite the fact that this behavior is impacted by the poor cyclability of the dilatometric cell, this suggests that the volume contraction of the electrode occurring during the initial sulfur dissolution is irreversible and that the volume expansion related to the formation of Li₂S and sulfur redeposition could be buffered by the large pores (sulfur depleted zones) formed in the electrodes as seen from SEM observations after the 1st discharge plateau [17]. This differs from the electrochemical dilatometry response of a binder-free Li₂S/carbon cloth (~500 μm thick) electrode, showing a reversible thickness expansion/contraction upon successive cycling [20]. This reversible dimensional change was very low in amplitude (~0.5%) and mainly related to the reversible capacitive lithiation of the carbon cloth. However, some irreversible contraction of the electrode related to the continuous dissolution of polysulfides into the electrolyte during cycling was also observed.

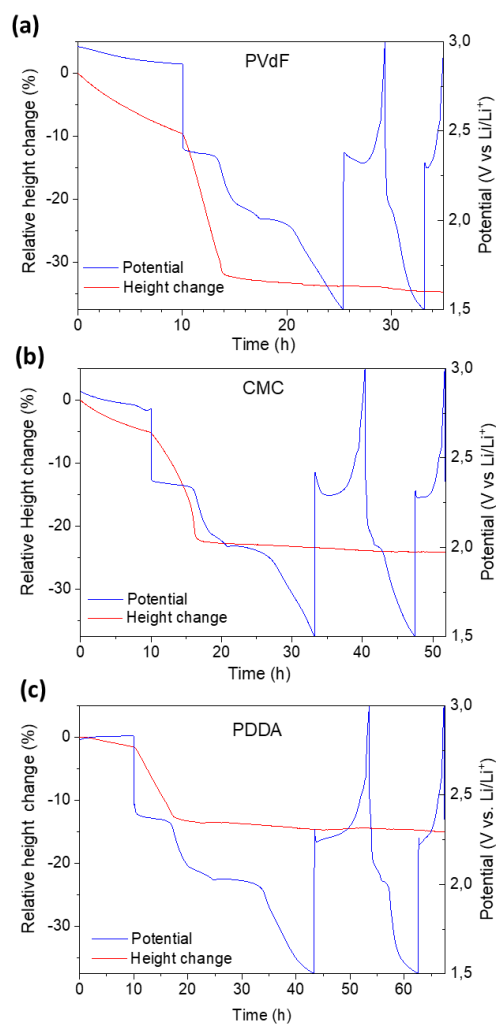


Figure 4. Evolution of the electrode thickness change and potential during the two first cycles at C/50 for the (a) PVdF, (b) CMC and (c) PDDA electrodes.

3.4. Electrochemical acoustic emission

Fig. 5a-c shows the evolution of the cumulated acoustic activity (*i.e.* number of detected AE signals per mg of sulfur in the electrode) along with the electrode potential during the first 2 cycles for the three electrode formulations. In all cases, the signals recorded display similar properties, *i.e.* a peak frequency around 300 kHz, and an amplitude between 30 and 40 dB (not shown). Such AE characteristics are typical of mechanical stress generated by the rupture of a material [37–39]. An important amount of acoustic signals is detected during the 1st plateau of the 1st discharge, when the elemental sulfur is reduced in soluble species. This acoustic activity is attributed to the relaxing of the mechanical stress resulting from the

rupture/collapse of the binder/carbon/sulfur network [17]. Hence, the binder nature and mechanical properties should have a major impact on the amount of acoustic signals measured during the 1st discharge plateau. Indeed, as seen in **Fig. 5a-c**, the average amount of acoustic hits detected during the 1st discharge plateau for PVdF and CMC formulations ranges between 4 to 5 hits mg⁻¹, while this value is decreased to 2.7 hits mg⁻¹ for the PDDA electrode, meaning reduced constraints in the binder/carbon/sulfur network. Moreover, in the case of the PDDA electrode, no acoustic activity is detected after the 1st plateau, whereas some AE activity was detected during the reformation of sulfur into the collapsed electrode at the end of the charge in the case of the PVdF and CMC electrodes. This can be another consequence of the reduced mechanical constraints in the PDDA electrode compared to the other two formulations.

The AE activity detected during the 1st discharge is hence highly reminiscent of the dilatometry measurements, as the thickness drop was measured during the same period. Hence, this strongly confirms that the acoustic activity is indeed mainly linked to the electrode collapsing, leading to the height variation. The results from both techniques thus appear to follow the same trend. The PDDA electrode exhibits a smaller thickness contraction (**Fig. 4**) and a lower AE activity (**Fig. 5**) than the PVdF and CMC electrodes, which suggest a better preservation of the electrode architecture upon cycling with the PDDA binder. For further confirmation, direct observation via *in situ* synchrotron X-ray tomography was performed on the CMC and PDDA electrodes as shown below.

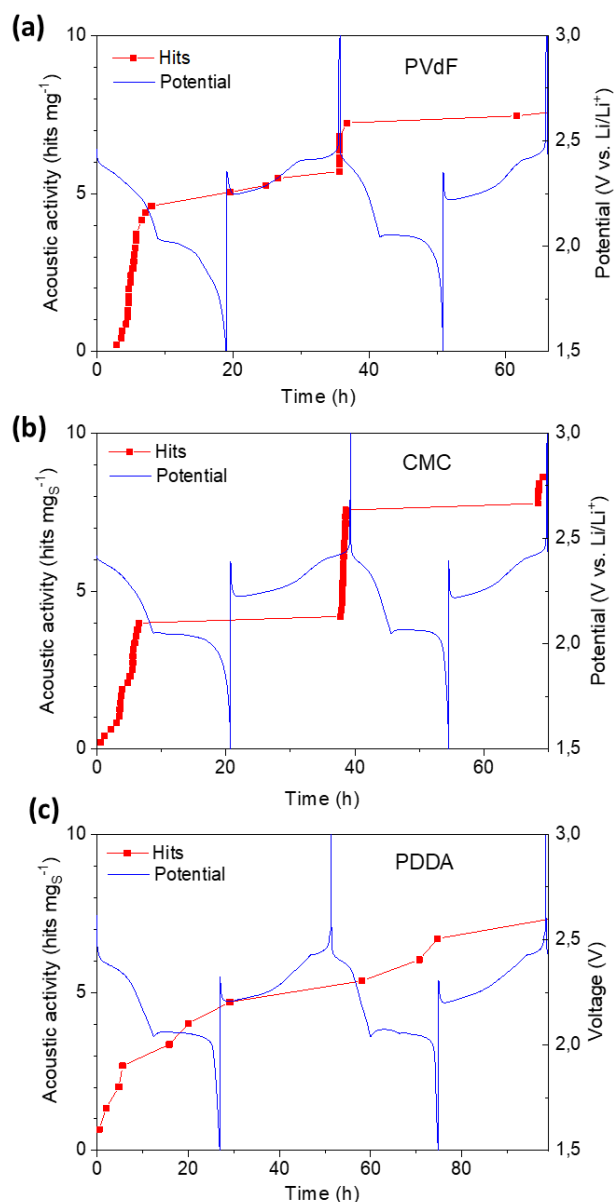


Figure 5. Evolution of the cumulated acoustic activity and potential during the first two cycles at C/50 for the (a) PVdF, (b) CMC and (c) PDDA electrodes.

3.5. *In situ* synchrotron X-ray tomography

The present *in situ* XRCT analyses are focused on the 1st discharge of the CMC and PDDA electrodes, *i.e.* when significant and irreversible electrode morphological changes occur as suggested from the previous electrochemical dilatometry and AE measurements. Note that coupled *in situ* synchrotron X-ray diffraction and tomography analyses performed on PDDA electrodes during complete 1st and 11th cycles are presented elsewhere [28]. XRCT movies

showing the evolution of lateral and transversal views of the CMC and PDDA electrodes during their 1st discharge are respectively shown in **Videos S1** and **S2** in supporting information. A progressive dissolution of the sulfur phase (in white) is clearly visible on the videos. However, both electrodes show an electrochemically inactive zone (remaining in white at the end of the discharge), which was already observed and discussed in our previous work [28]. It is believed to mainly originate from an insufficient and/or inhomogeneous compression of the synchrotron cell, resulting in an imperfect contact of the electrode on the current collector. Consequently, the 1st discharge capacity of both electrodes in the XRCT cell is lower than measured in coin cell and dilatometric cell, with a 1st discharge capacity of about 340 and 660 mAh g⁻¹ for the CMC and PDDA electrode, respectively (see their discharge voltage profile during XRCT in **Fig. S2** in supporting information). However, by focusing on the electroactive area of the electrodes, relevant information on their morphological changes can be extracted nevertheless.

Fig. 6 shows cross-sectional XRCT views in the electroactive areas of the CMC and PDDA electrodes at different steps of the 1st discharge, namely at the initial state (0% depth-of-discharge (DOD)), at half of discharge (50% DOD) and at the end of discharge (100% DOD). In both systems, at least four phases can be identified on the images: *(i)* the separator fibers in a dark gray level (here appearing through cross-sectional round shapes); *(ii)* the large sulfur particle clusters in white; *(iii)* a sulfur-rich phase in light gray, containing lower diameter sulfur particles not distinguishable from the binder and carbon black due to spatial resolution limitation, and *(iv)* a porous sulfur-free phase in mid-tone gray, filled with electrolyte and also containing the undiscernible binder and carbon black.

At 0% of DOD of both electrodes, it can be seen that most of the imaged electrode is filled with the sulfur phase. One can also note that the S particles/clusters are more clearly

discernible in the CMC electrodes, suggesting their higher agglomeration than in the PDDA electrode, in accordance with the previous SEM observations. At 50% of DOD, in both cases, it appears that most of the sulfur phase has been dissolved, leaving the porous carbon-binder domain (CBD) phase filled with electrolyte. Additionally, black zones of several μm in size can be observed in the CMC electrode. Their black color indicates that their X-ray attenuation coefficient is very low and thus suggests the formation of gas-filled pores. However, considering that the sulfur dissolution process requires the presence of electrolyte and does not involve the production of gas, the formation of holes without electrolyte in some sulfur-depleted zones of the CMC electrode is very surprising and inexplicable. Further XRCT analyses will be required to confirm/elucidate this observation. No Li_2S and/or Li_2S_2 solid phase can be observed at the end of the discharge (100% DOD) in either electrode. This can be a consequence of their nanometer size making them not discernible on the tomography images due to resolution limitations and have not yet been observed by XRCT in the literature [25–28].

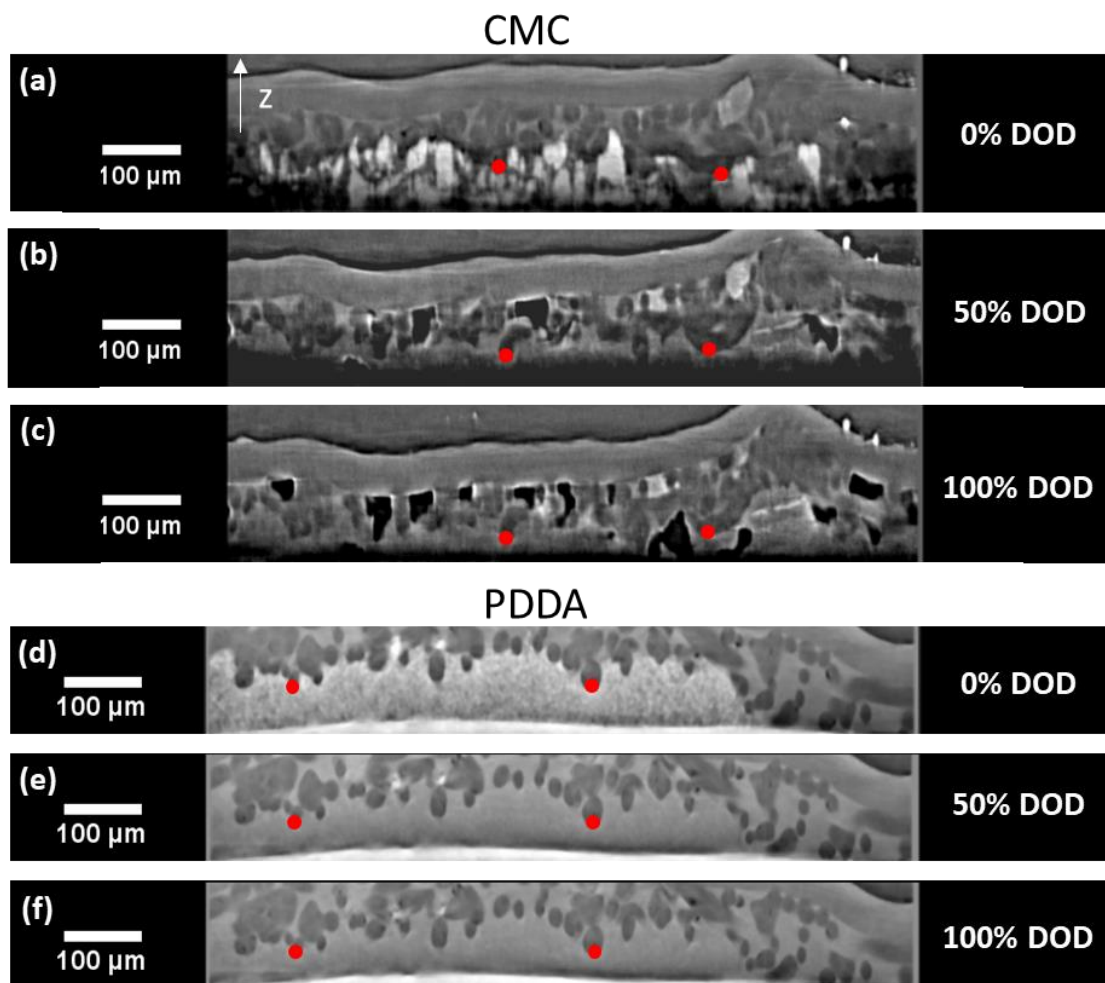


Figure 6. Cross-sectional XRCT images of the (a-c) CMC and (d-f) PDDA electrodes acquired at different stages (0, 50 and 100% DOD) of the 1st discharge. The red dots correspond to selected separator fiber positions for measuring the electrode thickness variation.

In order to confirm the dilatometry measurements, the thickness variation of the CMC and PDDA electrodes was quantified from the tomography images by selecting five separator fibers across the electrochemically active areas of the cells (some of those fibers are marked with a red dot in **Fig. 6**) and measuring their distance to the aluminum current collector, thus giving a representation of the thickness of the sulfur electrode at each acquisition step. On the basis of these analyses, the relative average thickness variation of the CMC and PDDA electrodes can be quantified and is shown in **Fig. 7** as a function of the sulfur consumption in %, which is determined from segmentation of the sulfur phase in the reconstructed electrode volume. During the first 50-60% of sulfur dissolution, both electrode follow a constant and

relatively similar thickness decrease. However, after around 60% of sulfur dissolution, the thickness of the CMC electrode drops with a much faster slope, before stabilizing during the last 10% of the dissolution process, while the decrease of the PDDA electrode remains globally constant. Thus, at the end of the sulfur consumption, the total thickness decrease of the CMC electrode ends around $\sim 24\%$, versus $\sim 12\%$ for the PDDA electrode. The difference in the final irreversible thickness contraction of the electrode between these two binder formulations is in accordance with the dilatometry data. For comparison, in situ XRCT analyses performed on PVdF-based electrodes have shown a decrease of $\sim 80\%$ of the electrode thickness during the 1st discharge [40,41], confirming the inability of the PVdF binder to preserve the morphological integrity of the electrode upon the dissolution of the sulfur particles.

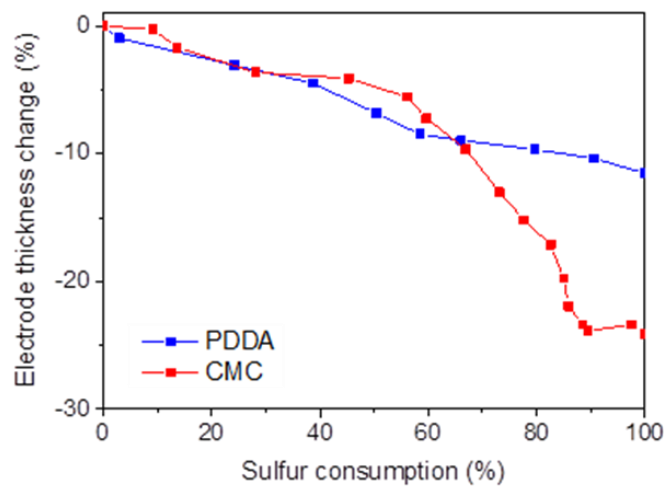


Figure 7. Relative variation of the CMC and PDDA electrode thickness as a function of the sulfur consumption rate during the 1st discharge determined from in situ XRCT analyses.

This different behavior of each electrode observed in **Fig. 7** can be attributed to the specific properties of each binder. During the initial stage of the discharge, the diameter of the larger sulfur particles is reduced, and the smaller particles are fully dissolved [28]. Both CMC and PDDA binders can accommodate this morphological evolution thanks to their softness, and thus a continuous decrease of the electrode thickness is observed. Further down the discharge process, the larger particles get completely dissolved and the elasticity of

the CMC network is not sufficient to maintain the mechanical integrity of the electrode, resulting in its collapse and thus a fast drop in the electrode thickness is observed. On the other hand, the PDDA based electrode shows a more linear thickness evolution throughout all the sulfur consumption, suggesting a higher mechanical strength of the PDDA-TFSI network. To the best of our knowledge, there is no literature data about the mechanical properties of PDDA-TFSI, but a possible explanation is that the ability of the polysulfide dianions to bind to the cationic pyrrolidinium moieties of the PDDA-TFSI binder [14] could create a cross-linked polymer network formed by ionic interactions, improving the electrode stability through cycling. Moreover, assuming a better dispersion degree of the ink with the PDDA binder as previously argued, a better developed and homogeneous network of S/CB/binder is likely to be generated in the dried electrode, resulting in a higher mechanical strength of the PDDA electrode.

4. Conclusions

In this study, the morphological degradation with cycling of sulfur-based electrodes using a PDDA-TFSI polyelectrolyte binder was characterized and compared to those of more conventional PVdF and CMC binders. Electrochemical dilatometry was used for one of the first times on the Li/S system in order to measure the sulfur electrode collapse during the first discharge. This pointed out that the PDDA-based electrode showed reduced irreversible thickness variation compared to CMC and PVdF binders, which was then confirmed by measuring the electrode thickness variation on XRCT images of both PDDA-TFSI and CMC-based electrodes. On top of those results, the polyelectrolyte-based electrode also displayed a much reduced acoustic activity measured *via operando* AE compared to the other two electrode formulations, which was associated with a lower mechanical stress resulting from

the rupture of the binder/carbon/sulfur network. All these results point out that the excellent electrochemical performance of the PDDA-TFSI based electrode is not only linked to its polysulfide-confining properties but also to an improved morphological stability of the overall electrode. These conclusions add further interest to multifunctional binders combining polysulfide-regulating abilities as well as enhanced mechanical properties, and polyelectrolyte binders in particular stand as promising candidates for further studies and potential industrialization.

Supporting Information

Schematics of the dilatometry, acoustic emission and XRCT electrochemical cells, voltage profiles of the PVdF, CMC and PDDA electrodes at C/50, C/20, C/10, C/5 and 1C, voltage profiles of the CMC and PDDA electrodes during the 1st discharge in the XRCT cell, videos of lateral and transversal XRCT images of the CMC and PDDA electrodes during the 1st discharge.

Acknowledgements

The authors thank the Natural Sciences and Engineering Research Council (NSERC) of Canada (Grant No. RGPIN-2016-04524), the “Fonds de recherche du Québec – Nature et technologies” (FRQ-NT, grant No. 2018-PR-205823) and the Auvergne Rhône-Alpes region (ADR ARC 2016 N°16-005614-01) for supporting this work. We also thank the ESRF and SOLEIL synchrotrons’ reviewing committees for shifts allocation and the beamline scientists of ID11 and Psiché, M. Majkut, J. Wright, C. Nemoz and A. King. The author gives a special thought to V. Vanpeene, D. Devaux, L. Magnier and Q. Saby for their precious help and support during the *in situ* XRCT experiments.

References

- [1] 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>.
- [2] A. Manthiram, Y. Fu, S.-H. Chung, C. Zu, Y.-S. Su, Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11751–11787. <https://doi.org/10.1021/cr500062v>.
- [3] R. Kumar, J. Liu, J.-Y. Hwang, Y.-K. Sun, Recent research trends in Li–S batteries, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 11582–11605. <https://doi.org/10.1039/C8TA01483C>.
- [4] M.A. Pope, I.A. Aksay, Structural Design of Cathodes for Li-S Batteries, *Advanced Energy Materials*. 5 (2015) 1500124. <https://doi.org/10.1002/aenm.201500124>.
- [5] Q. Guo, Z. Zheng, Rational Design of Binders for Stable Li-S and Na-S Batteries, *Advanced Functional Materials*. 30 (2020) 1907931. <https://doi.org/10.1002/adfm.201907931>.
- [6] C. Barchasz, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, S. Patoux, New insights into the limiting parameters of the Li/S rechargeable cell, *Journal of Power Sources*. 199 (2012) 322–330. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.07.021>.
- [7] M.J. Lacey, F. Jeschull, K. Edström, D. Brandell, Why PEO as a binder or polymer coating increases capacity in the Li–S system, *Chem. Commun.* 49 (2013) 8531–8533. <https://doi.org/10.1039/C3CC44772C>.
- [8] M. He, L.-X. Yuan, W.-X. Zhang, X.-L. Hu, Y.-H. Huang, Enhanced Cyclability for Sulfur Cathode Achieved by a Water-Soluble Binder, (2011). <https://doi.org/10.1021/jp2043416>.
- [9] Z. Zhang, W. Bao, H. Lu, M. Jia, K. Xie, Y. Lai, J. Li, Water-Soluble Polyacrylic Acid as a Binder for Sulfur Cathode in Lithium-Sulfur Battery, *ECS Electrochem. Lett.* 1 (2012) A34–A37. <https://doi.org/10.1149/2.009202eel>.

- [10] Q. Pang, X. Liang, C.Y. Kwok, J. Kulisch, L.F. Nazar, A Comprehensive Approach toward Stable Lithium–Sulfur Batteries with High Volumetric Energy Density, *Advanced Energy Materials*. 7 (2017) 1601630. <https://doi.org/10.1002/aenm.201601630>.
- [11] W. Li, Q. Zhang, G. Zheng, Z.W. Seh, H. Yao, Y. Cui, Understanding the Role of Different Conductive Polymers in Improving the Nanostructured Sulfur Cathode Performance, *Nano Lett.* 13 (2013) 5534–5540. <https://doi.org/10.1021/nl403130h>.
- [12] G. Ai, Y. Dai, Y. Ye, W. Mao, Z. Wang, H. Zhao, Y. Chen, J. Zhu, Y. Fu, V. Battaglia, J. Guo, V. Srinivasan, G. Liu, Investigation of surface effects through the application of the functional binders in lithium sulfur batteries, *Nano Energy*. 16 (2015) 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.05.036>.
- [13] H. Su, C. Fu, Y. Zhao, D. Long, L. Ling, B.M. Wong, J. Lu, J. Guo, Polycation Binders: An Effective Approach toward Lithium Polysulfide Sequestration in Li–S Batteries, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 2591–2597. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.7b00779>.
- [14] L. Li, T.A. Pascal, J.G. Connell, F.Y. Fan, S.M. Meckler, L. Ma, Y.-M. Chiang, D. Prendergast, B.A. Helms, Molecular understanding of polyelectrolyte binders that actively regulate ion transport in sulfur cathodes, *Nat Commun.* 8 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02410-6>.
- [15] A. Etienne, H. Idrissi, L. Roué, On the decrepitation mechanism of MgNi and LaNi₅-based electrodes studied by in situ acoustic emission, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 5168–5173. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.01.098>.
- [16] A. Tranchot, A. Etienne, P.-X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, In-situ acoustic emission study of Si-based electrodes for Li-ion batteries, *Journal of Power Sources*. 279 (2015) 259–266. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.126>.

- [17] Q. Lemarié, F. Alloin, P.X. Thivel, H. Idrissi, L. Roué, Study of sulfur-based electrodes by operando acoustic emission, *Electrochimica Acta*. 299 (2019) 415–422. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.01.019>.
- [18] M. Bauer, M. Wachtler, H. Stöwe, J.V. Persson, M.A. Danzer, Understanding the dilation and dilation relaxation behavior of graphite-based lithium-ion cells, *Journal of Power Sources*. 317 (2016) 93–102. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.078>.
- [19] A. Tranchot, H. Idrissi, P.X. Thivel, L. Roué, Impact of the slurry pH on the expansion/contraction behavior of silicon/carbon/carboxymethylcellulose electrodes for li-ion batteries, *Journal of the Electrochemical Society*. 163 (2016) undefined-undefined. <https://doi.org/10.1149/2.1071606jes>.
- [20] M. Li, Z. Wang, E. Detsi, In Situ Electrochemical Dilatometry Study of (De)lithiation and Polysulfide Dissolution-Induced Dimensional Changes in Lithium-Sulfur Cathodes during Charging and Discharging, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 050505. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab63c1>.
- [21] D. P. Finegan, M. Scheel, J. B. Robinson, B. Tjaden, M.D. Michiel, G. Hinds, D.J. L. Brett, P. R. Shearing, Investigating lithium-ion battery materials during overcharge-induced thermal runaway: an operando and multi-scale X-ray CT study, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 18 (2016) 30912–30919. <https://doi.org/10.1039/C6CP04251A>.
- [22] V. Vanpeene, A. King, E. Maire, L. Roué, In situ characterization of Si-based anodes by coupling synchrotron X-ray tomography and diffraction, *Nano Energy*. 56 (2019) 799–812. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2018.11.079>.
- [23] V. Vanpeene, J. Villanova, A. King, B. Lestriez, E. Maire, L. Roué, Dynamics of the Morphological Degradation of Si-Based Anodes for Li-Ion Batteries Characterized by In

- Situ Synchrotron X-Ray Tomography, *Advanced Energy Materials*. 9 (2019) 1803947.
<https://doi.org/10.1002/aenm.201803947>.
- [24] D.S. Eastwood, P.M. Bayley, H.J. Chang, O.O. Taiwo, J. Vila-Comamala, D.J.L. Brett, C. Rau, P.J. Withers, P.R. Shearing, C.P. Grey, P.D. Lee, Three-dimensional characterization of electrodeposited lithium microstructures using synchrotron X-ray phase contrast imaging, *Chem. Commun.* 51 (2014) 266–268. <https://doi.org/10.1039/C4CC03187C>.
- [25] A. Yermukhambetova, C. Tan, S.R. Daemi, Z. Bakenov, J.A. Darr, D.J.L. Brett, P.R. Shearing, Exploring 3D microstructural evolution in Li-Sulfur battery electrodes using *in-situ* X-ray tomography, *Scientific Reports*. 6 (2016) 35291.
<https://doi.org/10.1038/srep35291>.
- [26] 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>.
- [27] G. Tonin, G. Vaughan, R. Bouchet, F. Alloin, M.D. Michiel, L. Boutafa, J.-F. Colin, C. Barchasz, Multiscale characterization of a lithium/sulfur battery by coupling operando X-ray tomography and spatially-resolved diffraction, *Scientific Reports*. 7 (2017) 2755.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-03004-4>.
- [28] Q. Lemarié, E. Maire, H. Idrissi, P.-X. Thivel, F. Alloin, L. Roué, Sulfur-Based Electrode Using a Polyelectrolyte Binder Studied via Coupled *in Situ* Synchrotron X-ray Diffraction and Tomography, *ACS Appl. Energy Mater.* (2020).
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02108>.
- [29] A. Mirone, E. Brun, E. Gouillart, P. Tafforeau, J. Kieffer, The PyHST2 hybrid distributed code for high speed tomographic reconstruction with iterative reconstruction and a priori

- knowledge capabilities, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.* 324 (2014) 41–48.
<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2013.09.030>.
- [30] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid, J.-Y. Tinevez, D.J. White, V. Hartenstein, K. Eliceiri, P. Tomancak, A. Cardona, Fiji: an open-source platform for biological-image analysis, *Nat. Methods.* 9 (2012) 676–682. <https://doi.org/10.1038/nmeth.2019>.
- [31] X. Hong, J. Jin, Z. Wen, S. Zhang, Q. Wang, C. Shen, K. Rui, On the dispersion of lithium-sulfur battery cathode materials effected by electrostatic and stereo-chemical factors of binders, *Journal of Power Sources.* 324 (2016) 455–461.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.04.114>.
- [32] S. Waluś, A. Robba, R. Bouchet, C. Barchasz, F. Alloin, Influence of the binder and preparation process on the positive electrode electrochemical response and Li/S system performances, *Electrochimica Acta.* 210 (2016) 492–501.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.130>.
- [33] 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>.
- [34] X.-B. Cheng, R. Zhang, C.-Z. Zhao, Q. Zhang, Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10403–10473.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00115>.
- [35] X.-B. Cheng, J.-Q. Huang, Q. Zhang, Review—Li Metal Anode in Working Lithium-Sulfur Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 165 (2017) A6058. <https://doi.org/10.1149/2.0111801jes>.

- [36] D. Lin, Y. Liu, Y. Cui, Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries, *Nature Nanotechnology*. 12 (2017) 194–206. <https://doi.org/10.1038/nnano.2017.16>.
- [37] Z. Nazarchuk, V. Skalskyi, O. Serhiyenko, *Acoustic Emission: Methodology and Application*, Springer International Publishing, 2017. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-49350-3>.
- [38] G. Romhány, T. Czigány, J. Karger-Kocsis, Failure Assessment and Evaluation of Damage Development and Crack Growth in Polymer Composites Via Localization of Acoustic Emission Events: A Review, *J Macromol Sci Phys*. 57 (2017) 397–439. <https://doi.org/10.1080/15583724.2017.1309663>.
- [39] I.M. De Rosa, C. Santulli, F. Sarasini, Acoustic emission for monitoring the mechanical behaviour of natural fibre composites: A literature review, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 40 (2009) 1456–1469. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.04.030>.
- [40] G. Tonin, *Li/S Accumulators: Electrochemical Mechanism Investigation Using Operando Analysis by Absorption and X-ray Diffraction Tomography*. PhD Thesis, University Grenoble Alpes, 2019.
- [41] G. Tonin et al. Operando investigation of the lithium/sulfur battery system by coupled X-ray absorption tomography and X-ray diffraction computed tomography, *J. Power Sources*, Accepted

SUPPORTING INFORMATION

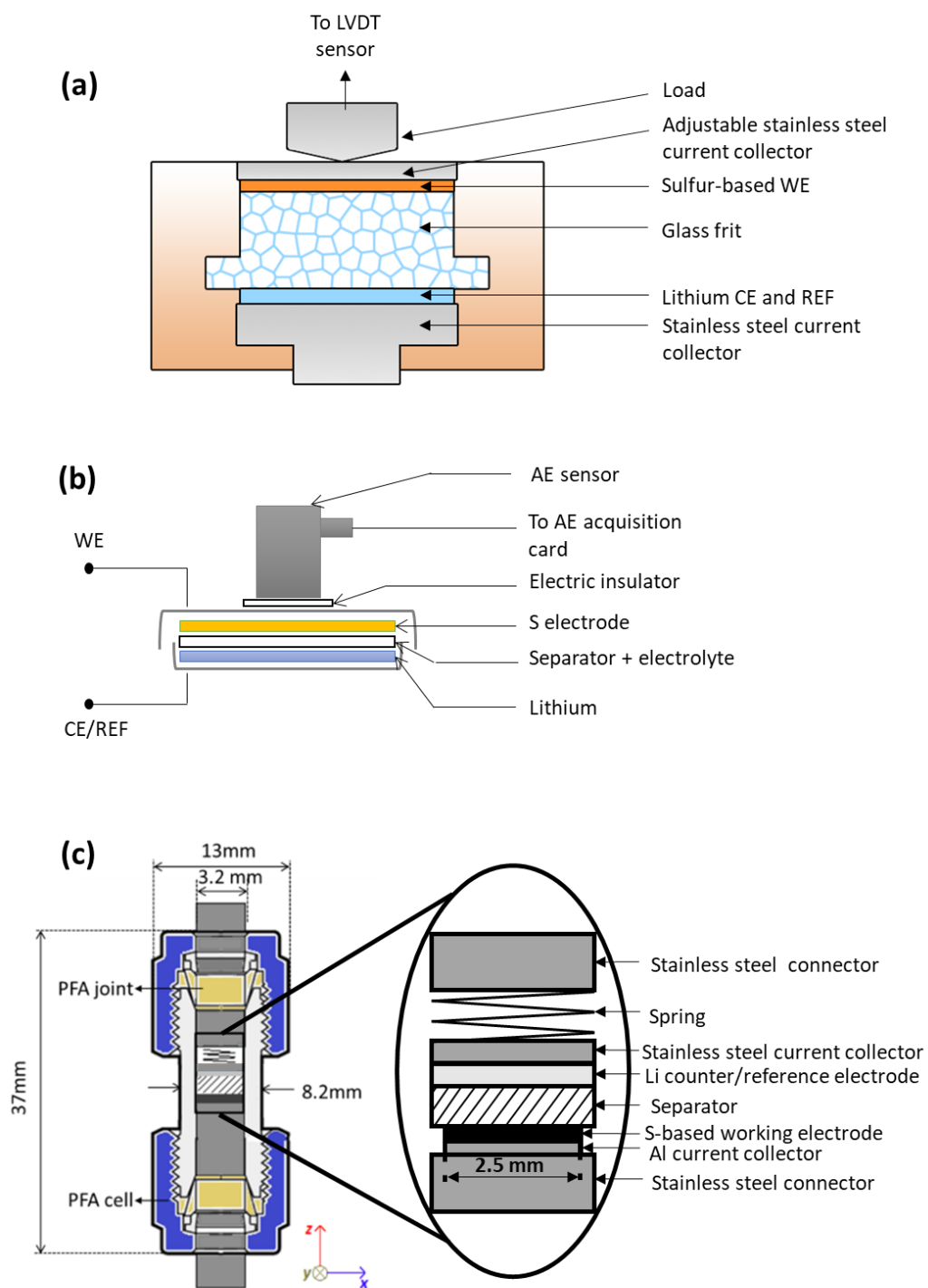


Figure S1. Schematics of (a) the dilatometry setup, (b) the acoustic emission setup and (c) the XRCT electrochemical cell

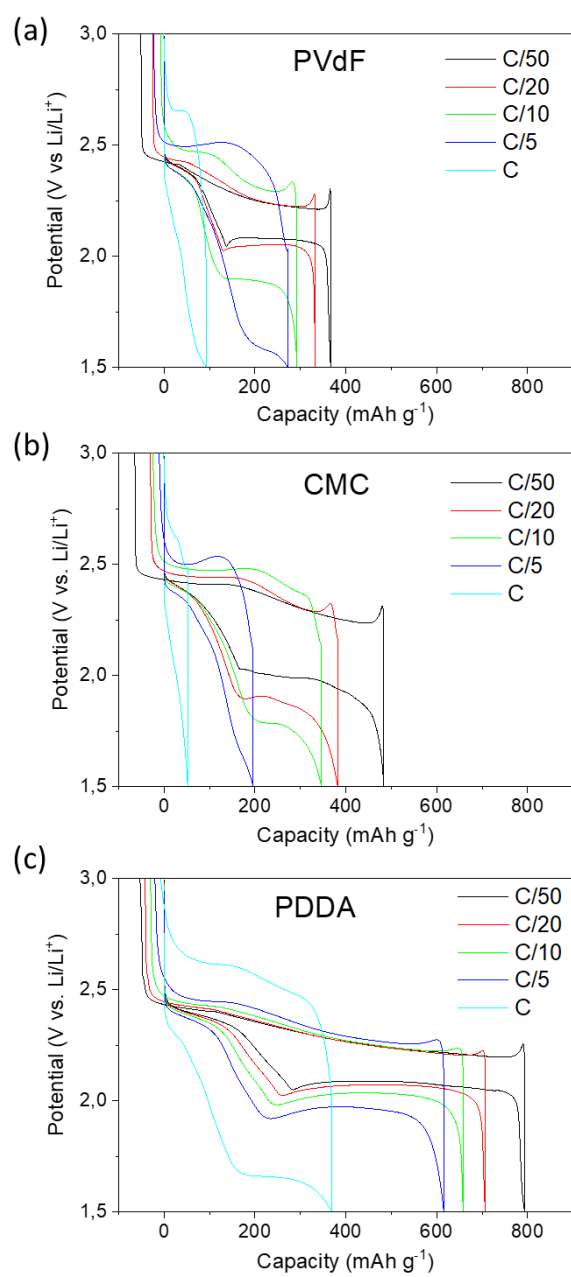


Figure S2. Voltage profiles at C/50, C/20, C/10, C/5 and 1C of (a) PVdF, (b) CMC and (c) PDDA electrodes.

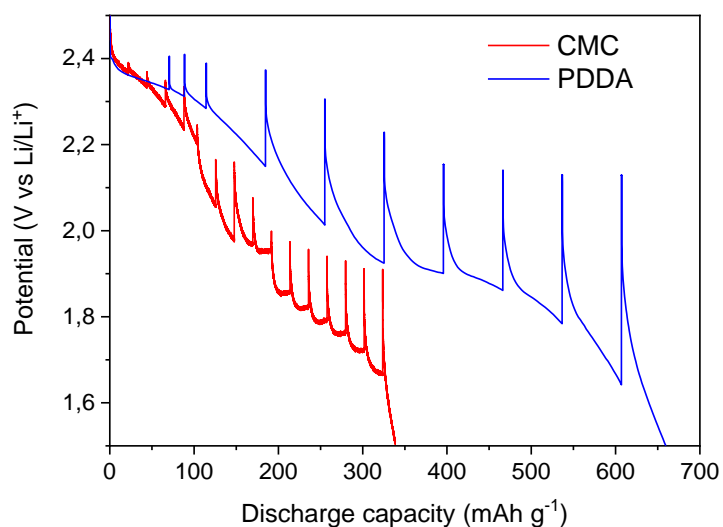


Figure S3. Voltage profiles of CMC and PDDA electrodes during their 1st discharge at C/20 in synchrotron XRCT cell. The potential jumps correspond to the XRCT acquisition steps during which the cell was let in open circuit. These OCP periods are here deleted for clarity.

Video S1. XRCT movie of the CMC electrode during the 1st discharge of the 1st cycle.

<https://drive.google.com/file/d/1lsvfPWc6ah0XahVwy2qoO8yGBBIVT24A/view?usp=sharing>



Video S2. XRCT movie of the PDDA electrode during the 1st discharge of the 1st cycle.

https://drive.google.com/file/d/19rAUJGDcr--1FTD4IPwt_k4l8IGUUyKA/view?usp=sharing



Conclusion générale et perspectives

L'objectif premier de cette thèse consistait à appliquer les méthodes de caractérisation *in situ* ou *operando* novatrices que sont l'émission acoustique, la tomographie RX et la dilatométrie à l'étude d'électrodes positives pour batteries Li/S. Les observations obtenues à partir de ces techniques avaient pour but d'acquérir une meilleure compréhension des mécanismes de dégradation morphologique de ces électrodes dépendamment de leur formulation afin de concevoir des électrodes de soufre plus performantes. Ces objectifs ont été pleinement atteints : en effet, ces techniques ont permis non seulement d'établir l'impact de la nature du liant et de la géométrie du collecteur de courant sur les propriétés mécaniques de l'électrode de soufre mais également de mettre en lumière des phénomènes inédits sur des électrodes conçues à l'aide d'un liant multifonctionnel prometteur.

Dans un premier temps, l'émission acoustique a été utilisée pour la première fois sur des électrodes à base de soufre. Ici appliquée à l'étude de quatre formulations se différenciant par la nature du liant (PVdF vs. CMC) et la géométrie du collecteur de courant (2D vs. 3D) et complétée par des mesures de tenue mécanique et des observations au microscope électronique à balayage, l'émission acoustique a permis de mettre en évidence la meilleure adhésion au collecteur de courant d'une électrode préparée avec un liant CMC par rapport à un liant PVdF. Une réponse acoustique a notamment été détectée lors du 1^{er} plateau de la 1^{ère} décharge de chaque formulation, directement reliée à l'effondrement de la structure de l'électrode lors de la dissolution initiale du soufre. En outre, l'émission acoustique a également permis de détecter des formulations et élaborations d'électrode non-optimales de manière non-destructive. De plus, la caractérisation par émission acoustique d'électrodes enduites sur un collecteur de courant 3D, tel un papier carbone non-tissé, a démontré une meilleure répartition des contraintes mécaniques dans l'architecture de l'électrode. Ces électrodes ont présenté des performances hautement améliorées, en particulier lorsque combinées avec un liant CMC, atteignant une capacité initiale de 1180 mAh g⁻¹.

Suite à cette étude, une électrode de soufre incorporant un liant de type polyélectrolyte a été étudiée en détail de par ses performances prometteuses sur collecteur de courant aluminium avec une capacité initiale allant jusqu'à 1050 mAh g⁻¹ et une excellente tenue sur plusieurs dizaines de cycles. L'intérêt de cette famille de liant réside principalement dans leur capacité à limiter la diffusion des espèces soufrées hors de l'électrode positive. Par contre, leur impact sur les propriétés mécaniques et morphologiques de l'électrode étaient encore inconnues et ont été ici étudiées pour la première fois par tomographie et diffraction RX synchrotron *in situ*. Ces travaux ont permis de mettre en évidence des phénomènes de dissolution/déposition du soufre lors des premiers cycles de charge/décharge des électrodes. Notamment, il a été directement observé qu'en fin de charge, le soufre se redéposait préférentiellement sur du soufre pré-existant. De plus, la forme cristalline du soufre redéposé semble dépendre directement du soufre pré-existant, du soufre α -S₈ se déposant ainsi sur du soufre α -S₈ résiduel au lieu du β -S₈ conventionnellement attendu. Bien qu'une étude détaillée à l'échelle de particules de soufre individuelles ait été menée, l'impact du liant polyélectrolyte sur la morphologie de l'électrode n'a pas pu être directement observé lors de ces mesures. En revanche, la quasi absence d'effondrement de l'électrode lors de la décharge a motivé la poursuite de travaux en ce sens.

Ainsi, la dilatométrie électrochimique a été utilisée pour la première fois sur le système Li/S afin de mesurer directement l'affaissement d'électrodes à base de liants PVdF, CMC et polyélectrolyte. Il a ainsi été observé qu'une contraction irréversible avait lieu lors de la dissolution initiale du soufre. Cette variation d'épaisseur est plus importante pour le liant PVdF (~31%) que pour le liant CMC (~22%), et est minimale pour le liant polyélectrolyte (~16%). Ces résultats ont été confirmés par la mesure de ce même affaissement sur des images de tomographe RX synchrotron d'électrodes à base de liant CMC et polyélectrolyte. Enfin, l'émission acoustique, ayant démontré son efficacité dans la caractérisation de l'effondrement des électrodes à base de soufre lors des premiers travaux de cette thèse, a été réutilisée ici sur des formulations à base de liant polyélectrolyte. Une réponse amoindrie a été détectée, suggérant une dégradation réduite lors de la dissolution initiale du soufre. Une possibilité d'explication à la tenue mécanique améliorée avec le liant polyélectrolyte réside dans la formation d'un réseau polymérique réticulé grâce à l'interaction entre les polysulfures et les groupements cationiques du liant. Elle pourrait aussi résulter d'une meilleure dispersion des composants de l'électrode lors de la préparation de l'encre en raison d'effets répulsifs électrostatiques plus élevés, d'une meilleure flexibilité et/ou d'une conformation plus étirée du liant polyélectrolyte par rapport aux liants CMC et PVdF.

Les travaux de cette thèse ont ainsi ouvert la porte à de nombreuses perspectives d'études sur le système Li/S. L'intérêt de l'utilisation de l'émission acoustique et de la dilatométrie électrochimique pour la caractérisation non-destructive d'électrodes positives a été démontré, motivant leur utilisation pour la caractérisation d'architectures d'électrodes plus complexes ou composées de matériaux novateurs, à l'instar du liant polyélectrolyte ici présenté. La tomographie RX (couplée ou non à la diffraction RX) a quant à elle confirmé sa capacité à fournir une grande quantité d'informations sur l'évolution morphologique parfois complexe des électrodes à base de soufre. Néanmoins, il serait intéressant d'effectuer des études à très haute résolution permettant l'observation directe de Li_2S ou Li_2S_2 solides, ainsi que l'évolution morphologique à l'échelle nanométrique du réseau matériau actif/liant/additif conducteur. De même, ces travaux ont mis en exergue la nécessité d'optimiser la cellule électrochimique employée pour ces observations.

L'attrait des liants polyélectrolytes ayant été confirmé voire amplifié par les résultats de cette thèse, il est d'un intérêt certain de poursuivre les travaux et l'étude de nouvelles structures de polyélectrolytes afin d'optimiser leur multifonctionnalité et leurs performances. Leur impact sur les propriétés de l'encre (viscosité, homogénéité...) et la qualité de l'enduction qui en résultent mériterait aussi d'être étudié en détail. De plus, leur combinaison avec un collecteur de courant 3D de manufacture « simple », tel un papier carbone non-tissé, mérite également d'être investiguée en vue d'une possible utilisation à plus grande échelle. A ce titre, des essais en cellules prototypes de type prismatique ou sachet, plus représentatives du comportement de cellules commerciales, pourraient être réalisés.

Enfin, l'une des problématiques majeures du système Li/S demeure l'utilisation du lithium métallique à l'électrode négative. Pour cela, il est également important d'accentuer les travaux de recherche visant à limiter les risques liés à leur utilisation. L'optimisation d'électrodes négatives de lithium ainsi que leur caractérisation par des techniques *in situ* avancées à l'instar de celles présentées dans cette thèse est une priorité certaine dans le développement de nouvelles technologies de stockage de l'énergie.



FOLIO ADMINISTRATIF

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON OPEREE AU SEIN DE L'INSA LYON

NOM : LEMARIE

DATE de SOUTENANCE : 18/06/2020

Prénoms : Quentin

TITRE : DEVELOPPEMENT ET CARACTERISATION IN SITU D'ELECTRODES POSITIVES POUR BATTERIES LITHIUM/SOUFRE

NATURE : Doctorat

Numéro d'ordre : AAAALYSEIXXXX

Ecole doctorale : N° EDA 034

Spécialité : Matériaux

RESUME : La technologie Li-ion, dominant le marché des batteries actuel, peine à atteindre les objectifs de performances notamment fixés pour leur utilisation dans des véhicules électriques. Face à ces limitations, la technologie lithium/soufre (Li/S) se pose en candidat prometteur pour une commercialisation à moyen terme. Basée sur un matériau actif abondant et peu cher, le soufre, elle permet d'atteindre des densité d'énergie pratiques deux à trois fois supérieures aux batteries Li-ion actuelles. Cependant, les réactions électrochimiques du système impliquent une dissolution/déposition de la matière active, engendrant d'importantes variations morphologiques à l'électrode positive ayant un impact majeur sur les performances des batteries.

Ainsi, une bonne compréhension de ces mécanismes de dégradation est nécessaire afin de développer de nouveaux matériaux d'électrode innovants et permettant une optimisation des performances du système Li/S. A ce titre, trois techniques de caractérisation in situ novatrices ont été employées : l'émission acoustique, la tomographie RX et la dilatométrie. Les conclusions tirées des observations effectuées à l'aide de ces outils de caractérisation ont permis d'axer la conception d'électrodes sur l'utilisation d'un liant innovant de type polyélectrolyte.

Au cours de ces travaux, nous avons notamment pu démontrer une relation entre l'activité acoustique mesurée au cours des premiers cycles de charge/décharge de différentes formulations d'électrode à leurs propriétés mécaniques. Ensuite, le couplage de la tomographie et de la diffraction RX synchrotron in situ a permis de mettre en évidence de nouveaux phénomènes liés à la dissolution et la déposition du soufre lors du 1er cycle. Enfin, la combinaison de l'étude de la variation d'épaisseur des électrodes par dilatométrie et des deux autres techniques a permis d'attester des propriétés mécaniques améliorées du liant polyélectrolyte. Ces conclusions renforcent l'intérêt certain de ce type de liant pour les électrodes positive pour batteries Li/S.

MOTS-CLÉS : batteries Li/S ; émission acoustique ; tomographie RX ; dilatométrie ; liant polyélectrolyte.

Laboratoire (s) de recherche : MATEIS (INSA-LYON) et INRS-EMT

Directeur de thèse : Hassane IDRISSE & Lionel ROUE

Président de jury :

Composition du jury :

Rapporteurs :

Laure Monconduit, DR-CNRS, Université de Montpellier, France
Daniel Bélanger, Professeur, UQAM, Canada

Directeurs de thèse :

Hassane Idrissi, Maître de Conférences-HDR, INSA-Lyon, France
Lionel Roué, Professeur, INRS-EMT, Canada

Invités :

Bernard Normand, Professeur, INSA-Lyon, France
Daniel Guay, Professeur, INRS-EMT, Canada
Fannie Alloin, DR-CNRS, Université Grenoble Alpes, France
Pierre-Xavier Thivel, Maître de Conférences-HDR, Université Grenoble Alpes, France