

Université du Québec
Institut national de la recherche scientifique
Centre Énergie Matériaux Télécommunications
Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ)

Caractérisation de cellules lithium/soufre

Par
Hugues Marceau

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de
Maître es Sciences, M.Sc.
en science de l'énergie et des matériaux

Jury d'évaluation

Examineur externe	Oumarou Savadogo Polytechnique Montréal
Examineur interne	Ana Tavares INRS
Directeur de recherche	Mohamed Chaker INRS
Codirecteur de recherche	Pierre Hovington Hydro-Québec

À tous les rêveurs qui travaillent à un monde meilleur.

Remerciements

L'auteur tient à remercier Dr. Pierre Hovington pour sa patience, son aide, sa pédagogie, sa persévérance et son sens de l'humour. L'auteur présente également ses remerciements à Mohamed Chaker pour les discussions qu'il a eues avec lui. Merci à Karim Zaghbi et Isabelle Chartier pour l'accueil dans leur équipe. Merci à Julie Hamel-Pâquet pour avoir fabriqué la vaste majorité des piles analysées dans le cadre de cette maîtrise. Merci à tous les autres collègues de l'unité Stockage et Conversion de l'Énergie d'Hydro-Québec, avec une mention spéciale pour Ashok Vinh, Chisu Kim, Sébastien Ladouceur, Wen Zhu, Bruno Rousseau, Daniel Clément, Vincent Gariépy, Martin Dontigny, Catherine Gagnon, Andrea Paoella, Manuel Röder, Frédéric Duplessis, Joël Parent, Stéphanie Bessette, Éric Perreault, Yves Brissette et Geza Joos. Enfin merci à tous mes collègues et supporteurs passés, notamment Pierre Hinse, Greg Rohrauer, Laurent Dagenais, Jean-Philippe Carmona, Hugo Provencher, François Morin, Simon Bellemare, Laurent Gamache, Patrick Bernier, Julien Guay, Raphaël Neveu, Tobias Michaels, Richard Hurteau, Eduardo Olivera, feu Greg Kardasz et à mes amis du baccalauréat. Merci à ma mère, mon père, ma soeur, ma copine et à mes amis pour leur soutien et patience. Enfin, merci aux brillants hommes et femmes d'affaires qui sont en train de transformer le monde avec leurs projets d'électrification de véhicules, notamment Elon Musk, Carlos Ghosn et Mary Barra.

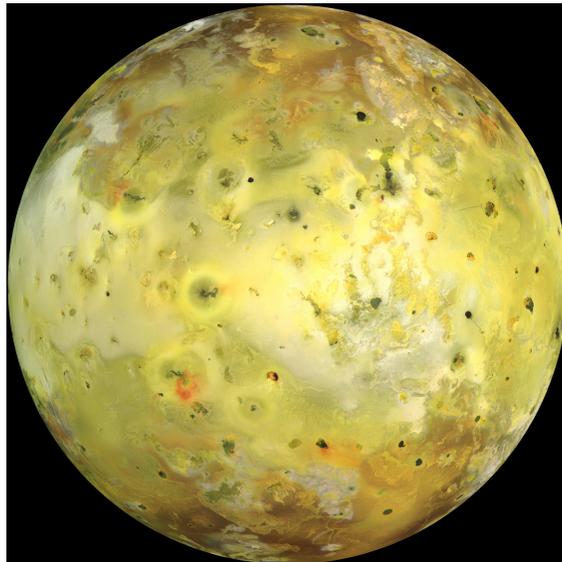


Figure 1 – Io, telle que vue par Galileo[1], une des 67 lunes de Jupiter, riche en soufre [2]

Résumé

La technologie lithium/soufre a le potentiel de remplacer la technologie lithium-ion dans les voitures électriques en raison du faible coût et de la faible densité du soufre. Elle présente toutefois certains problèmes de cyclabilité qu'il importe de comprendre, puis de résoudre. Ce mémoire portera sur l'analyse de cette technologie prometteuse par la combinaison d'une variété de techniques de caractérisation.

Le lecteur découvrira au chapitre 1 que la pile lithium-ion est basée sur le principe de l'intercalation, où des ions lithium sont insérés et extraits de matériaux qui agissent comme des réservoirs ioniques. À l'opposé, la pile lithium/soufre est basée sur le principe de la réversibilité de la réaction électrochimique entre le soufre et des métaux alcalins tels le lithium. Les ions lithium, chargés positivement, se lient avec une molécule de soufre élémentaire insoluble, S_8 , qui accepte deux électrons et forme des polysulfures de lithium, solubles. La réaction se poursuit jusqu'à ce que chaque atome de soufre ait accepté 2 électrons, formant ainsi du Li_2S , insoluble. Cette alternance entre produits de réactions insolubles et solubles complique l'ingénierie de ce type de pile et constitue l'une des principales problématiques présentées dans ce mémoire. Également, le lecteur trouvera au chapitre 1 quelques exemples de l'utilisation de techniques de caractérisation afin de comprendre les problèmes de la pile lithium/soufre.

Le chapitre 2 présente comment les recours à la microscopie électronique à balayage (MEB), à la diffraction des rayons X et à la spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible ont permis de comprendre les évolutions morphologiques et chimiques qui se produisent dans une pile lithium/soufre à électrolyte polymère tout solide en cours de cyclage. La sublimation du soufre dans le vide du microscope et l'instabilité des polysulfures (empêchant l'obtention de standards) a induit le développement de méthodologies de caractérisations originales. Ces méthodologies ont permis la recharge *in operando* d'une pile au MEB et l'analyse *in operando* en transmission d'une pile trouée. Les expériences réalisées avec ces méthodologies ont permis de montrer la dégradation de l'intégrité de la pile, la formation d'un catholyte, une consommation de matière active par la formation d'une couche de passivation à l'anode, ainsi que la présence et l'accumulation de certaines espèces chimiques en fonction de l'état de charge de la pile.

Enfin, au chapitre 3, l'importance de la conservation de l'intégrité de la pile est justifiée. Ensuite, les forces et faiblesses des méthodologies employées sont présentées. Puis une discussion sur l'origine de la courte durée de vie des piles lithium/soufre ainsi que sur les moyens d'y remédier est suivie de recommandations en vue d'engendrer des travaux de recherche utiles pour le développement de cette technologie.

Mots-clés: Lithium/soufre, MEB, UV-Vis

Abstract

The lithium / sulfur battery technology could replace the lithium-ion technology found in electric cars because of sulfur's low cost and density. Its cyclability issues must be understood and solved beforehand. This thesis will focus on the analysis of this promising technology, using various characterisation techniques.

The reader will discover in chapter 1 intercalation, where lithium ions are inserted and extracted from a matrix, similarly as in a tank. Intercalation is the foundation of lithium-ion batteries. At the opposite, the lithium/sulfur technology is based on the reversibility of the electrochemical reaction that occurs between sulfur and an alcalin material such as lithium. Positively charged lithium ions can bond with insoluble elemental sulfur, S_8 , which can accept 2 elections, forming a soluble lithium polysulfide. Similar reactions can continue to occur, until sulfur has accepted 2 electrons per atom, forming insoluble Li_2S . This alternance between soluble and insoluble reaction products makes difficult the engineering of this type of cell. This is one of the problems highlighted in this thesis. Also in chapter 1, the reader will find examples of the usage of characterisation techniques in order to understand the problems of lithium/sulfur cells.

In chapter 2, several examples of the usage of scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and UV-Visible absorption spectrometry (UV-Vis) applied to the lithium/sulfur cell characterisation are presented. More specifically, in operando SEM has been made possible by discharging the cell before insertion in the microscope chamber. Transmission UV-Vis has been performed thanks to the usage of perforated electrodes. Those two techniques have highlighted: the morphological changes in the cell, active material consumption, the formation of elemental sulfur at the end of charge, the passivation of the lithium anode and the formation and accumulation of several species at various state of charge.

In chapter 3, the importance of the preservation of the cell's integrity is justified. Also, the weakness and strengths of the employed methodologies are presented. Then, the short life of lithium/sulfur cells is discussed and ways of improving it are introduced.

Keywords: Lithium/sulfur, SEM, UV-Vis

Table des matières

Remerciements	iii
Résumé	v
Abstract	vii
Table des matières	ix
Liste des figures	xiii
Introduction	1
0.1 Pourquoi le soufre?	2
1 Revue de littérature	3
1.1 Généralités sur les piles au lithium	4
Taux de charge / décharge	4
Techniques de charge	4
Calcul de la tension théorique	4
Calcul de la capacité spécifique	5
1.1.1 Lithium-métal	5
Pourquoi des piles tout solide?	6
Pourquoi les piles tout solide ne sont pas couramment utilisées?	6
Fonctionnement	7
1.1.2 Lithium-ion	8
1.2 Pile lithium/soufre	10
1.2.1 Fonctionnement	11
1.2.2 Problématiques connues	13
Dissolution partielle	13
Efficacité coulombique	14
Expansion volumique	14
Conductivité	15
1.2.3 Mécanismes de dégradation secondaires	15
Mécanismes chimiques	16
Formation de l'interface solide-électrolyte (SEI)	16
Décomposition de l'électrolyte	16
Corrosion	17
Mécanismes mécaniques	17
Conductivité électrique	17

	Densification	17
	Court-circuit interne et dendrites	18
	Dégradation des structures d'intercalation / fatigue mécanique	18
1.2.4	Pistes de solution	18
	Électrolyte	18
	Anode	18
	Cathode	19
1.2.5	Caractérisation	19
	Analyse des polysulfures	21
	Spectrométrie visible	22
	Spectrométrie Raman et infrarouge	23
	Autres techniques	23
2	Résultats expérimentaux	25
2.1	Analyse de la viabilité des techniques de caractérisation	26
2.1.1	Microscopie électronique à balayage (MEB)	26
	Le soufre peut-il être imagé dans un MEB?	26
	Comment prévenir la sublimation du soufre?	27
	Les produits de décharge d'une pile Li/S peuvent-ils être imagés dans un MEB?	27
	Est-il possible d'analyser et de localiser au MEB les produits et les réactifs d'une pile Li/S?	28
2.1.2	La diffraction des rayons X (DRX)	29
	Est-il possible de distinguer les produits et réactifs d'une pile Li/S à la DRX?	30
2.1.3	UV-Vis	30
	Est-il possible de distinguer les produits et réactifs d'une pile Li/S à l'UV-Vis?	31
2.2	Changements morphologiques	34
2.2.1	Ex situ	34
2.2.2	In operando	34
2.3	Changements chimiques	37
2.3.1	Diffraction des rayons X	37
2.3.2	UV-Vis	37
2.4	Comprendre l'effet du LVO	40
2.4.1	Encapsulation du soufre par le LVO	40
2.4.2	Réduction de la quantité d'espèces en solution	41
3	Discussion	43
3.1	Résultats	43
3.2	Méthodologie	44
3.3	Au sujet de la fin de vie	44
	Conclusion	47
	Références	51
A	Techniques de caractérisation des matériaux de batterie	61
	Importance de la caractérisation in situ et in operando	61
A.1	Diffraction des rayons X (DRX)	61
A.2	Spectroscopie d'absorption X (XAS)	62
A.3	Spectroscopie Rotationnelle-Vibrationnelle	63

A.3.1	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	63
A.3.2	Spectroscopie Raman	63
A.4	Spectrophotomètre	63
	Systèmes conjugués	64
A.5	Spectrométrie photoélectrique X (XPS)	64
A.6	Microscopie optique	65
	Classique	65
	Confocal laser	65
	Fluorescence	65
A.7	Microscopie à force atomique (AFM)	65
A.8	Microscope à balayage électronique (MEB)	66
	A.8.1 Fonctionnement	66
	A.8.2 Dommages causés par le faisceau	67
	Comment limiter les dommages?	68
	Comment limiter la contamination?	68
A.9	Microscope électronique à transmission (MET)	68
	Imagerie	68
	Spectroscopie des pertes énergétiques électroniques (EELS)	68
A.10	Microscope à transmission X (TXM)	69
A.11	Spectrométrie de masse (MS)	69
A.12	Résonance magnétique nucléaire (RMN)	70
A.13	Résonance de spins électroniques (ESR)	71
B	Article	73

Liste des figures

1	Io, telle que vue par Galileo[1], une des 67 lunes de Jupiter, riche en soufre [2]	iii
2	Pyramides de soufre à Vancouver (crédits photo: Gord McKenna)	2
1.1	Schéma simplifié, hors proportion, d'une pile lithium-ion chargée	8
1.2	Courbes de la tension vs. la capacité d'une pile commerciale Li-ion EIG C020 et de la capacité vs. le nombre de cycles	9
1.3	Schéma simplifié, hors proportion, d'une pile lithium/soufre à l'état chargé	11
1.4	Courbe de décharge et de tension en circuit ouvert obtenue par la technique de titrage intermittent galvanostatique[3]	12
2.1	Particules de soufre avant et après 3 heures dans le MEB à 1 mPa, sur un porte échantillon en cuivre. Le tracé rouge indique la surface originale recouverte par le soufre.	26
2.2	Courbes de décharge d'une pile Li/EMI-FSI + LiFSI/S à 25°C et à -5°C	27
2.3	Particules de Li ₂ S avant et après 12 heures d'exposition au vide	28
2.4	Particules de soufre et de Li ₂ S en mode imagerie par électrons rétrodiffusés	29
2.5	Spectres DRX du S ₈ (a) et du Li ₂ S (b). L'allotrope de soufre le plus commun à température-pression-normale est le α-S ₈ et a une structure orthorhombique Fddd(70). Le Li ₂ S présente une structure cubique Fm-3m(225). À fort angle, son cliché de diffraction expérimental s'écarte de celui de la base de données, parce que l'échantillon s'hydrolyse et gonfle	31
2.6	Spectres d'absorption UV-Vis d'une solution de S ₈ , de Li ₂ S, et de polysulfures (Li ₂ S _x). L'échelle verticale est coupée à 4 unités d'absorption (UA) en raison de la limite de sensibilité du détecteur	32
2.7	Comparaison d'une cathode de soufre neuve à celle d'une pile en fin de vie	35
2.8	Profils de décharge et de charge d'une pile Li/S	36
2.9	Micrographies prises in operando. Les particularités (a) et (b) pointent des espèces soufrées, (c) pointe l'électrolyte polymère solide et (d), du lithium métallique	36
2.10	Cathographie EDS après trois cycles - a) Soufre (jaune), silicium (rouge), aluminium (cyan), carbone (vert) b) Image en électrons rétrodiffusés. Une couche de soufre est observée entre l'électrolyte et l'anode	36
2.11	Spectres DRX pris au cours de la charge et de la décharge d'une pile Li/S dont l'électrolyte est saturé en sel. Les flèches orange représentent les pics d'origine inconnue. Remerciements à Wen Zhu pour les mesures	38
2.12	Vue explosée d'une cellule Li/S UV-Vis in operando	39

2.13	Spectres d'absorption UV-Vis in operando, décalés verticalement pour correspondre à l'échelle de temps de la courbe de cyclage. Les principales bandes d'absorption ont été mises en évidence avec des marqueurs verticaux, puis déconvoluées et intégrées pour identifier des tendances	39
2.14	Courbe de décharge d'une pile Li/S avec et sans l'ajout du LVO. Capacité d'une pile Li/S en fonction du nombre de cycles avec et sans l'ajout de LVO	40
2.15	Micrographies montrant (a) du soufre, (b) du LVO, (c) du soufre recouvert de LVO par mécano-fusion	41
2.16	Cathode composée de soufre, de LVO, de carbone. Les petits fragments pâles sont des particules de LVO et les grosses particules pâles sont des particules de soufre. . .	41
2.17	Effet du LVO sur une solution de polysulfures	42
A.1	Schéma simplifié, hors proportions, d'un MEB [4]	66
A.2	Schéma des liaisons électroniques	70

Introduction

L'adoption de véhicules électrique à batterie (VÉB) par le public est intimement liée à la technologie de batterie disponible commercialement. En effet, l'autonomie limitée des VÉB, ainsi que leur prix élevé sont attribuables au poids et au coût de leurs batteries. Pour gagner le choix des acheteurs, les batteries de VÉB doivent être également durables, sécuritaires et moins polluantes que leurs alternatives.

Le cabinet de consultants McKinsey & Company [5] a établi une relation entre la compétitivité de différentes topologies de véhicules (VÉB, Véhicule hybride rechargeable, véhicule hybride, véhicule à moteur à combustion interne) selon le coût des batteries et le prix de l'essence. Il en résulte que plus l'essence est chère et que les batteries sont abordables, plus les véhicules électrifiés sont intéressants pour le public.

La compagnie Prayon a recensé le coût en matière active pour différentes composition de cathodes. Celui-ci varie de 9\$/kWh à 35\$/kWh pour les technologies de cathodes actuelles [6].

Alors que les accumulateurs nickel-hydrure métallique (NiMH) et lithium-ion [7] rencontrent généralement les objectifs industriels (FreedomCAR & USABC) visant à rendre les véhicules hybrides concurrentiels à l'égard des véhicules à combustion interne (tel que démontré par le succès commercial de la famille de véhicules Prius de Toyota), ce n'est pas encore le cas pour ce qui est des les objectifs associés aux véhicules tout électriques [8].

Dans ce contexte, les accumulateurs lithium/soufre (Li/S) apparaissent comme des candidats pour une prochaine génération d'accumulateurs pour véhicules électriques, en raison des coûts potentiellement bas et des performances relevées.

0.1 Pourquoi le soufre?

Le poids, le coût et la sécurité étant d'une grande importance pour la popularisation des véhicules électriques, le soufre constitue un matériau de choix. En effet, il est à la fois peu coûteux ($<0.20\$/\text{kg}$ [9]) et peu toxique. C'est un déchet de l'industrie pétrochimique. De plus, il peut être utilisé sans transformation chimique comme matériau de cathode et présente une capacité théorique de 1672 mAh/g à l'égard du lithium (5 fois supérieure aux cathodes les plus courantes), en raison de son faible poids et de sa capacité à fixer deux ions de lithium par atome de soufre. Enfin, il est un des éléments les plus abondants sur Terre [10].



Figure 2 – Pyramides de soufre à Vancouver (crédits photo: Gord McKenna)

Malheureusement, cette technologie, aussi prometteuse qu'elle puisse être, a un énorme défaut: sa capacité diminue très rapidement. Ainsi, elle ne peut pas être rechargée à de nombreuses reprises. Pour résoudre ce problème, une meilleure compréhension s'impose, d'où l'importance de la caractérisation.

En un premier temps, dans le chapitre 1, une revue des connaissances actuelles à l'égard des piles Li/S sera présentée. Le chapitre 2 portera sur la caractérisation que nous avons effectuée, et le chapitre 3 suggérera quelques avenues pour la poursuite des travaux.

Chapitre 1

Revue de littérature

Avant de discuter des piles lithium/soufre, il importe de bien comprendre la technologie actuelle des piles au lithium, les piles lithium-ion (Li-ion), afin de cerner en quoi celles-ci diffèrent des piles lithium/soufre. Dans cette optique, ce premier chapitre comprendra une partie où seront présentées des généralités sur les piles au lithium, puis l'emphase sera mise sur les piles lithium/soufre: leur fonctionnement, ainsi que les mécanismes de dégradation connus.

1.1 Généralités sur les piles au lithium

Une pile est un dispositif électrochimique. Elle est constituée de deux électrodes ayant des potentiels d'oxydo-réduction différents, séparées d'un conducteur ionique, mais diélectrique. Ces électrodes sont des matériaux composites: constituées d'un produit actif électrochimiquement, d'un conducteur électrique et d'un liant mécanique qui conduit parfois ioniquement et/ou électriquement.

Taux de charge / décharge Le courant (Ampères) avec lequel une pile est chargée ou déchargée est couramment mesuré par rapport à sa capacité (Ampères-heures). Ainsi, un courant de 1 C correspond pour une pile de 20 Ah à 20 A, alors qu'un courant de C/5 correspond, pour la même pile, à un courant de 4 A.

Techniques de charge Les piles sont chargées le plus souvent en deux phases: à courant constant (CC ou encore galvanostatique) jusqu'à l'obtention de la tension maximale, puis à tension constante (CV) jusqu'à l'atteinte d'un critère de courant ou de temps.

Calcul de la tension théorique La tension théorique d'une pile est déterminée par l'entremise de l'équation suivante.

$$E_{th} = \frac{\Delta H}{n \times F} \quad (1.1)$$

où E_{th} est la tension théorique de la pile (Volt), F est la constante de Faraday (96 485 Coulombs/mole), n est le nombre d'électrons impliqués dans la réaction balancée (sans unité), ΔH est la différence d'enthalpie entre les produits et les réactifs (Joule).

La tension réversible, qui tient compte du fait qu'une partie de l'enthalpie ne peut être utilisée, est calculée avec:

$$E_{rev} = \frac{\Delta G}{n \times F} \quad (1.2)$$

où ΔG est la différence d'énergie libre de Gibbs (Joule) entre produits et réactifs, qui se calcule à partir de 1.3.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.3)$$

et où T est la température (Kelvin) et ΔS est la différence d'entropie (Joule/Kelvin) entre produits et réactifs.

Calcul de la capacité spécifique Afin d'évaluer les matériaux de cathodes, leur capacité est comparée par l'entremise de la capacité théorique:

$$q = \frac{n \times F}{3600 \times M} \quad (1.4)$$

où q est la capacité (Ampère heure/gramme), M la masse molaire (gramme/mole).

Afin de comparer les performances expérimentales d'une électrode aux valeurs théoriques, la mesure de capacité spécifique par gramme de matière active est la plus utilisée pour tenir compte du fait que les électrodes ne sont pas constituées uniquement de matière active; par abus de langage, le terme capacité est le plus souvent utilisé.

1.1.1 Lithium-métal

Le lithium est parmi les éléments ayant le plus bas potentiel d'oxydoréduction, avec -3.045 V par rapport à l'hydrogène [11]. Il est également le métal le plus léger [12]. Il apparaît comme un matériau de prédilection pour constituer une anode. La technologie lithium-métal (ou lithium métallique) fait référence à l'utilisation du lithium métallique comme matériau d'anode.

Aujourd'hui, la technologie lithium-métal est utilisée commercialement au sein de petites piles non rechargeables et de piles rechargeables à grand format, lorsque combinées à un séparateur électrolyte polymère solide. On doit cette dernière technologie à Moacanin & Cuddihy [13], Wright et al. [14], et Armand [15] et al.

Hydro-Québec, depuis la seconde moitié des années 1970, a développé cette technologie qui est maintenant utilisée commercialement par Blue Solutions (jadis Bathium) du groupe Bolloré [16], sous l'appellation Lithium Métal Polymère (LMP). Cette pile tout solide propulse la Bolloré Bluecar, disponible actuellement en libre service à Paris, Lyon, Indianapolis et Bordeaux.

Récemment, plusieurs compagnies ont émergé en proposant des variantes du concept de la pile LMP. SEEO, Prieto, Imprint Energy, Sakti3, Solid Power, QuantumScape, Cerammatec en sont quelques exemples. Quelques manufacturiers automobiles, aéronautiques et de biens de consommation ont par ailleurs publiquement signalé un intérêt à l'égard de piles tout solide.

Pourquoi des piles tout solide? La technologie des piles tout solide fut largement développée au sein d'Hydro-Québec [17]. Ces piles présentent de nombreux avantages [18]:

- Les piles tout solide ont des avantages au niveau de la sécurité, car elle ne contiennent pas de solvant organique hautement inflammable.
- Leur coût de fabrication est faible, puisqu'aucune étape de formation électrochimique (dégazage) n'est requise et qu'elles peuvent ainsi être fabriquées à haute vitesse.
- Elles assurent la sécurité de l'utilisation du lithium métallique comme anode, puisqu'un électrolyte solide inhibe la croissance dendritique du lithium. L'usage du lithium métallique comme anode procure une flexibilité au niveau du procédé de fabrication, puisqu'il est possible de fabriquer des piles à l'état chargé, ou déchargé.
- Le lithium métallique présente la capacité théorique anodique la plus élevée et est considéré comme non-sécuritaire au sein d'une pile à électrolyte liquide, en raison de la formation possible de dendrites.
- Nul besoin de collecteur de courant anodique de cuivre.
- Il n'y a pas de réaction parasite de décomposition, comme avec les électrolytes liquides, et ce, jusqu'à des différences de potentiel élevées (plus de 4.5V).
- La quantité d'électrolyte nécessaire est moindre, ce qui permet d'épargner du volume et du poids par rapport à une pile Li-ion, puisque près du cinquième du poids de ce dernier type de cellule correspond à l'électrolyte [19].

Pourquoi les piles tout solide ne sont pas couramment utilisées? La technologie utilisée par Blue Solutions (Bathium) utilise un électrolyte solide polymère qui possède une faible

conductivité ionique à température ambiante. Pour pallier à ce problème, la pile est légèrement chauffée [20]. Dans une application automobile ou de stockage réseau, cela épargne aux intégrateurs la complexité d'un système de refroidissement; cependant, des contraintes d'espace et d'isolation thermique limitent l'utilisation de ce type d'électrolyte dans des appareils plus petits, notamment les téléphones cellulaires.

D'autres électrolytes solides (sulfides, oxides et phosphates) possèdent des conductivités ioniques similaires aux solvants organiques couramment utilisés,[21], mais posent différents problèmes, notamment à l'égard de la fabrication, de l'interface solide-solide, de la compatibilité avec le lithium métallique et de leur fragilité [22] [23] [24].

Fonctionnement Dans un électrolyte, l'anode s'ionise, passant du lithium métallique ($\text{Li}_{(s)}$) en ions lithium (Li^+) solubles.



Pour améliorer la conduction des ions lithium dans l'électrolyte, on dissout préalablement un sel contenant des ions lithium dans l'électrolyte. Les sels les plus couramment employés sont le LiPF_6 , et le LiTFSI [25].

Au sein d'une pile, une différence de potentiel électrique se produit entre l'anode et la cathode. Un courant électrique est ainsi produit en fermant le circuit, menant à la réduction (le gain d'électrons) de la cathode. L'équation



La cathode des piles lithium métallique est constituée le plus souvent d'un matériau d'intercalation (aussi appelé matériau d'insertion) : les ions lithium viennent alors s'insérer dans des sites disponibles dans les cristaux d'un matériau hôte inactif mais conducteur d'électricité. Par matériau inactif, on entend un matériau qui garde sa structure cristalline. Les oxydes métalliques [26] sont les principaux matériaux d'intercalation utilisés.

À titre comparatif, le soufre n'est pas un matériau d'insertion: il forme en effet des composés avec le lithium (sa structure change complètement). De plus amples détails seront donnés à la section 1.2.

1.1.2 Lithium-ion

La technologie du lithium-métal rechargeable a été écartée dans une majorité d'applications, pour des raisons de sécurité, suite à des *incidents thermiques* (feux), au profit du lithium-ion (aussi appelé lithium-ion polymère ou Lipo). La croissance dendritique de l'anode de lithium, où l'anode de lithium métallique est remplacée par une anode non métallique (généralement du graphite) conductrice d'électricité implique que des ions lithium soient insérés par intercalation [27]. À la décharge, les ions sont extraits du matériau d'intercalation et vont s'insérer dans la cathode après avoir traversé l'électrolyte. Afin d'éviter un contact physique entre l'anode et la cathode, tout en permettant le passage des ions, un séparateur polymère poreux (tel une éponge) est utilisé. Les piles lithium-ion peuvent partager avec les piles lithium-métal les matériaux d'insertion (dits actifs) de leur cathodes, puisqu'il s'agit de deux technologies d'anode. Le silicium est perçu comme un matériau d'anode prometteur pour remplacer le graphite, en raison de sa capacité théorique élevée (4200 mAh/g) par rapport au graphite (372 mAh/g) [28].

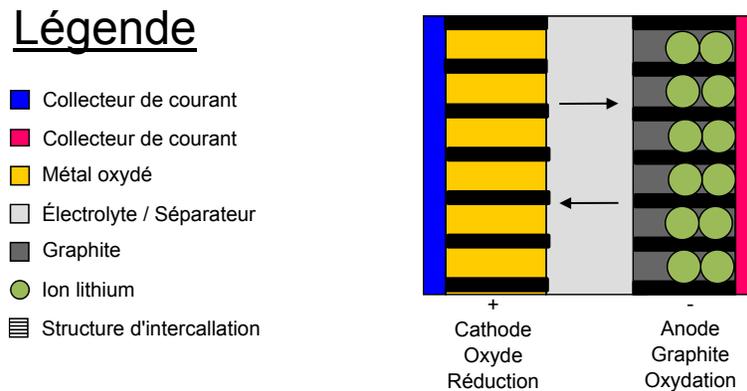


Figure 1.1 – Schéma simplifié, hors proportion, d'une pile lithium-ion chargée

De nombreuses compositions de piles lithium-ion sont disponibles sur le marché. Celle basée sur le $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ /Graphite figure parmi les plus populaires en automobile. Elle jouit d'une énergie et d'une puissance spécifiques relativement élevées, d'une bonne cyclabilité, d'un coût et d'une sécurité raisonnable 1.2.

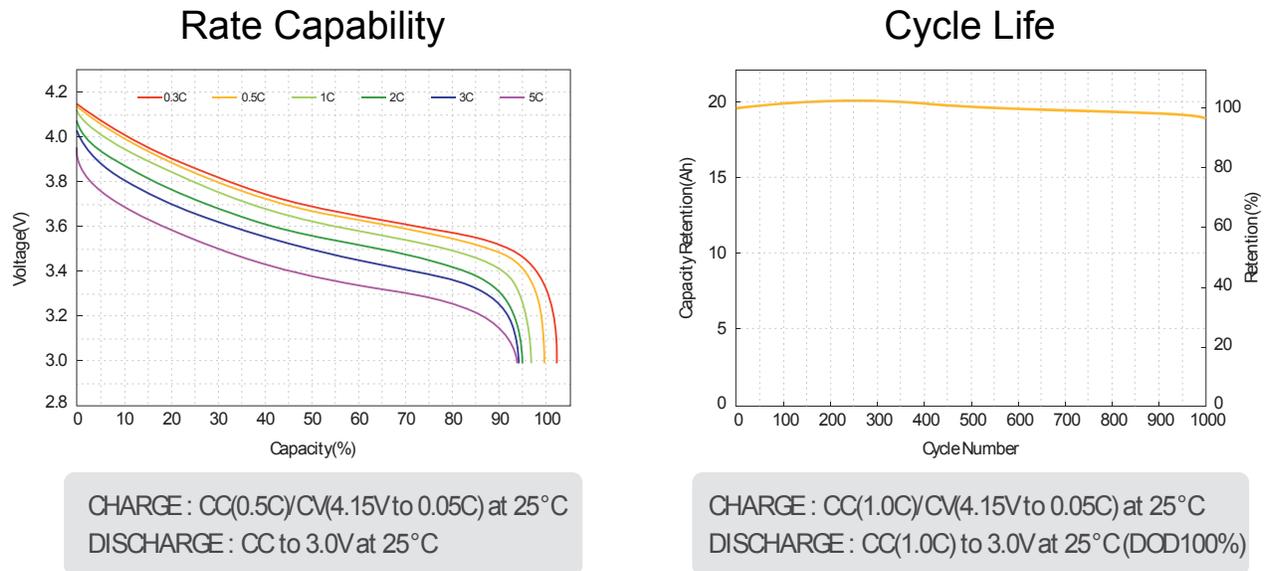


Figure 1.2 – Courbes de la tension vs. la capacité d'une pile commerciale Li-ion EIG C020 et de la capacité vs. le nombre de cycles

Différents mécanismes contribuent à la diminution des performances de ces piles. Les principaux concernant l'anode de graphite sont la formation de l'interface solide électrolyte (SEI) en surface et la perte de contact électrique entre les matériaux actifs et le collecteur de courant. Du côté de la cathode, le problème réside surtout dans des transitions de phase et des changements morphologiques [29].

1.2 Pile lithium/soufre

La pile Li/S est basée sur la réaction globale présentée à la ligne 1.7 [30], le soufre élémentaire étant principalement composé de l'allotrope S_8 . Le mécanisme requiert de nombreuses étapes intermédiaires [31] qui ne sont pas encore parfaitement caractérisées, notamment en raison de l'instabilité apparente thermodynamique. Le tableau 1.1 illustre l'état d'équilibre entre les polysulfures [32] [33] et de leur dissociation rapide [34]. Une valeur négative ΔH_f^0 est signe de stabilité.



	ΔH_f^0 (kJ/mol)
S_8	-66.50 [35]
Li_2S	-441.40 [35]
S_2^{2-}	13.0 [35]
S_3^{2-}	6.6 [35]
S_4^{2-}	9.0 [35]
S_5^{2-}	9.6 [35]
S_6^{2-}	13.3 [35]
S_7^{2-}	16.5 [35]
S_8^{2-}	23.8 [35]

Tableau 1.1 – Enthalpies de formation

On observe à la table 1.1 que l'enthalpie de formation de la réaction de formation du Li_2S est de -441.40 kJ/mol, alors que l'énergie libre de Gibbs, ΔG , est ≈ -425 kJ/mol [36]. Ainsi, il est possible de prédire que la tension réversible moyenne de la pile sera de 2.2V, selon l'équation 1.2. Pleinement chargée, elle bénéficie d'une tension en circuit ouvert de $\approx 2.8V$. La fin de décharge devrait se produire quand le soufre est entièrement transformé en Li_2S . Une grande polarisation survient à ce moment, à $\approx 1.5V$ [37], puisque le Li_2S est très résistif. La capacité théorique spécifique de lithiation du soufre est très élevée, en raison de sa faible masse molaire et de sa capacité à recevoir deux électrons supplémentaires par atome, mais elle reste inférieure à celle de l'oxygène (1672 mAh/g de soufre[38][10] vs. 3350 mAh/g d'oxygène [39]) (cf. Table 1.2).

Typiquement, les piles lithium/soufre sont constituées d'une anode de lithium métallique, et d'une cathode ayant comme matériau actif le soufre élémentaire, S_8 1.3.

Kolosnitsyn et al. [44] ont partiellement mis en évidence ce mécanisme par titrage intermittent galvanostatique. Ils ont remarqué la présence de trois sous-plateaux dans la courbe de tension circuit ouvert vs. capacité (Figure 1.4), ce qui pourrait être causé par la réduction de la longueur moyenne des chaînes de polysulfures en cours de décharge.

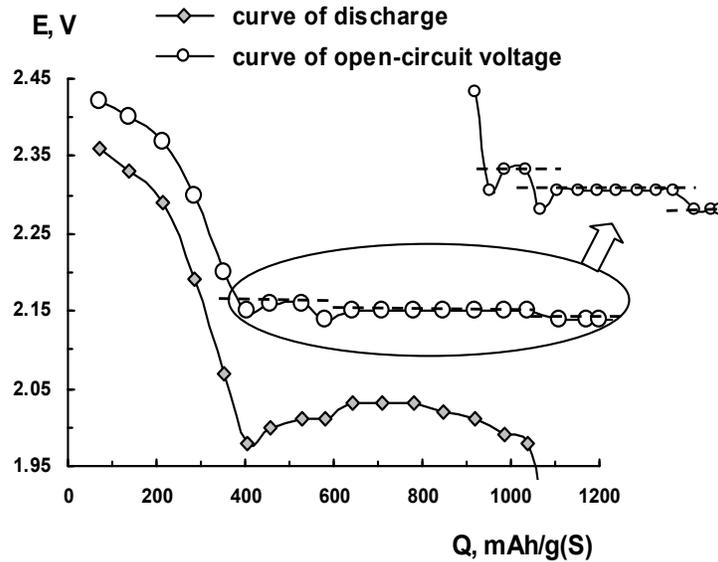


Figure 1.4 – Courbe de décharge et de tension en circuit ouvert obtenue par la technique de titrage intermittent galvanostatique[3]

Le mécanisme réactionnel n'est pas bien connu, mais il est important de décomposer la réaction globale afin d'identifier les problèmes de cyclabilités et ainsi montrer l'importance des polysulfures à chaîne courte dans l'atteinte de la capacité théorique de la pile. Il s'agit d'ailleurs probablement de la raison pour laquelle les solvants qui dissolvent bien les polysulfures permettent généralement aux piles Li/S d'obtenir de bonnes capacités. La pile de Rauh [37] en est le meilleur exemple, ayant obtenu la capacité théorique.

Le quart de la capacité théorique de la pile Li/S provient ainsi de la solubilisation du soufre en polysulfures.



Peu importe le mécanisme, la pile sera amputée de la moitié de sa capacité s'il n'y a pas formation de Li_2S , tel que prédit par les équations 1.9.



1.2.2 Problématiques connues

Les piles Li/S sont typiquement constituées d'une anode de lithium métallique. Ce dernier élément est souvent considéré comme une source de dangers, puisqu'il prend feu à 179 °C et réagit violemment avec l'eau [45]. L'utilisation d'un électrolyte solide ainsi que d'un boîtier résistant mécaniquement et parfaitement étanche permet de mitiger les dangers associés à l'utilisation d'une telle anode.

Aussi, la capacité des piles Li/S se dégrade beaucoup plus rapidement que les piles Li-ion: alors que les piles commerciales sont conçues pour perdre moins de 20% de leur capacité après des milliers de cycles (cf. Figure 1.2), souvent, les piles Li/S peuvent perdre une telle capacité après un seul cycle [38], ou juste avec l'entreposage.

Il s'agit du problème qui sera étudié dans le cadre du présent mémoire.

Dissolution partielle

Le phénomène le plus nuisible à la cyclabilité des piles Li/S est la dissolution partielle des matériaux actifs. En effet, en cours de décharge, les polysulfures à chaîne longue Li_2S_x ($2 \leq x \leq 8$) sont solubles dans les solvants organiques courants [46], le plus souvent un mélange de 1,3-dioxolane (DOL) et 1,2-diméthoxyéthane (DME) [47] qui solubilise bien les polysulfures, mais parfois composé de tétraglyme (TEGDME)[48] ou tétrahydrofurane (THF) [37], toluène [49], sulfolane [50] (non-exhaustivement), ou plus rarement, d'un électrolyte composé de carbonates [51]. Pour cette raison, certains qualifient l'électrolyte de «catholyte» [37], parce que les matériaux actifs de la cathode y sont présents.

Cette solubilité mène ainsi à un contact physique du catholyte et de l'anode, ce qui provoque un phénomène d'auto-décharge intitulé navette. Lorsqu'une molécule de Li_2S_x ($4 \leq x \leq 8$) entre en contact avec l'anode, elle réagit et forme à la surface de l'anode des polysulfures à chaîne courte (Li_2S_y , $1 \leq y \leq 4$), créant ainsi une couche de passivation qui augmente l'impédance de la pile et empêche le soufre initial de participer ultérieurement à une réaction électrochimique: on dit qu'il y a consommation de matière active[10]. Ironiquement, cette solubilité serait bénéfique en ce qui a trait à l'utilisation de la matière active [52]: la diffusion du lithium étant faible à l'intérieur de polysulfures solides, seul le soufre qui est en contact avec le carbone peut réagir. Le passage en solution procure donc à la réaction une excellente surface de contact, améliorant ainsi la capacité de la pile. Dokko [53] a montré que l'utilisation d'un solvant présentant une faible solubilité aux polysulfures, ne permet pas d'atteindre la capacité théorique, mais plutôt une cyclabilité améliorée. Encore une fois, ironiquement, le phénomène de navette, bien calibré, pourrait venir augmenter la sécurité de la pile Li/S, car celle-ci bénéficie d'une protection contre la surcharge.

À l'opposé, les polysulfures à chaîne courte ne se solubilisent généralement que très peu dans les solvants courants [54]. Ceux-ci précipitent à un endroit, indépendamment de leur position initiale dans la cathode, mais souvent en surface de la cathode[54].

Efficacité coulombique

Le second problème découle du premier: la navette nuit à l'efficacité de la recharge de la pile. En effet, les polysulfures à chaîne longue, s'ils entrent en contact avec l'anode, se réduisent en polysulfures à chaîne plus courte au fur et à mesure qu'ils sont formés et qu'ils entrent en contact physique avec l'anode: c'est un phénomène d'auto décharge[10].

Expansion volumique

Le problème d'expansion volumique de la pile LiS est amoindri par la dissolution de certains polysulfures. À quantité égale de S, le Li_2S occupe un volume 76% supérieur au S_8 [55]. Cela est particulièrement problématique au sein de piles tout solide, où la porosité est faible et où il y a peu de place à l'expansion volumique. Au sein d'une pile à électrolyte liquide, il faut que les cathodes ainsi que leurs liants soient en mesure de subir l'expansion volumique du soufre si celui-ci est confiné.

Conductivité

Le quatrième problème de la pile Li/S provient du fait que la morphologie de la cathode joue un rôle important pour assurer la capacité maximale théorique, dès le premier cycle. Le soufre étant un mauvais conducteur électrique, la cathode de la pile Li/S est constituée de soufre mélangé à du carbone pour permettre à la plupart des molécules de soufre S_8 d'être réduite en acceptant des électrons. Si le soufre est aggloméré en de grandes particules, il sera difficile pour les électrons de parvenir au soufre, ce qui aura pour conséquence de nuire aux performances de la pile. S'il n'en tenait qu'à la conductivité, une pile constituée de petites particules de soufre bénéficierait d'une meilleure capacité initiale qu'une pile présentant des agglomérations de soufre. Malheureusement, ce n'est pas le cas, puisqu'un nombre accru de petites particules mènent à davantage de dissolution [52].

Le même problème se présente à la fois pour la conductivité électrique et ionique: les grosses particules de soufre S_8 et de Li_2S (solides) conduisent mal les ions lithium, ce qui limite la puissance et la capacité des piles. Cependant, Rauh [37], dans un des premiers articles sur les piles Li/S, a virtuellement démontré la possibilité d'obtenir la capacité théorique de la pile, en travaillant à faible courant et à haute température.

La faible conductivité des matériaux en présence, en plus de nuire à la capacité de la pile, nuit également à l'efficacité de la pile: la tension en circuit en charge est réduite significativement en fin de charge et une grande polarisation de la pile se produit à la charge d'une pile déchargée.

	Conductivité électrique	Conductivité ionique
S_8	$(5 \times 10^{-30} \text{Scm}^{-1} \text{ at } 25^\circ\text{C})$ [56]	1×10^{-9} [57] - 1.8×10^{-9} [58]
S_4^{2-}	-	1.0×10^{-10} [57]
S_2^{2-}	-	1.0×10^{-10} [57]
Li_2S	$\approx 0^1$	$10^{-8} - 10^{-13}$ [60] [61]

Tableau 1.3 – Conductivités électroniques de quelques polysulfures

1.2.3 Mécanismes de dégradation secondaires

Cette section traite de mécanismes de dégradation des performances de piles lithium-ion, également applicables à la pile Li/S, mais d'une importance secondaire. Ces mécanismes sont regroupés en deux types: les mécanismes chimiques et les mécaniques [29].

Mécanismes chimiques

Formation de l'interface solide-électrolyte (SEI) La plupart des électrolytes à base de solvants organiques opèrent au niveau de l'anode en dehors de leur fenêtre stabilité électrochimique, ce qui engendre la formation d'un produit de décomposition, la SEI, ce qui peut s'avérer bénéfique, si sa formation est uniforme. Lorsque non uniforme, les produits formés nuisent au fonctionnement [62].

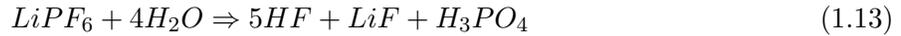
La formation de la SEI consomme de façon irréversible par contre du lithium, le solvant et/ou le sel, ce qui nuit aux performances. La membrane, formée lors du premier cycle de la pile, inhibe ultérieurement cette réaction de formation. Cette inhibition n'est pas totale, car un certain nombre de molécules peuvent diffuser au travers de la SEI, ce qui augmente lentement l'impédance de la cellule. [29]

Certains matériaux d'intercalation de cathode (i.e. LiV_3O_8 (LVO) [63], LiMn_2O_4 [29]) peuvent être dissous par l'électrolyte, puis migrer vers l'anode, qui se fait alors réduire. Ceci consomme du lithium, ce qui réduit la capacité et participe à la formation de la SEI, perméable aux ions lithium, mais imperméable à l'électrolyte.

Décomposition de l'électrolyte La majorité des solvants électrolytiques (éther, carbonates et phosphates) réagissent avec les polysulfures, à l'exception de la famille des éther linéaires et cycliques comme le diméthyl-éther (DME) et le 1,3-dioxolane (DOL) [54]. Alors que le DOL produit une SEI plutôt stable, le DME permet une bonne cinétique de réaction.

L'utilisation de nano S_{2-4} comme matériau de cathode a permis d'éviter la formation de S_4^{2-} , soluble [51] et réactif à l'égard des électrolytes. Ainsi, un électrolyte composé de solvants à base de carbonates et de LiPF_6 , pourrait s'avérer compatible avec les piles Li/S, à condition d'éviter la présence de certaines espèces.

Également, la présence d'impuretés au sein de la pile peut mener à la formation de composés indésirables. L'eau, en présence de LiPF_6 mène à la formation d'acide fluorhydrique (HF) qui est en mesure de dissoudre des matériaux actifs, ce qui réduit la capacité de la pile.



Ajoutons que même si la pile est fabriquée en environnement parfaitement anhydre, l'eau parviendra à s'infiltrer au sein de la pile. Le LiTFSI se révèle beaucoup plus stable en présence d'eau[64].

Corrosion Selon le potentiel de stockage, le solvant, l'électrolyte, l'usage d'additifs et la teneur en impureté (HF, H_2O), ainsi que les matériaux de cathode utilisés [65] [66] des piqûres de corrosion peuvent dégrader plus ou moins vite l'aluminium ou l'acier inoxydable [67], utilisés comme collecteur de courant cathodique.

Mécanismes mécaniques

Conductivité électrique Pour qu'une réaction électrochimique ait lieu, les matériaux actifs doivent échanger des électrons. Cet échange se fait traditionnellement par l'entremise d'un collecteur de courant, fait de cuivre du côté anodique, et d'aluminium, du côté cathodique. La délamination d'une électrode d'un collecteur de courant, suite aux cycles de déformations associés aux charges et aux décharges, et la fracture de particules composant l'électrode éloignent les particules de matières actives du chemin électrique d'origine, ce qui dégrade les performances électrochimiques de l'accumulateur.

Densification La porosité des électrodes joue un rôle essentiel dans la conductivité ionique des électrodes, en particulier dans le cas de matériaux présentant de faibles conductivités ioniques puisque la porosité est le réservoir de l'électrolyte, qui est le matériau avec la plus grande conductivité ionique. Les liants jouent un rôle structurels en inhibant la densification des électrodes. Cependant, leur décomposition ou l'ampleur des contraintes mécaniques qu'ils subissent peuvent être la source d'un effondrement de l'électrode et d'une réduction de la porosité.

Court-circuit interne et dendrites La formation de dendrites est un mode de défaillance qu'on retrouve le plus souvent dans les piles à anode métallique. Lors de la charge, les ions de lithium ont une tendance préférentielle à se déposer de façon non uniforme, causant la formation d'excroissances métalliques, nommées dendrites, lesquelles peuvent mener à la formation de court-circuit.

Dégradation des structures d'intercalation / fatigue mécanique Suite à l'intercalation d'ion lithium certains matériaux subissent des déformations, ce qui entraîne une fatigue mécanique de particules et des liants, après un grand nombre de cycles.

1.2.4 Pistes de solution

Électrolyte

Afin de contrer le phénomène de dissolution du soufre au sein de l'électrolyte, ce qui est une des principales causes de dégradation des piles Li/S, Nagao et al. [68] ont fabriqué une pile tout-solide avec un électrolyte verre-céramique de $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$. Bien que la dissolution des polysulfures devrait être inhibée au sein d'un tel électrolyte, une perte de capacité similaire à celle observée au sein d'une pile à électrolyte liquide a été observée. Cette perte de capacité pourrait être dû à des réactions parasitiques entre la céramique et l'anode de lithium, à des fissurations de la céramique et/ou à une délamination des électrodes. Par la suite, Nagata et al. [69] ont réussi à optimiser la fabrication en utilisant un carbone poreux ayant une grande surface de contact avec le soufre, ce qui a permis d'obtenir une capacité supérieure à 1600 mAh/g de soufre pour plus de 100 cycles à 1C et 25°C.

Dudney et al. [67] ont étudié l'ajout d'additifs au sein de l'électrolyte des piles Li/S. Le LiBr s'est avéré efficace pour éviter la formation de Li_2S à la surface de l'anode, procurant à la pile plus de 1000 cycles.

Anode

Une seconde avenue pour tenter d'amoinrir les problèmes inhérents aux piles Li/S est la protection anodique. Combiné à un électrolyte standard, une anode de lithium métallique recouverte

de LiNO_3 est plus durable qu'une anode métallique conventionnelle [70]. Il s'agit de la stratégie développée par Moltech, devenue Sion Power, et récemment achetée partiellement par BASF.

Cathode

Une troisième avenue pour augmenter la durée de vie des piles Li/S est le confinement des polysulfures dans la cathode. Un grand nombre de méthodes ont été explorées. Certains insèrent du soufre dans une matrice de carbone [51], d'autres utilisent les propriétés adsorbantes ou absorbantes de certains matériaux [71].

1.2.5 Caractérisation

La caractérisation des piles Li/S est reconnue pour être difficile. Le soufre se vaporise dans le vide des microscopes électroniques [72], ne peut facilement être distingué en microscopie optique une fois dans une enduction et est difficilement détectable en RMN [31]. En cours de décharge, le soufre S_8 se réduit en polysulfures, solubles dans l'électrolyte [52]. Lorsque ceux-ci sont dissous, ils sont amorphes, non détectables à la DRX [73], photosensibles [33] [74] et réactifs [31]. Par contre, ils peuvent être caractérisés par UV-Vis, Raman, IR, analyses chimiques et résonance des spins électroniques (ESR) [43] (cf. Figure A.13). De plus, la tolérance des polysulfures au vide pourrait leur permettre d'être analysés en microscopie électronique. Cependant, en raison de la non uniformité des échantillons à analyser, de la difficulté à obtenir des standards de qualité et de l'indétectabilité du lithium par la majorité des détecteurs actuels, il s'avère difficile de quantifier leur présence par analyse chimique locale au MEB avec un détecteur EDS ou par l'analyse du coefficient de rétrodiffusion. À la fin de la décharge, les polysulfures dans l'électrolyte se réduisent en polysulfures dont la solubilité est limitée, selon le choix de l'électrolyte. Le produit de fin de décharge, le Li_2S , est également tolérant au vide, et puisqu'il est présent en tant que solide, il peut être détecté à la DRX.

Afin d'étudier les phénomènes de dégradation des accumulateurs Li/S, il est possible d'observer en cours de décharge les constituants d'une pile au moyen de techniques in situ, ou bien de comparer l'avant, le pendant et l'après décharge à des moments ponctuels par l'entremise de techniques post mortem (ex situ). Les techniques in situ sont plus complexes, puisqu'elles impliquent le cyclage de

la pile en continu, tout en évitant la contamination. Elles fournissent toutefois une information plus sûre puisque la même région est observée dans les mêmes conditions. Différents auteurs ont utilisé une combinaison de techniques afin d'élucider le mécanisme de dégradation suivant:

Lorsqu'un solvant organique est utilisé comme électrolyte, le soufre élémentaire se dissout au sein de l'électrolyte. À l'instar d'Elazari [75] au MEB, Cañas et al. [73] ont observé la disparition complète du soufre S_8 à 20 % de décharge, et ce, de façon ex situ. Cette dissolution du soufre, ainsi que la formation de polysulfures mènent à la formation de cavités, ce qui cause l'effondrement de la cathode. En prolongeant le cyclage, Feng et al., comme Elazari et al. [75][76], ont observé que cet effondrement mène à la densification de la cathode et à une diminution de sa rugosité. En fin de charge, Lowe, Cañas et al [77] [73] ont observé au diffractomètre rayons X la formation de Li_2S , puis, à la recharge, la recristallisation de S_8 , de façon in situ. Nelson et al. [78] n'ont pas remarqué de S_8 . Cela est expliqué par Cuisinier et al. [79] par l'existence d'un délai entre l'apparition du Li_2S et la fin de la décharge, en raison de l'existence d'un état supersaturé de Li_2S amorphe, formé in situ. Cañas et al. [73] ont poussé la décharge plus profondément que Nelson et ont détecté la formation de Li_2S cristallin. Enfin, Elazari et al. [75] n'ont remarqué la formation de Li_2S qu'à partir de 10 cycles. Nelson et al. ont également utilisé un microscope à transmission X (XTM, cf. Figure [80]) afin d'élucider la migration du soufre au sein d'une pile lithium-soufre [78]. Contrairement à toutes les autres études réalisées à ce jour, ils ont observé que le soufre restait majoritairement piégé dans le carbone poreux de leur cathode. En effet, il est connu que différents types de carbone poreux sont capables d'emprisonner par adsorption les polysulfures dissous en solution [81].

La majorité des piles Li/S présentent des capacités expérimentales significativement inférieures aux capacités théoriques par gramme de matière active ($<1200\text{mAh/g}$). Lowe, Elazari et al. [75] [77] ont détecté la présence de soufre élémentaire n'ayant pas réagi, ce que Feng et al. [76] attribuent à la faible conductivité électronique et ionique des réactifs et produits. En effet, Elazari et al. [75] ont observé la diminution de la conductivité de surface des cathodes par AFM. Cette diminution pourrait être expliquée par la détection par XPS et XANES de la formation de mauvais conducteurs électriques comme le Li_2CO_3 , Li_2SO_3 , Li_2SO_4 et COS_2Li en surface de la cathode. Cañas et al. [73] ont également observé la formation d'une couche cristalline en surface en décharge, mais celle-ci disparaissait en recharge, étant remplacée par des plaques d'apparence amorphe.

Par ailleurs, Lécuyer et al. ont observé des piles Li/S lithium-métal polymère au MEB en coupe [82] et ont noté:

- la solubilisation et diffusion de polysulfures au sein d'un électrolyte polymère dont la constitution est basée sur l'oxyde de polyéthylène (PEO).
- l'effondrement de la cathode, en début de décharge, combiné à une expansion volumique de l'électrolyte
- le remplissage de vides comblés par la précipitation de produits de décharge
- le dépôt, lors de la charge, de soufre en surface de la cathode, là où elle ne s'est pas effondrée
- l'importance de la tenue mécanique de la cathode

Leurs résultats les ont convaincu d'insister sur l'importance de la conservation de la morphologie de la pile Li/S pour la préservation de sa capacité, processus qui est complexe en raison de la solubilisation des polysulfures et de l'expansion volumique associée à la formation de Li_2S .

Les piles Li/S LMP sont peu répandues actuellement, et beaucoup reste à faire pour caractériser leur dégradation au delà de leur morphologie, d'où l'importance des travaux actuels. Il est légitime de se demander:

- Si les polysulfures sont solubles au sein des électrolytes polymères. Si oui, quelles sont leur limites de solubilité?
- Si le mécanisme réactionnel est similaire à celui proposé pour les piles faisant appel à des solvants organiques.
- Si les techniques développées pour réduire la dissolution du soufre au sein de piles à solvants organiques sont applicables aux piles LMP.
- Quels sont les causes de défaillance des piles Li/S LMP et comment y remédier?

Cette dernière questions sera approfondie dans le cadre du présent mémoire.

Analyse des polysulfures

Il serait intéressant de comprendre la solubilité des polysulfures au sein de l'électrolyte. Les propriétés des solvants qui constituent l'électrolyte influent sur le phénomène de dismutation. Celle-

ci mène à un équilibre réagissant la concentration des polysulfures. Peut-être serait-il possible de calibrer ce mécanisme de dismutation de façon à inhiber la présence d'espèces parasites.

La solubilité des polysulfures dépend de la constante diélectrique et du nombre de donneurs du solvant 1.4. Il a été déterminé par titrage chimique que les solvants ayant des constantes diélectriques plus élevées favorise la présence de polysulfures à chaîne plus courte [83]. Le Li_2S , insoluble dans la majorité des solvants, peut être dissout par l'hexaméthylphosphoramide (HMPA) qui a un très grand nombre de donneurs [84]; ce qui pourrait permettre de contourner sa conductivité électronique, nuisible à l'obtention de la capacité théorique.

Une fois en solution, un équilibre dépendant de la température [33] [85], de la nature du solvant [83] [85], et peut-être même de leur concentration [73], régit leur dismutation et la distribution des espèces de polysulfures [53]. Ainsi, à ce jour, il n'a pas été possible d'isoler une seule espèce [43]: ceux-ci possèdent des énergies de formation très similaires les unes des autres, tel qu'indiqué au tableau 1.1.

Solvant	[S] approx. de Li_2S_n	Cte. diélectrique	Nb. donneur ($\text{DN}_{\text{SbCl}_5}$)	n_{max}
Nitromethane	<0.1 M	35.9	2.7	–
Propylene carbonate	<0.1 M	65.0	15.1	–
Sulfolane	0.1 - 1.0 M	43.3	14.8	–
Methyl acetate	1.5 M	6.68	17.0	> 100
Tetrahydrofuran	10.0 M	7.5	20.0	10.3
Dimethyl sulfoxide	10.0 M	46.7	29.8	8.9

Tableau 1.4 – Solubilité de polysulfures dans quelques solvants [83]. n_{max} est l'ordre (longueur) moyen des polysulfures; le nombre de donneur est la valeur négative de l'enthalpie ($\text{kcal} \times \text{mol}^{-1}$) pour l'interaction d'une paire d'électrons entre le solvant et du SbCl_5 , dilué [86]

Alors qu'il a été possible de caractériser les différents polysulfures de potassium, ainsi que quelques polysulfures de sodium [87], seul le Li_2S et le Li_2S_2 ont pu être isolés et caractérisés [88].

Spectrométrie visible La spectrométrie visible est une technique classique de caractérisation en chimie. Elle a le potentiel de confirmer les mécanismes décrits par Hagen [89], Kawase [31] et Barchasz [43].

Par contre, l'absorption maximale des différents polysulfure se situe à des longueurs d'ondes rapprochées, dans la plage du visible: les bandes d'absorption s'entrecoupent ainsi parfois température

ambiante, compliquant l'analyse des spectres obtenus à la température de la pièce. Le tableau de l'annexe B recense les assignations polysulfures et longueur d'absorption maximale tel qu'observé par la communauté scientifique. La disparité des assignations est signe de l'absence de consensus.

Spectrométrie Raman et infrarouge La spectroscopie Raman s'est avérée être une technique efficace pour caractériser les polysulfures de potassium [90], de sodium [84], en solution, fondus, ou en solides polycristallins. En effet, S_2^- , S_3^- , S_4^{2-} , S_5^2 et S_6^{2-} ont pu être identifiés [33], [90], [85], [84]. Les bandes d'absorption infrarouges sont faibles, mais bien connues [91] [92] et pourraient être utilisées pour caractériser les polysulfures présents dans une batterie.

Janz et al. ont comparé le spectre des sulfides de potassium (K_2S_x , $3 \leq x \leq 6$) [90] obtenus par Raman à ceux obtenus par spectrométrie infrarouge. Ils ont remarqué que plusieurs bandes de fréquences sensibles aux Raman sont insensibles ou trop faibles en infrarouge, ce qui limite leur détectabilité par l'entremise de cette dernière technique.

Plus récemment, Hagen et al. [89] ont comparé des spectres Raman simulés à ceux réalisés in situ dans une pile Li/S en cours de cyclage. Ils ont observé que l'équilibre des polysulfures en solution est déplacé vers de plus petits polysulfures à la décharge, et validé la formation de S_8 à la charge, ce qui confirme la réduction et la réoxydation des polysulfures.

Autres techniques Le mécanisme caractérisé par Hagen et al. [89] a pu être validé par Kawase et al. [31] qui ont utilisé la propriété des polysulfures (Li_2S_x) d'être convertis stochiométriquement en polysulfures benzylés (Bz_2S_x), plus stables. Cela leur a permis de caractériser par MS et RMN les espèces présentes à différents moments de la décharge et de la recharge de piles Li/S. Ils ont découvert que le soufre se transformait en Li_2S_6 , Li_2S_5 , Li_2S_4 , puis en Li_2S_3 , puis en Li_2S_2 , et enfin en Li_2S à la décharge. La recharge se fait similairement, en sens inverse, mais un plus grand nombre de composés sont présents simultanément, ce qui explique les différences de l'allure des courbes «tension vs. capacité» selon qu'elles soient en charge et en décharge. Alors que la charge ne présente habituellement qu'un seul plateau, la décharge en présente deux, qui sont facilement distinguables.

Chapitre 2

Résultats expérimentaux

Ce projet de recherche a comme objectif d'utiliser la caractérisation afin de comprendre les causes du vieillissement rapide associé aux piles Li/S avec électrolyte polymère solide. En un premier temps, nous déterminerons comment trois techniques – la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX) ainsi que la spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible (UV-Vis) – peuvent s'avérer utiles pour caractériser les piles Li/S. En un deuxième temps, nous caractériserons la morphologie et les espèces chimiques en présence dans les piles Li/S en configuration lithium-métal-polymère à l'aide de ces trois techniques.

2.1 Analyse de la viabilité des techniques de caractérisation

2.1.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La MEB permet d'imager la morphologie et la teneur en éléments d'échantillons avec une résolution qui peut atteindre, dans certaines conditions, des dimensions nanométrique. Elle est la technique de caractérisation la plus utilisée pour déterminer la structure des matériaux de batterie. Toutefois, cette technique a de la peine à fournir des images les isolants électriques en raison de l'accumulation de charges électriques dans l'échantillon [93], comme c'est le cas des produits soufrés (notamment le S_8 et le Li_2S). De plus, le soufre est susceptible de se sublimer sous vide [94], (soit à l'intérieur de la chambre à vide du microscope). Pour commencer, une étude de faisabilité est donc nécessaire pour déterminer la compatibilité du soufre avec la MEB.

Le soufre peut-il être imagé dans un MEB?

Des particules de soufre sont mélangées avec du carbone pour former une cathode. De petites particules de soufre ont été déposées sur un conducteur électrique. Il est possible d'observer à la figure 2.1 que le soufre conduit suffisamment pour ne pas engendrer de problèmes d'imagerie suite à un choix éclairé de conditions d'observation (i.e. faible courant et utilisation d'un détecteur d'électrons rétrodiffusés). Toutefois, aux pressions retrouvées dans les chambres du MEB, le soufre se sublime lentement, avec ou sans exposition au faisceau d'électron.

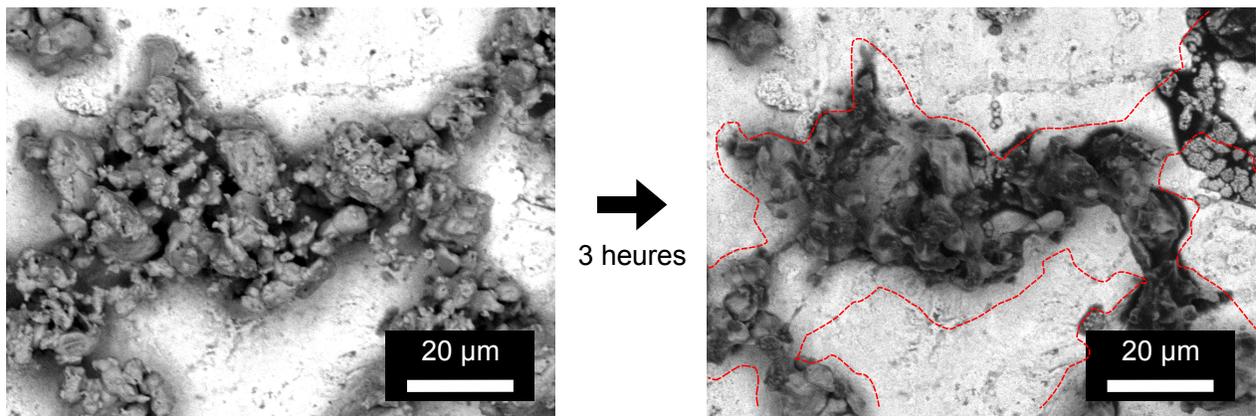


Figure 2.1 – Particules de soufre avant et après 3 heures dans le MEB à 1 mPa, sur un porte échantillon en cuivre. Le tracé rouge indique la surface originale recouverte par le soufre.

Comment prévenir la sublimation du soufre?

La stabilité du soufre dans le MEB et dans le temps est cruciale. En effet, afin de comprendre le mécanisme réactionnel des piles Li/S et pour accélérer le développement de cette technologie, il faut cycler les piles et les observer simultanément. On appelle ce type d'analyses *in situ* ou encore *in operando*. Ces analyses sont souvent d'une longue durée. Il faut donc minimiser la sublimation du soufre dans la chambre. Pour ce faire, on peut réduire la température ou augmenter la pression dans la chambre. Cependant, ces deux axes de recherche comportent des limitations ; l'augmentation de la pression se traduit en effet par une importante perte de résolution en imagerie en raison des collisions des électrons avec le gaz en présence. De plus, les réactions chimiques étant lentes à faible température, il faudrait tellement réduire le courant que l'analyse dépasserait la durée de vie du filament. Afin de vérifier la viabilité de la cyclabilité d'une pile dans le MEB à basse température, une pile bouton Li/S a été fabriquée avec un liquide ionique, soit le 1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis(fluorosulfonyl)imide (EMI-FSI), et 1M de Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI). Les liquides ioniques sont des sels liquides à température ambiante. Ils possèdent également une faible pression de vapeur, les rendant possiblement compatibles avec l'imagerie au MEB [95]. Pour fins de comparaison, la pile a été cyclée à 25°C à un courant de C/10 puis à -5°C à C/100. La piètre capacité obtenue (par rapport à la capacité théorique de 1672 mAh/g) a écarté la possibilité de faire des tests *in operando* dans un MEB avec des liquides ioniques à basse température (cf. 2.2).

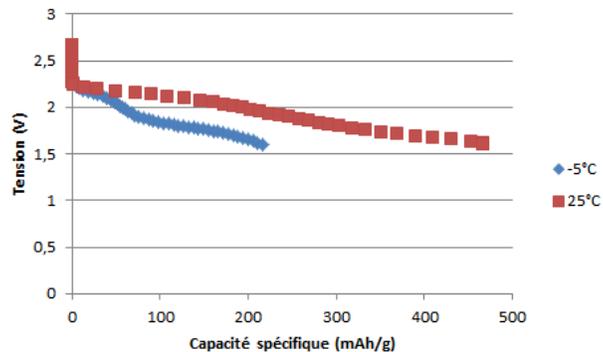


Figure 2.2 – Courbes de décharge d'une pile Li/EMI-FSI + LiFSI/S à 25°C et à -5°C

Les produits de décharge d'une pile Li/S peuvent-ils être imagés dans un MEB?

Ayant eu peu de succès avec le soufre élémentaire, nous avons décidé d'étudier le produit de décharge de la pile, soit le Li_2S , afin de savoir s'il serait possible de l'imager à long terme dans

un MEB. Il est à noter que le Li_2S s'hydrolyse très rapidement. Il est possible d'observer à la figure 2.3, deux micrographies de particules de Li_2S , prises à 12 heures d'intervalle, déposées sur un film de carbone, et ainsi de valider la stabilité du Li_2S dans le vide du MEB : aucun changement morphologique n'a été observé. Ainsi, il serait possible de charger une pile dans le MEB et d'y observer les changements morphologiques occasionnés par la recharge de la pile.

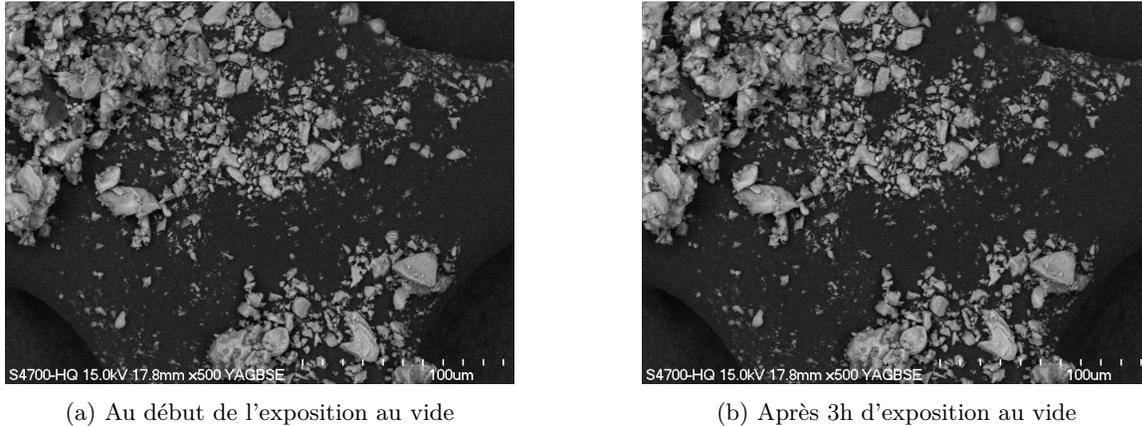


Figure 2.3 – Particules de Li_2S avant et après 12 heures d'exposition au vide

Est-il possible d'analyser et de localiser au MEB les produits et les réactifs d'une pile Li/S?

La pile lithium/soufre présente un mécanisme d'oxydoréduction complexe impliquant une variété d'espèces. Au-delà de l'étude des changements morphologiques, l'identification des espèces chimiques formées aiderait à la compréhension du mécanisme impliqué. Pour ce faire, il importe d'effectuer une analyse de la capacité du MEB de distinguer le soufre des polysulfures. Les MEBs sont couramment équipés de détecteurs de rayons X EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy) et de détecteurs d'électrons rétrodiffusés. Les détecteurs EDS détectent l'émission caractéristique de rayons X par les éléments suite à leur excitation par les électrons du faisceau. La raie K_α du lithium est non-délectable par la majorité des détecteurs EDS en raison de sa très faible énergie (55 eV). Cependant, en raison de la faible énergie de ce type de rayonnement (Rayons X ultra doux), un détecteur d'une grande sensibilité s'avère nécessaire. Ainsi, avec les détecteurs EDS actuels, il n'est pas possible de distinguer efficacement le Li_2S du S parce que seul le S peut être détecté et que l'environnement chimique a très peu d'impact sur la raie K_α du soufre. Toutefois, en imageant à l'aide des électrons rétrodiffusés, lesquels découlent de l'interaction entre les électrons incidents et le noyau atomique de

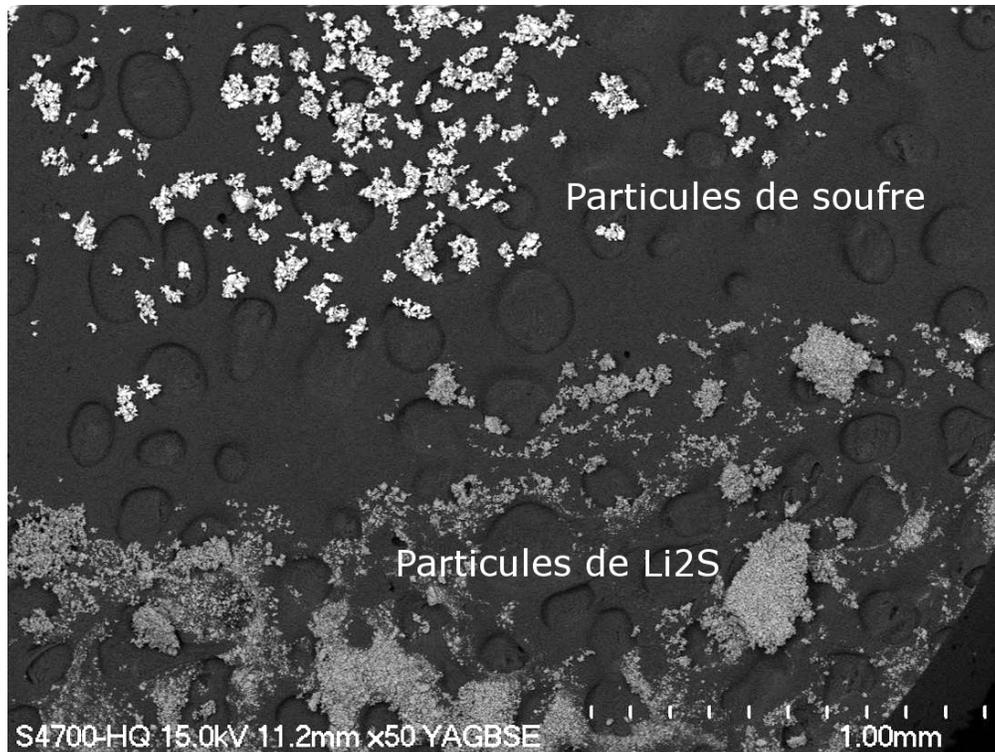


Figure 2.4 – Particules de soufre et de Li₂S en mode imagerie par électrons rétrodiffusés

la cible, il est possible de remarquer une différence d'intensité de niveau de gris entre des particules de soufre et de Li₂S (cf. Figure 2.4). Cependant, une fois ces deux espèces dans la pile, la différence de niveau de gris pourrait être imputable à d'autres facteurs (i.e. mélange de substances, densité, morphologie,...). Ainsi, l'identification directe des composés de soufre au sein d'une cellule Li/S dans un MEB s'annonce ardue, tant en EDS qu'en imagerie par électrons rétrodiffusés. D'autres techniques peuvent par contre être utilisées pour servir de complément à la puissance d'imagerie du MEB.

2.1.2 La diffraction des rayons X (DRX)

La DRX est une technique courante permettant l'identification de structures cristallines et est très utilisée dans le domaine des batteries.

Est-il possible de distinguer les produits et réactifs d'une pile Li/S à la DRX?

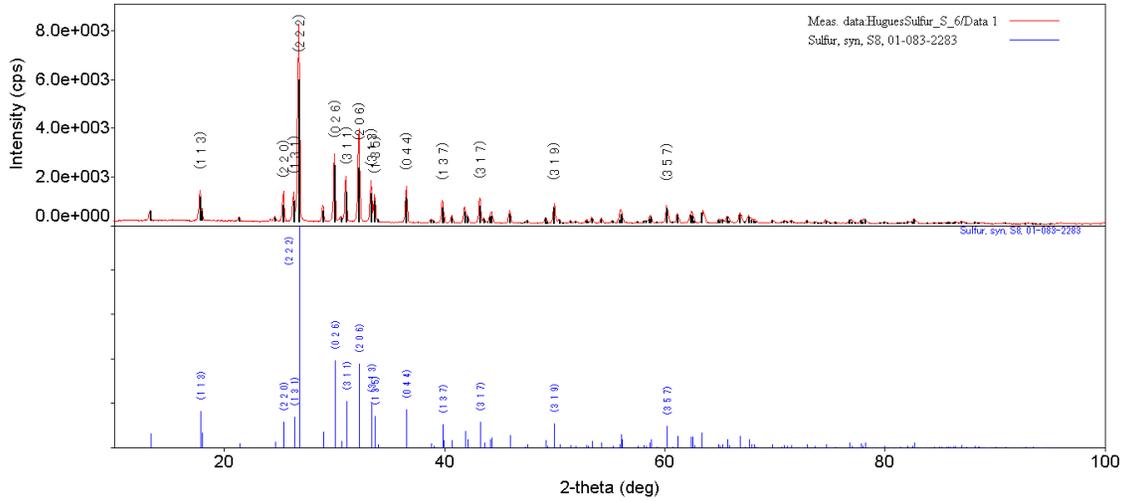
Le soufre et le Li_2S sont peu solubles dans les piles ; étant sous une forme cristalline, ils ont souvent été identifiés au DRX [78, 73, 96]. La forme la plus stable du soufre à l'état naturel est le S_8 et sa structure orthodromique à faible symétrie cause un grand nombre de pics de diffraction X.

Des mesures ont été effectuées sur des standards de soufre et de Li_2S (cf. Figure 2.5) (Sigma Aldrich) à l'aide d'un diffractomètre Rigaku MiniFlex 600, avec une source de cobalt opérée à 40 kV et avec 15 mA d'excitation. L'acquisition était de 5 secondes par pas de 0.05 degré. Un porte-échantillon étanche à l'air a été utilisé puisque le Li_2S forme rapidement du H_2S et du Li_2O au contact de l'humidité présente dans l'air.

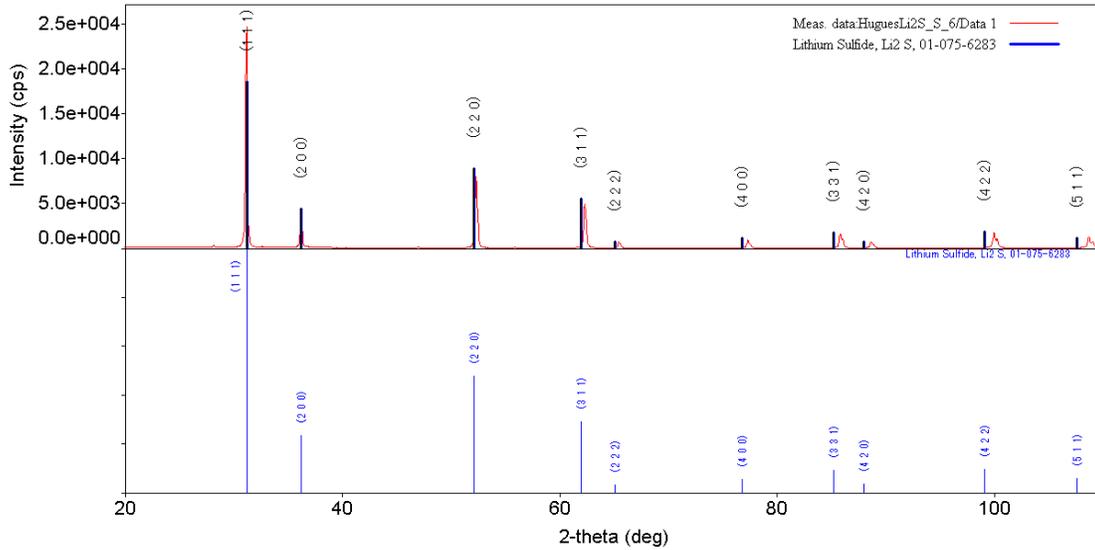
La plus grande limitation de la DRX pour l'analyse des matériaux des piles Li/S provient du fait que les produits intermédiaires formés en cours de cyclage sont solubles dans les électrolytes couramment employés. Ces produits intermédiaires ne peuvent pas ainsi être identifiés par la DRX, puisqu'ils ne forment pas, une fois dissous, une structure cristalline. L'écart à fort angle entre les pics expérimentaux et théoriques du Li_2S proviendrait peut-être d'un gain en élévation de l'échantillon suite à l'absorption d'eau, présente dans l'air ambiant.

2.1.3 UV-Vis

Historiquement, les deux techniques mentionnées précédemment se sont avérées très utiles au développement des piles lithium-ion, dont les matériaux actifs sont essentiellement solides. Contrairement à ces dernières, les piles Li/S ont des matériaux actifs partiellement solubles. Il est donc essentiel d'utiliser une technique spécialisée dans l'étude de l'électrolyte. Les changements de coloration attribuables à la présence de polysulfures dans l'électrolyte sont visibles à l'oeil nu et font de la spectroscopie d'absorption UV-Visible un choix évident pour l'analyse des piles Li/S. Par ailleurs, différents polysulfures solubles (de sodium et potassium notamment), ont été largement étudiés par l'entremise de cette technique [97].



(a) Spectre DRX du S_8



(b) Spectre DRX du Li_2S

Figure 2.5 – Spectres DRX du S_8 (a) et du Li_2S (b). L'allotrope de soufre le plus commun à température-pression-normale est le α - S_8 et a une structure orthorhombique $Fddd(70)$. Le Li_2S présente une structure cubique $Fm-3m(225)$. À fort angle, son cliché de diffraction expérimental s'écarte de celui de la base de données, parce que l'échantillon s'hydrolyse et gonfle

Est-il possible de distinguer les produits et réactifs d'une pile Li/S à l'UV-Vis?

Le S et le Li_2S sont tous les deux peu solubles et présentent une absorption dans la même région (entre 250 et 290 nm) : ils sont ainsi difficiles à distinguer par UV-Vis. Cependant, la forte solubilité des polysulfures, leur forte absorption molaire et l'existence de nombreuses bandes d'absorption facilitent leur détection. Par contre, l'inexistence de standards solides purs à ce jour (à l'exception du Li_2S) a empêché l'assignation de ces bandes d'absorption.

La dissolution du S et du Li_2S dans du THF a été utilisée afin d'étudier les polysulfures. La solution de THF de la figure 2.6 provient directement du THF anhydre (Sigma Aldrich) et est analysée dans une cuvette de quartz (Hellma). La solution de «THF + S» de la figure 2.6 a été obtenue après une agitation de 7 jours de 32 micromoles de S_8 dans 50 mL de THF. 0,4 mL du liquide surnageant ont été filtrés puis analysés après une dilution par 10 dans une cuvette de quartz (Hellma). La solution de «THF + Li_2S » de la figure 2.6 a été obtenue après une agitation de 7 jours de 32 micromoles de Li_2S dans 50 mL de THF. 0,4 mL du liquide surnageant ont été filtrés puis analysés après une dilution par 10 dans une cuvette de quartz (Hellma). La solution de «THF + Li_2S_x » de la figure 2.6 a été obtenue en suivant la méthode préconisée par Rauh [83] après une agitation de 7 jours de 32 micromoles de Li_2S et 20 micromoles de S_8 dans 50 mL de THF. 0.4 millilitres du liquide surnageant ont été filtrés puis analysés après une dilution par 10 dans une cuvette de quartz (Hellma). Ces quatre solutions ont été analysées à l'aide d'un spectromètre Cary 5000 (Agilent) dans un environnement anhydre.

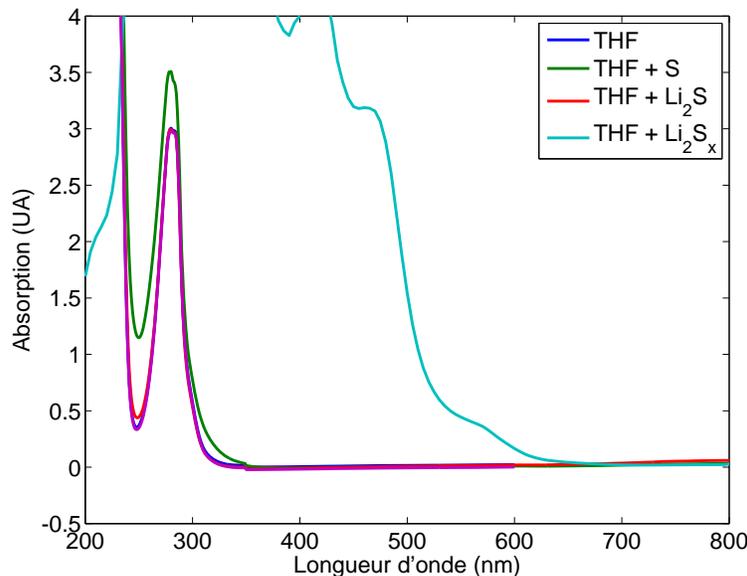


Figure 2.6 – Spectres d’absorption UV-Vis d’une solution de S_8 , de Li_2S , et de polysulfures (Li_2S_x). L’échelle verticale est coupée à 4 unités d’absorption (UA) en raison de la limite de sensibilité du détecteur

La figure 2.6 démontre bien les différences entre les spectres d’absorption du S_8 , du Li_2S et des polysulfures (Li_2S_x). Les polysulfures présentent plusieurs bandes d’absorption, ce qui est fort probablement attribuable à la présence de plusieurs espèces présentes en équilibre dans la solution.

La présence de nombreux bandes dans le spectre de la solution de Li_2S_x montre qu’il serait possible de distinguer les différentes espèces présentes. Le défi réside dans l’assignation d’une espèce

à une longueur d'onde. Des travaux ont été faits dans cette optique en analysant à l'aide d'un chromatographe à haute performance combiné à un spectromètre de masse (HPLC-MS) des solutions de polysulfures dont les espèces en présence ont été converties afin d'en augmenter la stabilité. Ainsi, il a été possible de faire des assignations entre bandes d'absorptions UV-Vis et la longueur des chaînes de polysulfures.

On observe également à la figure 2.6 la similitude des spectres de THF, de THF + S et de THF + Li₂S. Cela s'explique par la faible solubilité du Li₂S et du S dans du THF.

2.2 Changements morphologiques

Après avoir validé la capacité du MEB à analyser la morphologie d'une pile Li/S, les changements morphologiques de la pile Li/S LMP ont été étudiés au MEB selon deux méthodologies, ex situ et in operando pour tenter de comprendre son vieillissement accéléré. Ces deux concepts seront décrits ci-dessous.

2.2.1 Ex situ

Une analyse ex situ consiste en la comparaison de l'anode et de la cathode d'une pile neuve, à celles d'une pile ayant subi une décharge et/ou recharge. Cette méthodologie est souvent utilisée pour comprendre la fin de vie d'une cellule et s'appelle alors post mortem. La cathode d'une pile Li/S en configuration lithium-métal-polymère a été fabriquée en mélangeant 40% massique de soufre (Fisher Scientific), 29% massique de carbone Super P (TIMCAL), 23% massique d'un électrolyte polymère à base de polyéther (Hydro-Québec), 5% massique de LiTFSI (3M) et 3% de particules de SiO₂ (Aerosil R812, Evonik). Le SiO₂ permet d'améliorer la tenue mécanique de la cathode. Ensuite, la cathode a été pressée à un film d'électrolyte polymère à base de polyéther (Hydro-Québec) et à une anode de lithium (Hydro-Québec) afin d'y assurer une bonne adhésion. De cette façon, nous pouvons observer des particules de soufre (circa 10 µm) mélangées à des petites particules de carbone au niveau de la cathode. Après quelques cycles, une vue en coupe de la pile montre des structures cristallines riches en soufre qui vont de part et d'autre de l'électrolyte.

La figure 2.7 compare une cathode neuve à la celle d'une pile déchargée puis rechargée 4 fois. Les cathodes neuves sont constituées de grosses particules de soufre et de petites particules de carbone. Lorsque déchargées, des grandes structures cristallines riches en soufre se forment dans l'électrolyte et la cathode. Une structure semblable a précédemment été associée à du Li₂S [73] et s'est créée suite à la supersaturation de Li₂S formé in situ dans l'électrolyte [98].

2.2.2 In operando

Les grands changements morphologiques démontrés en études ex-situ amplifient l'intérêt d'analyser la pile pendant que la réaction électrochimique se produit, afin d'observer le mécanisme impliqué.

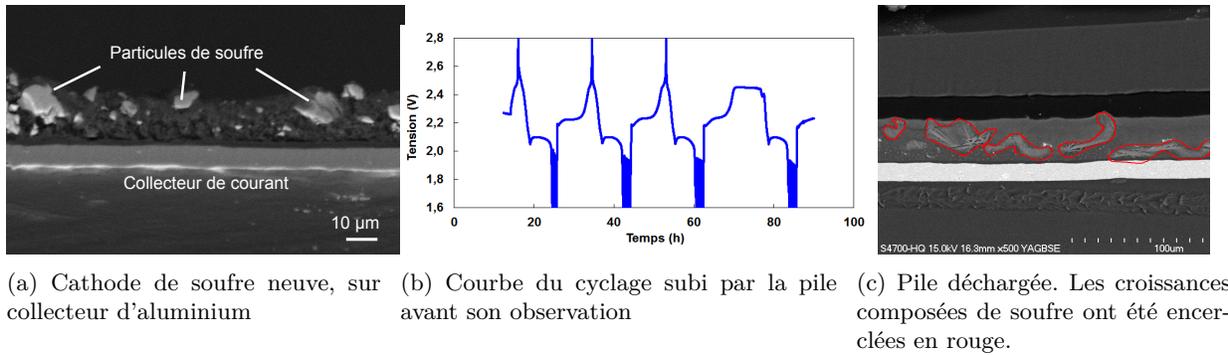


Figure 2.7 – Comparaison d'une cathode de soufre neuve à celle d'une pile en fin de vie

C'est d'ailleurs ce que permettent les techniques *in operando*. Celles-ci offrent également l'avantage d'éviter les mésinterprétations liées à des artefacts causés par l'ouverture, le lavage, le séchage des piles ou simplement la dégradation au fil du temps. En raison de la sublimation du soufre dans la chambre à vide du MEB, une méthodologie hybride a été développée pour permettre des analyses MEB *in operando* sur une pile lithium soufre. Cette méthodologie consiste en une décharge *ex-situ* de la pile (cf. Figure 2.8 a), afin de transformer des polysulfures qui résistent au vide, de l'ouverture et de la préparation de la pile pour cyclage dans le microscope, puis sa recharge *in operando* (cf. Figure 2.8 b). L'article en annexe B détaille cette méthodologie. La dissolution des polysulfures dans le polymère solide, la réapparition du soufre à 2.3V (cf. Figure 2.9), la formation d'une croûte riche en soufre à la surface de l'anode et la réduction de l'épaisseur du SPE ont été observées (cf. Figure 2.10). Il est important de noter que la passivation consomme de la matière active, puis nuit à la capacité et à la cyclabilité de la pile.

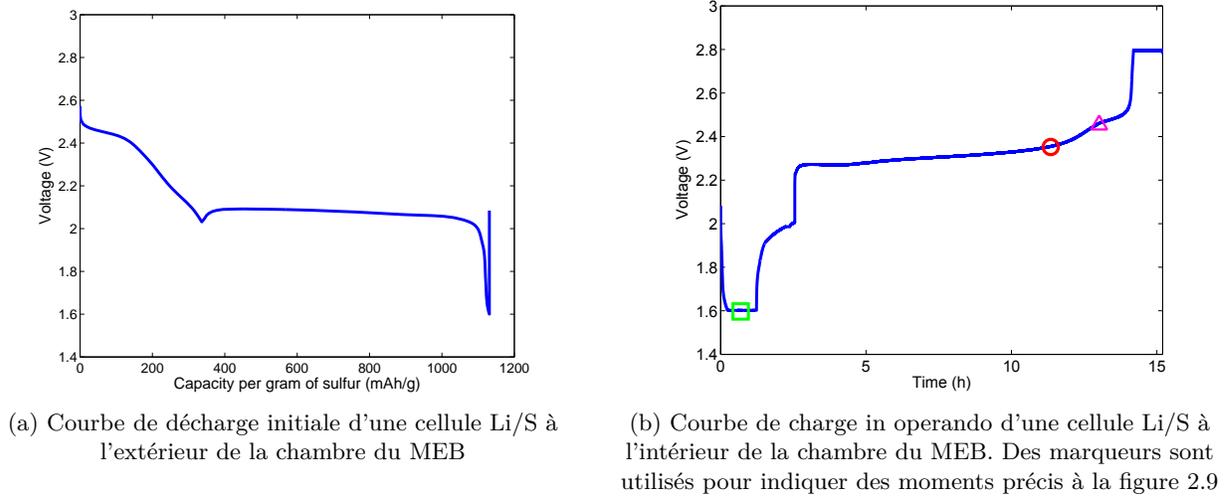


Figure 2.8 – Profils de décharge et de charge d'une pile Li/S

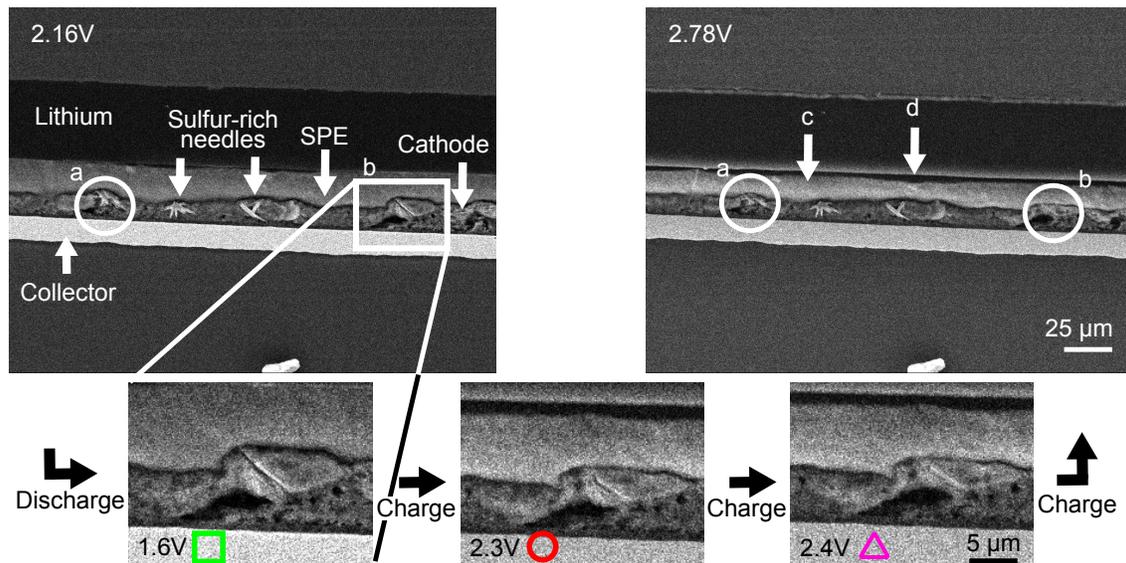


Figure 2.9 – Micrographies prises in operando. Les particularités (a) et (b) pointent des espèces sulfurées, (c) pointe l'électrolyte polymère solide et (d), du lithium métallique

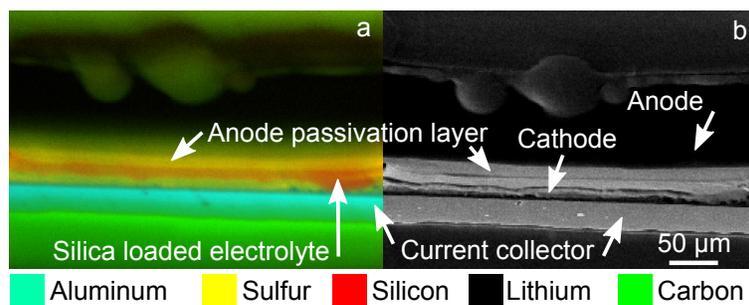


Figure 2.10 – Cathographie EDS après trois cycles - a) Soufre (jaune), silicium (rouge), aluminium (cyan), carbone (vert) b) Image en électrons rétrodiffusés. Une couche de soufre est observée entre l'électrolyte et l'anode

2.3 Changements chimiques

Le MEB ne pouvant pas déterminer la nature des espèces présentes, d'autres techniques de caractérisation chimique *in operando* ont été développées. Rappelons-nous que pour inhiber la formation d'espèces nuisibles à la durée de vie ou à la performance de la pile, il est capital de déterminer les espèces en présence.

2.3.1 Diffraction des rayons X

Lors d'une expérience combinant cyclage et DRX *in operando*, l'apparition de pics de diffraction a été observée au sein d'une pile dont l'électrolyte a été saturé en sel afin de limiter la solubilité des polysulfures. Ces pics sont pointés par des flèches à la figure 2.11. N'ayant pu déterminer la nature de ces pics à partir de la base de donnée cristallographique ICSD 2015, nous soupçonnons la présence de polysulfures sous forme cristalline, jamais identifiés à notre connaissance. En effet, le cliché de diffraction du Li_2S_2 n'a pas été rapporté, bien que son existence ait été découverte [88]. Ces pics de diffractions apparaissent sur une petite plage de tension, à la suite d'une période de relaxation. Pour les observer, il faudrait cycliser la pile lentement et l'arrêter au bon moment. De plus amples analyses cristallographiques expérimentales et théoriques s'avèreront nécessaires afin de comprendre le phénomène observé.

2.3.2 UV-Vis

La transparence à la lumière visible de l'électrolyte des piles LMP a été utilisée pour analyser le degré d'oxydation des polysulfures présents pendant un cyclage UV-Vis *in operando* d'une pile trouée dont la lumière émise par un spectrophotomètre pouvait traverser l'électrolyte par l'entremise de deux fenêtres (cf. Figure 2.12). Des correspondances bande-polysulfures ont été basées sur des analyses en spectroscopie de masse obtenues dans un chromatographe en phase liquide à haute performance (HPLC-MS). Les bandes d'absorption observées (cf. Figure 2.13) ont permis de démontrer l'accumulation d'une variété de polysulfures - notamment le Li_2S - dans l'électrolyte, ainsi que la présence d'un mécanisme différent à la charge et à la décharge: alors que la décharge et le phénomène de navette redox favorisent la formation de S_4^{2-} , la recharge favorise la formation de S_6^{2-} .

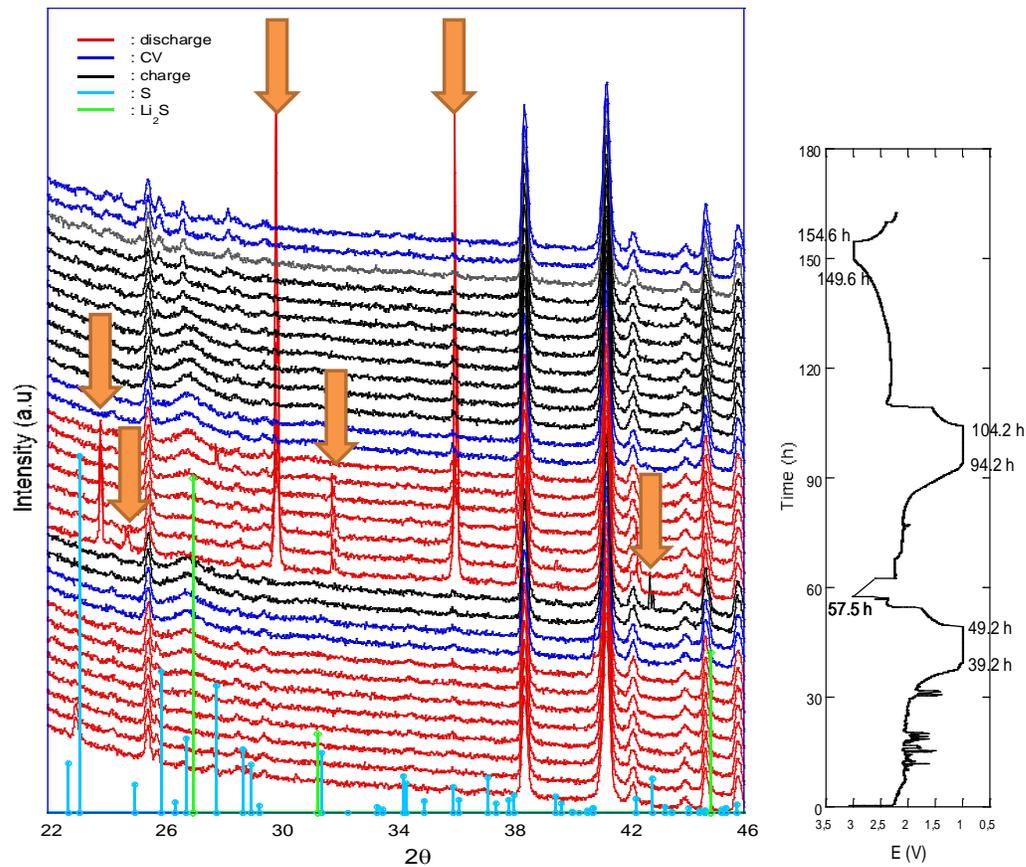


Figure 2.11 – Spectres DRX pris au cours de la charge et de la décharge d’une pile Li/S dont l’électrolyte est saturé en sel. Les flèches orange représentent les pics d’origine inconnue. Remerciements à Wen Zhu pour les mesures

La non-réversibilité du cyclage est une des causes de la résistance élevée de la pile face à la recharge, et pourrait être une des causes du vieillissement rapide de la pile. Les détails méthodologiques et les résultats de cette étude sont présentés dans l’article en annexe B.

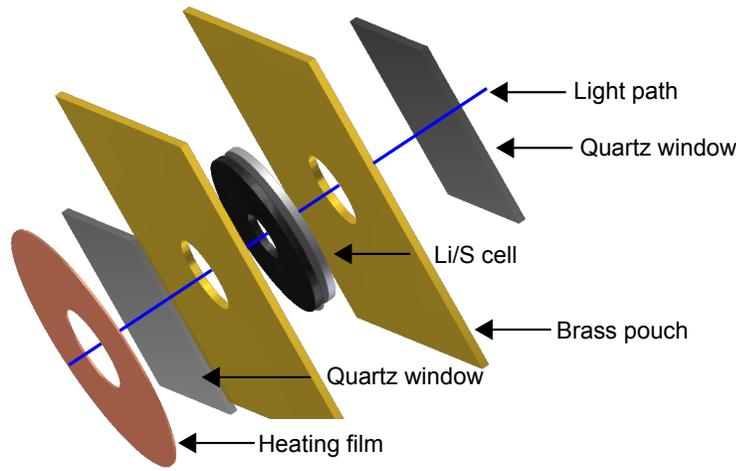


Figure 2.12 – Vue explosée d’une cellule Li/S UV-Vis in operando

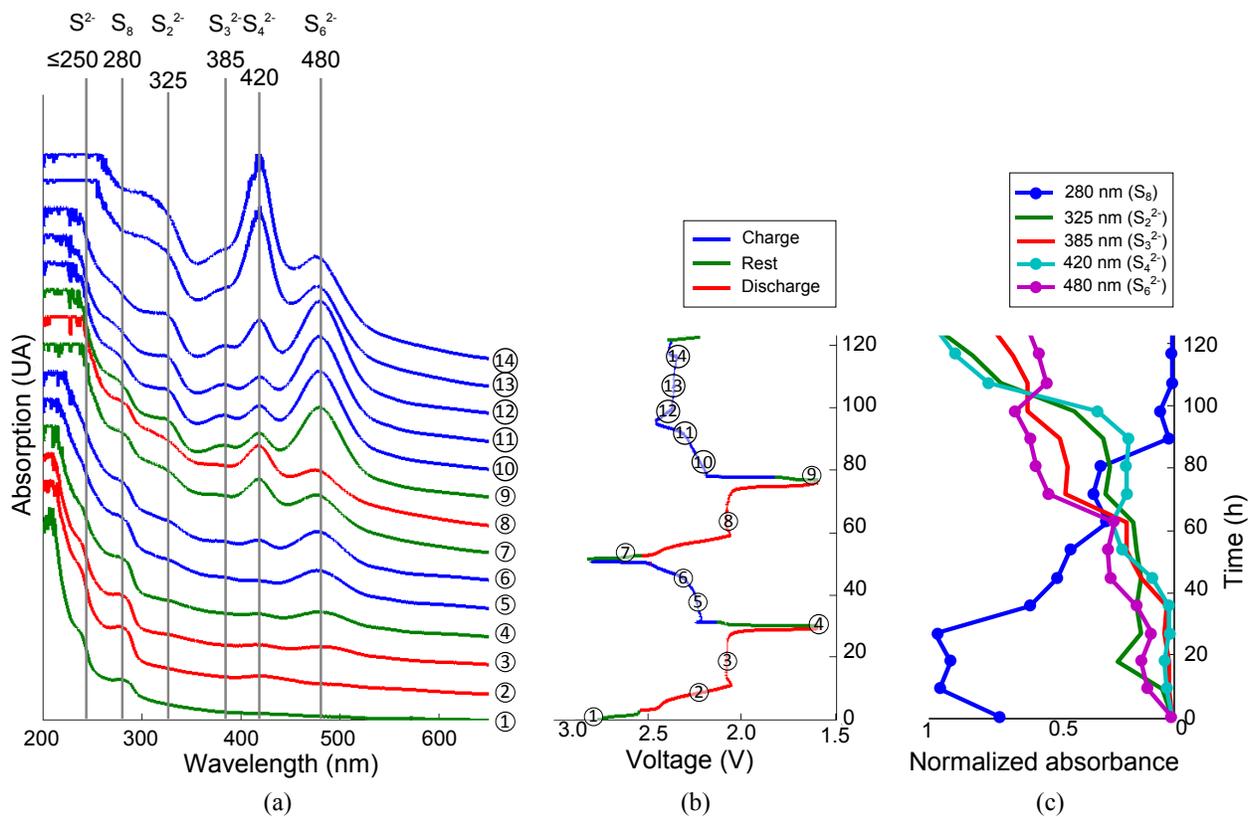


Figure 2.13 – Spectres d’absorption UV-Vis in operando, décalés verticalement pour correspondre à l’échelle de temps de la courbe de cyclage. Les principales bandes d’absorption ont été mises en évidence avec des marqueurs verticaux, puis déconvoluées et intégrées pour identifier des tendances

2.4 Comprendre l'effet du LVO

Une avenue populaire de recherche sur les piles Li/S est l'encapsulation pour empêcher la diffusion du soufre dans l'électrolyte, ce qui est à la base du phénomène de navette.

2.4.1 Encapsulation du soufre par le LVO

Afin de confiner le soufre dans la cathode, l'enrobage de particules de soufre par des particules de LiV_3O_8 (LVO), LFP, de SiO_2 et de MnO_2 a été tenté par la technique de mélange par mécanofusion. Des structures en coquille d'oeuf, formées de particules de recouvrant celles de soufre, ont pu être produites. Le LVO a offert une amélioration significative des performances (cf. Figure 2.14) tant à l'égard de la capacité que de la cyclabilité par rapport aux piles dont les particules de soufre ne sont pas enrobées.

Le LVO présente une structure monoclinique $\text{P21/m}(11)$ est est matériau d'intercalation de cathode présentant des capacités spécifique et volumique théorique élevés.

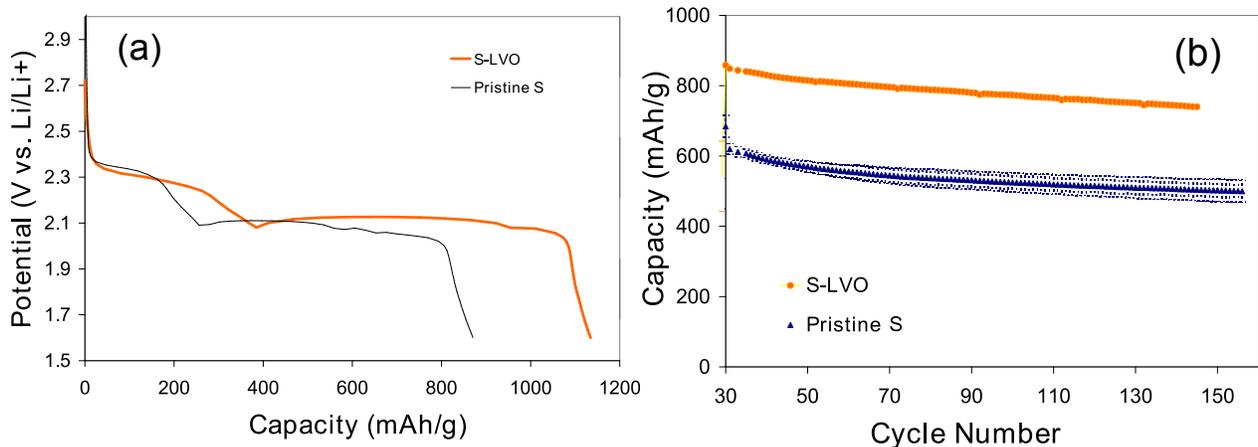


Figure 2.14 – Courbe de décharge d'une pile Li/S avec et sans l'ajout du LVO. Capacité d'une pile Li/S en fonction du nombre de cycles avec et sans l'ajout de LVO

Les enrobages produits (cf. Figure 2.15) sont détruits lors de la mise en suspension et lors de l'enduction (cf. Figure 2.16), procédés nécessaires à la fabrication d'une cathode.

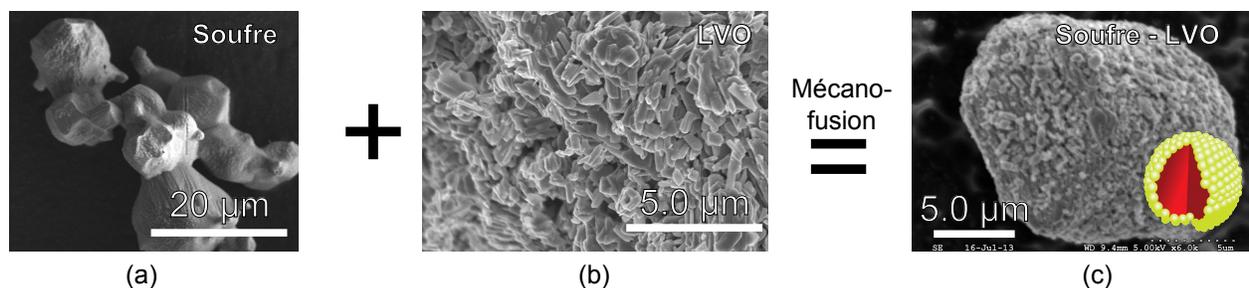


Figure 2.15 – Micrographies montrant (a) du soufre, (b) du LVO, (c) du soufre recouvert de LVO par mécano-fusion

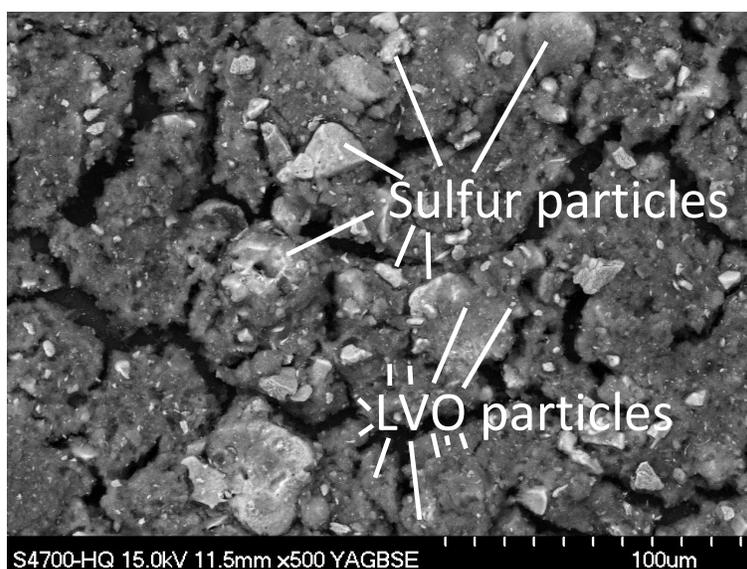


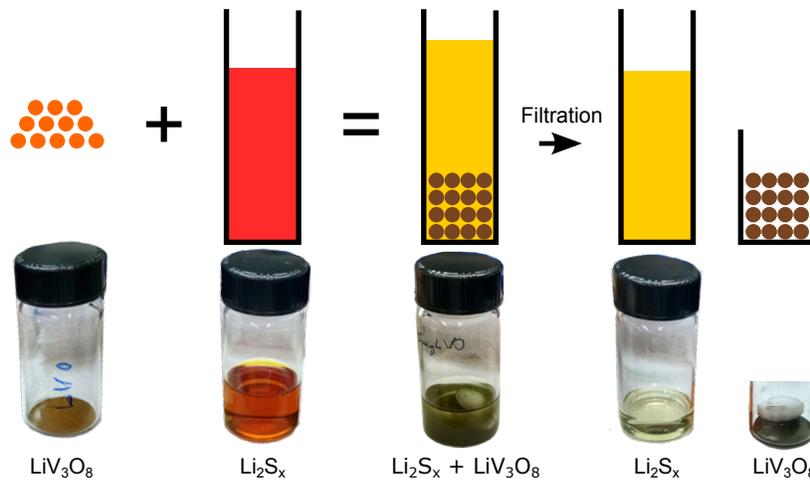
Figure 2.16 – Cathode composée de soufre, de LVO, de carbone. Les petits fragments pâles sont des particules de LVO et les grosses particules pâles sont des particules de soufre.

2.4.2 Réduction de la quantité d'espèces en solution

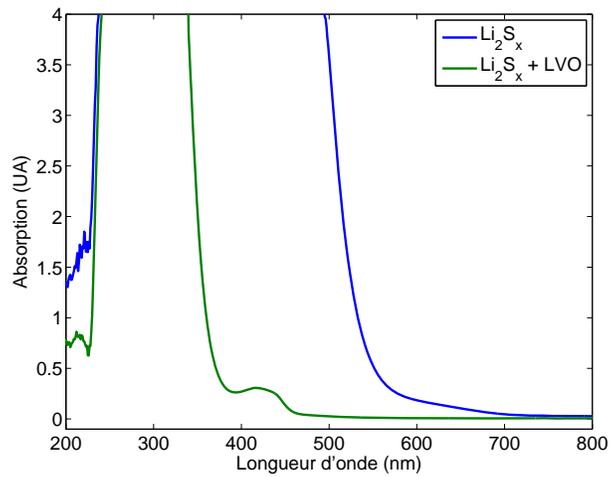
Il faut toutefois noter que malgré la destruction de l'enrobage de LVO lors du procédé de mise en forme, les piles incorporant du LVO se sont avérées meilleures en termes de capacité et de cyclabilité que celle qui n'en contenait pas.

Afin de comprendre le phénomène impliqué, des solutions de polysulfures, telles que décrites à la section précédente, furent analysées par UV-Vis avant et après l'ajout de particules de LVO. Tel qu'observé à la figure 2.17, la réduction de l'absorbance de la solution dans la plage de 350 à 500 nm implique qu'il y a eu une réduction de la quantité des polysulfures présents en solution. Ce résultat explique donc l'effet positif du LVO sur la cyclabilité de la pile. Jadis expliqué par un phénomène

d'adsorption[81], une explication récente de ce phénomène serait une oxydation des polysulfures solubles, ce qui forme des polysulfures insolubles[99].



(a) Représentation schématique montrant la préparation de l'échantillon de $\text{Li}_2\text{S}_x + \text{LVO}$.



(b) Spectres UV-Vis de solutions de polysulfures, ainsi que du produit de la solution de polysulfures suite à la réaction avec le LVO. L'échelle verticale est coupée à 4 UA en raison de la limite de sensibilité du détecteur

Figure 2.17 – Effet du LVO sur une solution de polysulfures

Chapitre 3

Discussion

3.1 Résultats

Le chapitre 2 a permis d'observer la dégradation de l'intégrité de la pile, la formation d'un catholyte, la consommation de matière active en raison de la formation d'une couche de passivation à l'anode, ainsi que la présence et l'accumulation de certaines espèces chimiques en fonction de l'état de charge de la pile. Certaines de ces espèces ont d'ailleurs été identifiées ex situ au HPLC-MS.

L'intégrité de la pile joue un rôle essentiel dans sa performance afin de faciliter l'échange électronique entre différents matériaux: le soufre a besoin d'être en contact électrique avec le collecteur de courant cathodique de la pile pour participer à la réaction électrochimique. La consommation de matière active nuit à la rétention de capacité de la pile, puisqu'elle implique un gaspillage de ce qui peut participer à des réactions électrochimiques. Enfin, la connaissance de la nature des espèces chimiques formées lors du phénomène de navette électrochimique pourrait contrôler son apparition.

Ainsi, les observations du chapitre 2 ont permis de mieux comprendre les causes de la défaillance rapide des piles Li/S dotées d'un électrolyte polymère solide.

3.2 Méthodologie

Bien que la MEB soit une technique extrêmement utile pour observer les changements morphologiques microscopiques produits en cours de cyclage au niveau des électrodes d'une pile Li/S, elle présente néanmoins certaines limitations: Notamment, seule la surface de l'échantillon est observée, ce qui limite statistiquement la taille de l'échantillon observé. De plus, l'absence d'atmosphère peut empêcher l'observation à certains niveau de tension, comme ce fût le cas pour le soufre élémentaire au delà de 2.3V dans nos expériences. Enfin, les électrons du faisceau du microscope peuvent affecter les réactions électrochimiques qui se passent dans la pile lors d'une analyse in operando[18]. En ce qui concerne ce dernier aspect, nous avons observé une vitesse de plaquage de lithium plus élevée dans les régions de piles fortement bombardées par des électrons.

Pour l'étude des piles Li/S, la spectroscopie UV-Vis est utilisée pour l'analyse de l'électrolyte. Elle possède également certaines limitations pour l'étude des piles Li/S: Il est connu que les polysulfures sont photosensibles [33]. Il faudrait vérifier si la dose de lumière est suffisante pour influencer l'équilibre des polysulfures étudiés; le montage expérimental compte sur la solubilité et la diffusion des polysulfures dans le séparateur pour que leur spectre d'absorption puisse être analysé; l'identification des espèces repose sur une technique de trempe chimique, faite ex situ, et la quantification des espèces en solution n'est pas encore possible.

Malgré les limitations des deux techniques, il s'agit d'une excellente combinaison de techniques pour l'analyse des piles Li/S, en raison de leur complémentarité.

3.3 Au sujet de la fin de vie

Deux facteurs affectant la perte de capacité rapide des piles Li/S ont été identifiés par ces expériences: le recouvrement (appelé aussi passivation) de l'anode par une croûte de polysulfures, d'une part, et les changements morphologiques importants subis par les piles en cours de cyclage, d'autre part. Les analyses MEB in operando ont démontré le recouvrement de l'anode des piles Li/S. Il s'agit de la principale cause de la dégradation de la performance des piles Li/S en raison de la consommation de matériaux actifs. Pour accroître la durée de vie des piles Li/S, il faut veiller à la réversibilité de la formation des polysulfures et réduire la quantité de soufre qui se dépose

sur l'anode. Des structures cristallines, probablement constituées de Li_2S sont observés au niveau de la cathode et de l'électrolyte polymère de piles LMP ayant subi des décharges complètes. La faible conductivité électrique du Li_2S pourrait être la cause de l'irréversibilité de la formation de ces structures et la cause de la perte de capacité lente de la pile. En effet, pour qu'une réaction électrochimique se produise, un échange d'électrons est requis et ne peut se produire que si les matériaux actifs électrochimiquement sont en contact électrique avec les collecteurs de courant.

Aussi, les grands changements morphologiques observés dans la pile Li/S LMP nuisent à sa cyclabilité en raison de la difficulté du séparateur à accommoder les changements de volume, résultat de la faible proportion de porosité de la batterie.

Conclusion

La technologie lithium/soufre procurera un gain en énergie spécifique par rapport à la technologie lithium-ion actuelle. Les piles lithium/soufre actuelles possèdent par contre une courte durée de vie qu'il importe donc d'accroître pour que cette technologie devienne commercialisable à grande échelle.

Dans le cadre des travaux de recherche présentés dans ce mémoire, quelques changements morphologiques produits lors du cyclage des piles lithium/soufre - avec un polymère solide comme électrolyte - ont été observés. Ils sont:

- La dissolution et la diffusion des matériaux actifs de la cathode au sein de l'électrolyte solide polymère;
- Le plaquage de l'anode par des composés riches en soufre, ce qui réduit la quantité de soufre pouvant participer à une réaction électrochimique;
- La dégradation de l'intégrité de la cathode et la réduction de l'épaisseur du séparateur électrolyte polymère.

Également, quelques éléments de nature chimique ont été constatés:

- L'efficacité partielle de certains oxydes métalliques afin de limiter cette dissolution en convertissant les polysulfures solubles en polysulfures insolubles;
- L'apparition de différentes espèces chimiques soufrées solubilisées dans l'électrolyte, en fonction de l'état de charge de la pile, notamment le Li_2S ;
- La formation de soufre élémentaire, en fin de charge;
- L'existence d'une relation entre la teneur de S_4^{2-} et S_6^{2-} dans l'électrolyte au niveau de la charge et de la décharge;
- L'augmentation de la concentration de S_4^{2-} lors du phénomène de navette rédox;
- La différence entre le mécanisme réactionnel de charge et de décharge.

Pour augmenter la durée de vie des piles Li/S avec un électrolyte polymère solide, deux avenues sont possibles pour optimiser l'utilisation du soufre: confiner les espèces actives au niveau de la cathode, et/ou protéger l'anode.

Afin de confiner les espèces actives au niveau de la cathode, nous proposons les avenues suivantes:

1. L'utilisation de céramiques comme électrolyte, ce qui pourrait bloquer le transport de polysulfures.
2. L'utilisation d'un solvant qui inhiberait la dissolution des polysulfures, comme les solvants solubilisés dans un sel, tel que proposé par Suo [100].
3. L'utilisation d'additifs pourrait réduire la solubilité des polysulfures dans l'électrolyte, ou pourrait passiver l'anode afin d'empêcher le contact de ceux qui sont dissous.
4. Le confinement mécanique de polysulfures dans une structure mécanique solide en coquille d'oeuf.

À l'opposé, la solubilité des polysulfures dans l'électrolyte s'avère bénéfique pour les performances de la pile pour les applications de puissance et à basse température en raison de la grande surface de contact, conséquence de la présence de matière active en solution. Si cette approche est privilégiée, il faut veiller au maintien de la conductivité électrique des espèces soufrées, afin de maximiser la réversibilité des réactions électrochimiques.

Nous croyons qu'il faut également continuer à améliorer le niveau de compréhension des piles Li/S. Pour s'y attaquer efficacement, plusieurs techniques de caractérisation devraient être utilisées de front, soit:

- Continuer les expériences où on combine le HPLC-MS pour l'identification des produits de décomposition de l'électrolyte avec l'analyse des polysulfures à l'UV-Vis pour le cyclage (non destructif) de la pile.
- Cycler les piles dans un XPS, en débutant à partir de l'état déchargé.
- Cycler dans un MET et bénéficier du EELS pour déterminer les niveaux d'oxydation des éléments et la possibilité de réaliser des clichés de diffraction. Cependant, la sensibilité des polysulfures à la radiation électronique pourrait occasionner des incohérences.
- Cycler des piles Li/S au XRD in operando dans des conditions où les polysulfures sont peu solubles, de façon à valider l'existence de polysulfures cristallins.

Pour pallier à la sublimation du soufre dans le vide en fin de charge, il serait possible de déposer une couche mince de polymère à la surface de la pile.

Limitations des piles lithium/soufre

Bien que la pile lithium/soufre comporte certains avantages au niveau environnemental par rapport aux piles lithium-ion, elle comporte malgré tout une empreinte écologique qu'il importe de minimiser. Si un gain en densité énergétique promis par la technologie lithium/soufre est obtenu grâce à la popularité accrue de cette technologie, il sera possible de réduire l'empreinte environnementale de cette dernière par l'entremise du recyclage. En ce moment, le recyclage des batteries est coûteux en énergie. Il faut trouver des procédés plus efficaces et encourager la production d'énergies vertes et renouvelables. Ensuite, bien que l'utilisation d'électrolyte solide augmente la sécurité associée aux piles lithium/soufre, des risques de sécurité persistent: le Li_2S émet des gaz toxiques au contact de l'eau et le lithium dégage de l'hydrogène au contact de l'eau également, ce qui peut provoquer un emballement thermique. Enfin, la faible densité du soufre risque de mener à des piles dont l'énergie volumique ne sera pas grandement améliorée par rapport au lithium-ion. Il importe ainsi d'utiliser de nouveaux matériaux, produits et procédés pour exploiter pleinement les avantages qu'apportent cette nouvelle technologie.

De grands défis persistent donc pour résoudre les problèmes de la technologie lithium/soufre, et par conséquent, pour minimiser le coût à l'achat et augmenter l'autonomie des véhicules électriques. En raison de leur efficacité énergétique, ces véhicules ont le potentiel de contribuer à la réduction des émissions de polluants et de gaz à effets de serre qui menacent le sort de l'humanité.

Travaux futurs

À l'aide d'une variété de techniques de caractérisation, il est possible d'améliorer la compréhension des problèmes auxquels les piles Li/S font face, ce qui permettrait d'accélérer leur développement. La caractérisation in operando laisse place à moins d'interprétation que la caractérisation ex situ et elle est à préconiser. Il faut poursuivre tant la caractérisation chimique que morphologique. Pour caractériser le volet chimique, nous recommandons la poursuite de nos analyses, qui combinent

UV-Vis et HPLC-MS, en raison de leur excellente complémentarité, ainsi que de leur faible seuil de détection de polysulfures. Les résultats obtenus devraient être validés par l'usage de la spectrométrie photoélectrique X (XPS), microscopie électronique à transmission (spectroscopie des pertes électroniques), ou par l'usage de plus avancé de la MEB (diffraction des électrons rétrodiffusés, spectroscopie de la dispersion des énergies - EDS - à très faible énergie). Ces trois techniques requièrent que l'échantillon à analyser soit sous vide. Nous avons observé dans une pile Li/S la sublimation sous vide du soufre au-delà de 2.3V. Afin d'éviter ce phénomène, tout en poursuivant le cyclage in operando de la pile, nous proposons deux alternatives :

- Le cyclage de la pile dans une plage de tension inférieure à 2.3V
- Le recouvrement des piles de fenêtres ultraminces

Pour caractériser les changements morphologiques observables dans une pile Li/S, l'analyse de piles en coupe au MEB est indiquée en raison de la grande capacité de contraste du MEB. Lors de l'analyse de piles pleinement chargées (ou des cathodes de soufre, vierges), il est recommandé de faire les observations rapidement afin de minimiser l'exposition du soufre au vide, ce qui provoque comme artéfact la formation de porosités.

Références

- [1] JPL NASA and University of Arizona. Pia02308: Global image of io (true color), 1999.
- [2] Willem Wamsteker, Roger L Kroes, and James A Fountain. On the surface composition of io. *Icarus*, 23(3):417–424, 1974.
- [3] Vladimir Kolosnitsyn, Elena Kuzmina, and Elena Karaseva. The mechanism of electrochemical reduction of lithium polysulfides in lithium-sulfur cells. In *Meeting Abstracts*, pages 708–708. The Electrochemical Society, 2010.
- [4] Jean-Paul Bâillon. Notes de cours - microscopie Électronique à balayage. Distribué en classe, 2010.
- [5] Russell Hensley, John Newman, and Matt Rogers. Battery technology charges ahead. *McKinsey Quarterly*, 3:5–50, 2012.
- [6] Fabrice Renard. 2020 cathode materials cost competition for large scale applications and promising lfp best-in-class performer in term of price per kwh, 2014.
- [7] Venkat Srinivasan. Batteries for vehicular applications. *Freedom Car*, 2008.
- [8] Kent Snyder. United states advanced battery consortium (usabc), 2009.
- [9] Sulfur Information Services. Sulfur price, 2014.
- [10] Arumugam Manthiram, Yongzhu Fu, and Yu-Sheng Su. Challenges and prospects of lithium-sulfur batteries. *Accounts of chemical research*, 46(5):1125–1134, 2012.
- [11] Knovel. Standard electrode potentials - aqueous solutions. Knovel Critical Tables (2nd Edition), 2008.
- [12] Knovel. Yaws' handbook of properties of the chemical elements. Knovel Critical Tables (2nd Edition), 2011.
- [13] Jovan Moacanin and EF Cuddihy. Effect of polar forces on the viscoelastic properties of poly (propylene oxide). In *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, volume 14, pages 313–322. Wiley Online Library, 1966.
- [14] Peter V Wright. Electrical conductivity in ionic complexes of poly (ethylene oxide). *British Polymer Journal*, 7(5):319–327, 1975.
- [15] MB Armand, JM Chabagno, MJ Duclot, P Vashishta, JN Mundy, and GK Shenoy. Fast ion transport in solids. *Eds. Vashishta, P., Mundy, JN & Shenoy, G. K, North Holland, Amsterdam*, 1979.

- [16] Michel Gauthier. Opinion d'un scientifique qui a contribué au leadership technologique du Québec sur les accumulateurs au lithium. *Le Devoir*, 11 Septembre, 2012.
- [17] K Zaghbi, M Armand, and M Gauthier. Electrochemistry of anodes in solid-state li-ion polymer batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 145(9):3135–3140, 1998.
- [18] Pierre Hovington, Marin Lagacé, Abdelbast Guerfi, Patrick Bouchard, Alain Mauger, CM Julien, Michel Armand, and Karim Zaghbi. New lithium metal polymer solid state battery for an ultrahigh energy: Nano c-lifepo4 versus nano li. 2v3o8. *Nano letters*, 15(4):2671–2678, 2015.
- [19] AN IJESD. Costs of lithium-ion batteries for vehicles. *Center for Transportation Research, Argonne National Laboratory*, 2000.
- [20] Chantal Robillard, Alain Vallee, and Harvey Wilkinson. The impact of lithium-metal-polymer battery characteristics on telecom power system design. In *Telecommunications Energy Conference, 2004. INTELEC 2004. 26th Annual International*, pages 25–31. IEEE, 2004.
- [21] Jeffrey W Fergus. Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 195(15):4554–4569, 2010.
- [22] Jennifer L Schaefer, Yingying Lu, Surya S Moganty, Praveen Agarwal, N Jayaprakash, and Lynden A Archer. Electrolytes for high-energy lithium batteries. *Applied Nanoscience*, 2(2):91–109, 2012.
- [23] Philippe Knauth. Inorganic solid li ion conductors: An overview. *Solid State Ionics*, 180(14):911–916, 2009.
- [24] Masashi Kotobuki. The current situation and problems of rechargeable lithium ion batteries. *Open Electrochemistry journal*, 4:28, 2012.
- [25] Vanchiappan Aravindan, Joe Gnanaraj, Srinivasan Madhavi, and Hua-Kun Liu. Lithium-ion conducting electrolyte salts for lithium batteries. *Chemistry-A European Journal*, 17(51):14326–14346, 2011.
- [26] M Stanley Whittingham. Lithium batteries and cathode materials. *Chemical reviews*, 104(10):4271–4302, 2004.
- [27] Bruno Scrosati. Lithium rocking chair batteries: An old concept? *Journal of The Electrochemical Society*, 139(10):2776–2781, 1992.
- [28] Mary L. Patterson. Anode materials for lithium ion batteries. In *Nanoscale Characterisation Facility Website*. Indiana University Battery Workshop, 2009.
- [29] J Vetter, P Novak, MR Wagner, C Veit, K-C Möller, JO Besenhard, M Winter, M Wohlfahrt-Mehrens, C Vogler, and A Hammouche. Ageing mechanisms in lithium-ion batteries. *Journal of power sources*, 147(1):269–281, 2005.
- [30] Ce Zhang, Azusa Yamazaki, Junichi Murai, Jun-Woo Park, Toshihiko Mandai, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe. Chelate effects in glyme/lithium bis (trifluoromethanesulfonyl) amide solvate ionic liquids, part 2: Importance of solvate-structure stability for electrolytes of lithium batteries. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(31):17362–17373, 2014.

- [31] Ayako Kawase, Soichi Shirai, Yoshinari Yamoto, Ryuichi Arakawa, and Toshikazu Takata. Electrochemical reactions of lithium–sulfur batteries: an analytical study using the organic conversion technique. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(20):9344–9350, 2014.
- [32] SB Brummer et al. Low temperature lithium/sulfur secondary battery (annual progress report, dec. 1, 1974–dec. 1, 1975). *EIC Corporation, Apr*, 1976.
- [33] P Dubois, JP Lelieur, and G Lepoutre. Identification and characterization of lithium polysulfides in solution in liquid ammonia. *Inorganic Chemistry*, 27(1):73–80, 1988.
- [34] Beat Meyer. Elemental sulfur. *Chemical Reviews*, 76(3):367–388, 1976.
- [35] Alexey Kamyshny, Jenny Gun, Dan Rizkov, Tamara Voitsekovski, and Ovadia Lev. Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at different temperatures by rapid single phase derivatization. *Environmental science & technology*, 41(7):2395–2400, 2007.
- [36] Yuriy Mikhaylik. Fundamental chemistry of sion power li/s battery. In *International Battery Association and Hawaii Battery Conference*, 2006.
- [37] RD Rauh, KM Abraham, GF Pearson, JK Surprenant, and SB Brummer. A lithium/dissolved sulfur battery with an organic electrolyte. *Journal of the Electrochemical Society*, 126(4):523–527, 1979.
- [38] D Marmorstein, TH Yu, KA Striebel, FR McLarnon, J Hou, and EJ Cairns. Electrochemical performance of lithium/sulfur cells with three different polymer electrolytes. *Journal of Power Sources*, 89(2):219–226, 2000.
- [39] Jake Christensen, Paul Albertus, Roel S Sanchez-Carrera, Timm Lohmann, Boris Kozinsky, Ralf Liedtke, Jasim Ahmed, and Aleksandar Kojic. A critical review of li/air batteries. *Journal of the Electrochemical Society*, 159(2):R1–R30, 2011.
- [40] Kazunori Takada, Taro Inada, Akihisa Kajiyama, Masaru Kouguchi, Hideki Sasaki, Shigeo Kondo, Yuichi Michiue, Satoshi Nakano, Mitsuharu Tabuchi, and Mamoru Watanabe. Solid state batteries with sulfide-based solid electrolytes. *Solid State Ionics*, 172(1):25–30, 2004.
- [41] P Baudry, M Armand, M Gauthier, and J Masounave. In situ observation by sem of positive composite electrodes during discharge of polymer lithium batteries. *Solid State Ionics*, 28:1567–1571, 1988.
- [42] Dennis R Salahub, Aniko E Foti, and Vedene H Smith Jr. Molecular orbital study of structural changes on oxidation and reduction of s3, s4, s6, and s8. *Journal of the American Chemical Society*, 100(25):7847–7859, 1978.
- [43] Céline Barchasz, Florian Molton, Carole Duboc, Jean-Claude Lepretre, Sebastien Patoux, and Fannie Alloin. Lithium/sulfur cell discharge mechanism: an original approach for intermediate species identification. *Analytical chemistry*, 84(9):3973–3980, 2012.
- [44] Karaseva E.V. Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V. The mechanism of electrochemical reduction of lithium polysulfides in lithium-sulfur cells. Abstract 708, The 15th International Meeting on Lithium Batteries, 2010.
- [45] FCM Lithium. A basic safe handling guide for lithium metal, 2010.

- [46] Yuriy V Mikhaylik and James R Akridge. Polysulfide shuttle study in the li/s battery system. *Journal of the Electrochemical Society*, 151(11):A1969–A1976, 2004.
- [47] Xin-Bing Cheng, Jia-Qi Huang, Hong-Jie Peng, Jing-Qi Nie, Xin-Yan Liu, Qiang Zhang, and Fei Wei. Polysulfide shuttle control: Towards a lithium-sulfur battery with superior capacity performance up to 1000 cycles by matching the sulfur/electrolyte loading. *Journal of Power Sources*, 253:263–268, 2014.
- [48] Jae-Won Choi, Jin-Kyu Kim, Gouri Cheruvally, Jou-Hyeon Ahn, Hyo-Jun Ahn, and Ki-Won Kim. Rechargeable lithium/sulfur battery with suitable mixed liquid electrolytes. *Electrochimica Acta*, 52(5):2075–2082, 2007.
- [49] E Peled, Y Sternberg, A Gorenshtein, and Y Lavi. Lithium-sulfur battery: evaluation of dioxolane-based electrolytes. *Journal of the Electrochemical Society*, 136(6):1621–1625, 1989.
- [50] Yongzhu Fu, Chenxi Zu, and Arumugam Manthiram. In situ-formed li₂s in lithiated graphite electrodes for lithium–sulfur batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 135(48):18044–18047, 2013.
- [51] Sen Xin, Lin Gu, Na-Hong Zhao, Ya-Xia Yin, Long-Jie Zhou, Yu-Guo Guo, and Li-Jun Wan. Smaller sulfur molecules promise better lithium–sulfur batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 134(45):18510–18513, 2012.
- [52] C-S Kim, A Guerfi, P Hovington, J Trottier, C Gagnon, F Barray, A Vijn, M Armand, and K Zaghib. Importance of open pore structures with mechanical integrity in designing the cathode electrode for lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 241:554–559, 2013.
- [53] Kaoru Dokko, Naoki Tachikawa, Kento Yamauchi, Mizuho Tsuchiya, Azusa Yamazaki, Eriko Takashima, Jun-Woo Park, Kazuhide Ueno, Shiro Seki, Nobuyuki Serizawa, et al. Solvate ionic liquid electrolyte for li–s batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8):A1304–A1310, 2013.
- [54] Sheng S Zhang. Liquid electrolyte lithium/sulfur battery: fundamental chemistry, problems, and solutions. *Journal of Power Sources*, 231:153–162, 2013.
- [55] Caiyun Nan, Zhan Lin, Honggang Liao, Min-Kyu Song, Yadong Li, and Elton J Cairns. Durable carbon-coated li₂s core–shell spheres for high performance lithium/sulfur cells. *Journal of the American Chemical Society*, 136(12):4659–4663, 2014.
- [56] Xiulei Ji, Kyu Tae Lee, and Linda F Nazar. A highly ordered nanostructured carbon–sulphur cathode for lithium–sulphur batteries. *Nature materials*, 8(6):500–506, 2009.
- [57] Karthikeyan Kumaresan, Yuriy Mikhaylik, and Ralph E White. A mathematical model for a lithium–sulfur cell. *Journal of The Electrochemical Society*, 155(8):A576–A582, 2008.
- [58] Andreas F Hofmann, David N Fronczek, and Wolfgang G Bessler. Mechanistic modeling of polysulfide shuttle and capacity loss in lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 259:300–310, 2014.
- [59] B Bahloul, L Amirouche, A Dekhira, and A Bentabet. Ab initio study of the structural, electronic and elastic properties of anti-fluorite li₂X (x= s and te) compounds under pressure effect. *Computational Materials Science*, 86:49–56, 2014.

- [60] Zhan Lin, Zengcai Liu, Nancy J Dudney, and Chengdu Liang. Lithium superionic sulfide cathode for all-solid lithium–sulfur batteries. *ACS nano*, 7(3):2829–2833, 2013.
- [61] Robert A Huggins. Recent results on lithium ion conductors. *Electrochimica Acta*, 22(7):773–781, 1977.
- [62] Victor Agubra and Jeffrey Fergus. Lithium ion battery anode aging mechanisms. *Materials*, 6(4):1310–1325, 2013.
- [63] F Bonino, M Ottaviani, B Scrosati, and G Pistoia. A polymeric electrolyte rechargeable lithium battery. *Journal of The Electrochemical Society*, 135(1):12–15, 1988.
- [64] Michel Armand, Frank Endres, Douglas R MacFarlane, Hiroyuki Ohno, and Bruno Scrosati. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nature materials*, 8(8):621–629, 2009.
- [65] Elisabeth Krämer, Stefano Passerini, and Martin Winter. Dependency of aluminum collector corrosion in lithium ion batteries on the electrolyte solvent. *ECS Electrochemistry Letters*, 1(5):C9–C11, 2012.
- [66] Benjamin C Church, Daniel T Kaminski, and Junwei Jiang. Corrosion of aluminum electrodes in aqueous slurries for lithium-ion batteries. *Journal of Materials Science*, 49(8):3234–3241, 2014.
- [67] Chengdu Liang, Nancy Dudney, Jane Howe, Wujun Fu, Zhan Lin, and Zengcai Liu. Challenges and solutions for lithium-sulfur batteries. In *U.S.-China Electric Vehicle and Battery Technology Workshop*. Oak Ridge National Laboratory, 2011.
- [68] Motohiro Nagao, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago. Sulfur–carbon composite electrode for all-solid-state li/s battery with $\text{li}_2\text{s-p}_2\text{s}_5$ solid electrolyte. *Electrochimica Acta*, 56(17):6055–6059, 2011.
- [69] Hiroshi Nagata and Yasuo Chikusa. A lithium sulfur battery with high power density. *Journal of Power Sources*, 2014.
- [70] Yuriy V Mikhaylik, Igor Kovalev, Riley Schock, Karthikeyan Kumaresan, Jason Xu, and John Affinito. High energy rechargeable li-s cells for ev application: status, remaining problems and solutions. *ECS Transactions*, 25(35):23–34, 2010.
- [71] Scott Evers, Taeun Yim, and Linda F Nazar. Understanding the nature of absorption/adsorption in nanoporous polysulfide sorbents for the li–s battery. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(37):19653–19658, 2012.
- [72] Barnaby DA Levin and David A Muller. Physical limitations for electron microscopy of lithium and sulfur battery materials. *Cornell University Applied Physics*, 2014.
- [73] Natalia A Cañas, Steffen Wolf, Norbert Wagner, and K Andreas Friedrich. In-situ x-ray diffraction studies of lithium–sulfur batteries. *Journal of Power Sources*, 226:313–319, 2013.
- [74] P Dubois, JP Lelieur, and G Lepoutre. On photochemical observations in solutions of sulfur in liquid ammonia. *Inorganic Chemistry*, 28(12):2489–2491, 1989.

- [75] Ran Elazari, Gregory Salitra, Yossi Talyosef, Judith Grinblat, Charislea Scordilis-Kelley, Ang Xiao, John Affinito, and Doron Aurbach. Morphological and structural studies of composite sulfur electrodes upon cycling by hrtem, afm and raman spectroscopy. *Journal of The Electrochemical Society*, 157(10):A1131–A1138, 2010.
- [76] Xuefei Feng, Min-Kyu Song, Wayne C Stolte, David Gardenghi, Duo Zhang, Xuhui Sun, Junfa Zhu, Elton J Cairns, and Jinghua Guo. Understanding the degradation mechanism of rechargeable lithium/sulfur cells: a comprehensive study of the sulfur–graphene oxide cathode after discharge–charge cycling. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014.
- [77] Michael A Lowe, Jie Gao, and Héctor D Abruña. Mechanistic insights into operational lithium–sulfur batteries by in situ x-ray diffraction and absorption spectroscopy. *RSC Advances*, 4(35):18347–18353, 2014.
- [78] Johanna Nelson, Sumohan Misra, Yuan Yang, Ariel Jackson, Yijin Liu, Hailiang Wang, Hongjie Dai, Joy C Andrews, Yi Cui, and Michael F Toney. In operando x-ray diffraction and transmission x-ray microscopy of lithium sulfur batteries. *Journal of the American Chemical Society*, 134(14):6337–6343, 2012.
- [79] Marine Cuisinier, Pierre-Etienne Cabelguen, Scott Evers, Guang He, Mason Kolbeck, Arnd Garsuch, Trudy Bolin, Mahalingam Balasubramanian, and Linda F Nazar. Sulfur speciation in li–s batteries determined by operando x-ray absorption spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(19):3227–3232, 2013.
- [80] <http://www.x-rayoptics.com/>. X-ray microscopy, 2014.
- [81] Alexander Gorkovenko, Terje A Skotheim, Zhe-Sheng Xu, Leonid I Boguslavsky, Zhongyi Deng, and Shyama P Mukherjee. Cathodes comprising electroactive sulfur materials and secondary batteries using same, April 3 2001. US Patent 6,210,831.
- [82] Margaud Lécuyer, Joël Gaubicher, Marc Deschamps, Bernard Lestriez, Thierry Brousse, and Dominique Guyomard. Structural changes of a li/s rechargeable cell in lithium metal polymer technology. *Journal of Power Sources*, 241:249–254, 2013.
- [83] RD Rauh, FS Shuker, JM Marston, and SB Brummer. Formation of lithium polysulfides in aprotic media. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 39(10):1761–1766, 1977.
- [84] Robin JH Clark and David G Cobbold. Characterization of sulfur radical anions in solutions of alkali polysulfides in dimethylformamide and hexamethylphosphoramide and in the solid state in ultramarine blue, green, and red. *Inorganic Chemistry*, 17(11):3169–3174, 1978.
- [85] Shin-Ichi Tobishima, Hideo Yamamoto, and Minoru Matsuda. Study on the reduction species of sulfur by alkali metals in nonaqueous solvents. *Electrochimica acta*, 42(6):1019–1029, 1997.
- [86] V Gutmann. Empirical parameters for donor and acceptor properties of solvents. *Electrochimica Acta*, 21(9):661–670, 1976.
- [87] Alan P Brown and James E Battles. The direct synthesis of sodium polysulfides from sodium and sulfur. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 14(7):945–951, 1984.
- [88] Djong-Gie Oei. Sodium-sulfur system. ii. polysulfides of sodium. *Inorganic Chemistry*, 12(2):438–441, 1973.

- [89] M Hagen, P Schiffels, M Hammer, S Dörfler, J Tübke, MJ Hoffmann, H Althues, and S Kaskel. In-situ raman investigation of polysulfide formation in li-s cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(8):A1205–A1214, 2013.
- [90] GJ Janz, JW Coutts, JR Downey Jr, and E Roduner. Raman studies of sulfur-containing anions in inorganic polysulfides. potassium polysulfides. *Inorganic Chemistry*, 15(8):1755–1759, 1976.
- [91] Frank S Parker. *Applications of infrared, Raman, and resonance Raman spectroscopy in biochemistry*. Springer Science & Business Media, 1983.
- [92] Daimay Lin-Vien, Norman B Colthup, William G Fateley, and Jeanette G Grasselli. *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. Elsevier, 1991.
- [93] DA Moncrieff, VNE Robinson, and LB Harris. Charge neutralisation of insulating surfaces in the sem by gas ionisation. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 11(17):2315, 1978.
- [94] Céline Barchasz. *Développement d'accumulateurs Li/S*. PhD thesis, Grenoble, 2011.
- [95] Suojiang Zhang, Xingmei Lu, Qing Zhou, Xiaohua Li, Xiangping Zhang, and Shuca Li. *Ionic Liquids:: Physicochemical Properties*. Elsevier, 2009.
- [96] Sylwia Waluś, Céline Barchasz, Jean-François Colin, Jean-Frédéric Martin, Erik Elkaïm, Jean-Claude Leprêtre, and Fannie Alloin. New insight into the working mechanism of lithium–sulfur batteries: in situ and operando x-ray diffraction characterization. *Chemical Communications*, 49(72):7899–7901, 2013.
- [97] T Chivers and I Drummond. Characterization of the trisulfur radical anion S_3^- in blue solutions of alkali polysulfides in hexamethylphosphoramide. *Inorganic Chemistry*, 11(10):2525–2527, 1972.
- [98] JA Gladysz, Victor K Wong, and Bryan S Jick. New methodology for the introduction of sulfur into organic molecules: Synthesis of anhydrous Li_2S , Li_2S_2 and $LiSR$ species by lithium triethylborohydride reduction of elemental sulfur and disulfides. *Tetrahedron*, 35(20):2329–2335, 1979.
- [99] Xiao Liang, Connor Hart, Quan Pang, Arnd Garsuch, Thomas Weiss, and Linda F Nazar. A highly efficient polysulfide mediator for lithium–sulfur batteries. *Nature communications*, 6, 2015.
- [100] Liumin Suo, Yong-Sheng Hu, Hong Li, Michel Armand, and Liquan Chen. A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature communications*, 4:1481, 2013.
- [101] Bernard Dennis Cullity and Stuart R Stock. *Elements of X-ray Diffraction*. Pearson, 2001.
- [102] Richard W Carlton. Method of analysis and preclson of x-ray diffraction data from ohio shale. *Technical Information Center United States Department of Energy*, 1978.
- [103] G Caglioti, A t Paoletti, and FP Ricci. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, 3(4):223–228, 1958.

- [104] Grant Bunker. *Introduction to XAFS: a practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy*. Cambridge University Press, 2010.
- [105] Aniruddha Deb, Uwe Bergmann, SP Cramer, and Elton J Cairns. Structural investigations of LiFePO_4 electrodes and in situ studies by Fe X-ray absorption spectroscopy. *Electrochimica acta*, 50(25):5200–5207, 2005.
- [106] Brian C Smith. *Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy*. CRC press, 2011.
- [107] Omar El Jaroudi, Eric Picquenard, Antoine Demortier, Jean-Pierre Lelieur, and Jacques Corset. Polysulfide anions ii: Structure and vibrational spectra of the S_4^{2-} and S_5^{2-} anions. influence of the cations on bond length, valence, and torsion angle. *Inorganic chemistry*, 39(12):2593–2603, 2000.
- [108] Roberto Forneris. The infrared and raman spectra of polysulfide ions, S_x^{2-} ($x=2, 3$ and 4). *Ohio State University*, 1969.
- [109] John R Ferraro. *Introductory raman spectroscopy*. Academic press, 2003.
- [110] Challa SSR Kumar. *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. Springer, 2013.
- [111] Alfred Bacher. *Theory of ultraviolet-visible (uv-vis) spectroscopy*, 2001.
- [112] A Beer. Determination of the absorption of red light in colored liquids. *Annalen der Physik und Chemie*, 86:78–88, 1852.
- [113] William Reusch. *Visible and ultraviolet spectroscopy*, 2015.
- [114] Jim Clark. *Uv-visible absorption spectra*, 2007.
- [115] Hem Raj Verma. *Atomic and nuclear analytical methods: XRF, Mössbauer, XPS, NAA and ion-beam spectroscopic techniques*. Springer, 2007.
- [116] Alberto Diaspro. *Nanoscopy and multidimensional optical fluorescence microscopy*. Chapman & Hall, 2009.
- [117] Stephen J Harris, Adam Timmons, Daniel R Baker, and Charles Monroe. Direct in situ measurements of Li transport in Li-ion battery negative electrodes. *Chemical Physics Letters*, 485(4):265–274, 2010.
- [118] Carolyn L Smith. Basic confocal microscopy. *Current Protocols in Neuroscience*, pages 2–2, 2001.
- [119] Ki-Lyoung Lee, Ju-Young Jung, Seung-Won Lee, Hee-Soo Moon, and Jong-Wan Park. Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources*, 129(2):270–274, 2004.
- [120] Hiroyuki Usui, Masahito Nomura, Hiroki Nishino, Masatoshi Kusatsu, Tadatoshi Murota, and Hiroki Sakaguchi. Gadolinium silicide/silicon composite with excellent high-rate performance as lithium-ion battery anode. *Materials Letters*, 130:61–64, 2014.
- [121] Chunrong Liu, Jia Pan, Sheng Li, Yu Zhao, Lisa Y Wu, Clifford E Berkman, A Richard Whorton, and Ming Xian. Capture and visualization of hydrogen sulfide by a fluorescent probe. *Angewandte Chemie*, 123(44):10511–10513, 2011.

- [122] W Richard Bowen and Nidal Hilal. *Atomic Force Microscopy in Process Engineering: An Introduction to AFM for Improved Processes and Products*. Butterworth-Heinemann, 2009.
- [123] Soon-Ki Jeong, Minoru Inaba, Yasutoshi Iriyama, Takeshi Abe, and Zempachi Ogumi. Surface film formation on a graphite negative electrode in lithium-ion batteries: Afm study on the effects of co-solvents in ethylene carbonate-based solutions. *Electrochimica acta*, 47(12):1975–1982, 2002.
- [124] RF Egerton, P Li, and M Malac. Radiation damage in the tem and sem. *Micron*, 35(6):399–409, 2004.
- [125] Gilles L’Espérance. Notes de cours - microscopie Électronique à transmission. Distribué en classe, 2010.
- [126] Ray F Egerton. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*, volume 233. Springer, 1996.
- [127] RF Egerton and M Malac. Improved background-fitting algorithms for ionization edges in electron energy-loss spectra. *Ultramicroscopy*, 92(2):47–56, 2002.
- [128] Shrikant C Nagpure, SS Babu, Bharat Bhushan, Ashutosh Kumar, Rohan Mishra, Wolfgang Windl, L Kovarik, and Michael Mills. Local electronic structure of lifepo₄ nanoparticles in aged li-ion batteries. *Acta Materialia*, 59(18):6917–6926, 2011.
- [129] D.N. Rutledge C.J. Ducauze. La résonance magnétique nucléaire (rmn) - principe et application, 2014.
- [130] Marina Brustolon. *Electron paramagnetic resonance: a practitioner’s toolkit*. John Wiley & Sons, 2009.

Annexe A

Techniques de caractérisation des matériaux de batterie

Une variété de techniques de caractérisation existent, permettant d'analyser la morphologie, la cristallinité, la teneur en éléments, ainsi que l'environnement chimique (niveau d'oxydation et énergie de liaison) d'un échantillon, à différentes échelles (de l'Angström au kilomètre).

La plupart de ces techniques peuvent être utilisées avec différentes méthodologies. Dans le cas des dispositifs électrochimiques, quand une technique est utilisée en post-mortem, on fait référence à son utilisation après la fin de vie de la pile, à la manière d'une autopsie, pour déterminer la cause de la mort de la pile. Quand une technique est utilisée in operando ou in situ, il est alors question d'analyser le matériau dans son environnement: par exemple, un matériau de cathode dans l'électrolyte. Enfin, quand une technologie est utilisée avec une méthodologie in operando, l'objectif est d'en apprendre davantage sur le mécanisme réactionnel. Cela est possible parce que des acquisitions sont prises simultanément avec la progression de la réaction.

Importance de la caractérisation in situ et in operando Il est important de caractériser l'évolution des piles Li/S in situ ou in operando, parce qu'en cours de cyclage, le soufre passe de l'état solide à l'état solubilisé. Il est ainsi facile de produire des artéfacts lors de l'ouverture, du lavage et du séchage des piles.

A.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique simple, peu coûteuse, fonctionnant habituellement à l'air libre (mais pouvant être compatible avec des portes échantillons étanches), et jouissant d'une grande popularité. Elle est basée sur la mesure de l'espacement entre les plans atomiques de matériaux cristallins, par l'entremise de la loi de Bragg A.1 [101].

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \tag{A.1}$$

où d est la distance entre deux plans (nm); θ , l'angle de Bragg ($^\circ$); n , l'ordre de diffraction et λ la longueur d'onde (nm).

Elle permet souvent une détermination quantitative précise de phases (souvent en dessous de 10% d'erreur[102]). Une source de rayons X de cuivre ou de cobalt tourne à l'entour d'un échantillon à analyser, un détecteur mesure l'intensité du signal diffracté en fonction de l'angle entre la source et le détecteur. La source est parfois changée pour maximiser le ratio signal sur bruit en minimisant la fluorescence.

La majorité des instruments procurent un cliché de diffraction unidimensionnel, duquel il est possible de déterminer, pour chaque phase, à l'aide d'une base de donnée, la structure du cristal, les paramètres de maille et la forme de pics. En supposant qu'il n'y aie pas d'orientation préférentielle, il est possible de réaliser un cliché simulé, qui pourra être affinée (rapproché des résultats expérimentaux) en variant des paramètres et en minimisant l'erreur avec la méthode des moindres carrés. Cette technique s'appelle affinement de Rietvelt.

Il est important de noter qu'il existe une relation entre la largeur à mi-hauteur (*Full Width at Half Maximum* (FWHM)) d'une même phase, et l'angle de Bragg (θ) [103].

$$FWHM = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \quad (\text{A.2})$$

La FWHM et θ s'expriment généralement en $^\circ$, et U, V, W sont des constantes sans unités. Cette relation pourrait permettre de discriminer deux phases de granularité et de structure très différentes.

A.2 Spectroscopie d'absorption X (XAS)

La spectroscopie d'absorption X comprend deux sous-techniques: la spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) et la spectroscopie de structure fine X (EXAFS). Ces deux techniques sont souvent utilisées de façon complémentaires puisqu'elles diffèrent par la région d'énergie analysée. La première étudie la centaine d'eV au delà du seuil d'absorption, alors que la seconde étudie le reste de la discontinuité. Les deux régions contiennent des informations sur la structure électronique, mais l'EXAFS est plus souvent utilisé à cet effet. Expérimentalement, la mesure de l'absorption de rayons X se fait en analysant le faisceau transmis[104].

Ces techniques ont l'avantage de pouvoir détecter la structure électronique locale quelle que soit l'état du matériau (cristallin ou amorphe), mais ont l'inconvénient de nécessiter un synchrotron comme source de rayons X calibrable, ce qui est très onéreux (+500M\$).

La XAS s'avère une technique particulièrement puissante pour caractériser la structure atomique locale et électrique d'électrodes ainsi que leur stabilité avec les cyclages [105].

A.3 Spectroscopie Rotationnelle-Vibrationnelle

A.3.1 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Le FT-IR est une technique de spectroscopie d'absorption ou de réflexion, qui mesure l'énergie absorbée par la génération de phonons faisant varier le moment dipolaire de certaines liaisons chimiques. Les énergies de nombreux groupes fonctionnels sont tabulés. Elle se distingue des autres techniques de spectroscopie par le fait qu'elle utilise une lumière polychromatique et qu'un ordinateur traite les données afin d'extraire l'absorption en fonction de la longueur d'onde en utilisant la transformée de Fourier. Elle a l'avantage d'être rapide et peu coûteuse. L'échantillon analysé doit être le plus que possible exempt d'eau et ne peut être dans un récipient en verre conventionnel (l'usage du BN est courant). Selon la technique utilisée, il est possible de collecter seulement de l'information en provenance de la surface ou du substrat. [106]

Bien que les polysulfures possèdent des raies caractéristiques au FT-IR, celles-ci sont peu nombreuses et faibles, en raison de leur symétrie [107]. Aussi, l'assignation de pics FT-IR est encore débattue [31, 90, 108].

A.3.2 Spectroscopie Raman

En spectroscopie Raman, un échantillon est soumis à un faisceau de lumière visible ou infrarouge, monochromatique. La lumière interagit avec l'échantillon en suivant la diffusion de Rayleigh, élastique, et de Raman, inélastique. Cette dernière produit des vibrations (phonons) au sein de molécules qui se manifeste par l'émission de lumière à une fréquence différente du faisceau initial, selon la polarisabilité des liaisons chimiques de la molécule, et ce, pour n'importe quelle longueur d'onde incidente. Il s'agit d'un phénomène de diffusion, la lumière émise est ainsi mesurée à 90 degrés ou à 180 degrés du faisceau incident. En choisissant adéquatement la longueur d'onde du faisceau incident, il est possible de contourner des problèmes de fluorescence. La préparation d'un échantillon Raman est simple, parce que la lumière utilisée traverse le verre et plusieurs liquides. L'instrument, par contre, est onéreux. [109]

Comme pour le FT-IR, l'assignation des pics de polysulfures est encore débattue [75, 90, 89, 108].

A.4 Spectrophotomètre

Un spectrophotomètre est un instrument capable d'analyser l'intensité de la lumière selon sa longueur d'onde. Le plus souvent, les domaines ultraviolets (UV), visibles et quelques fois infrarouges sont utilisés, d'où l'appellation courante de l'instrument (UV-Vis). Le plus souvent, les échantillons analysés en transmission, mais quelque fois en réflexion ou en fluorescence. En comparant par rapport à une référence, l'absorption de lumière selon la longueur d'onde est calculée. [110]

L'absorption est causée par l'interaction entre les photons (la lumière), ainsi que le nuage électronique: certains électrons se retrouvent alors excités, suite à une transition électronique d'une orbitale liante (pleine) à anti-liante (vide). Les transitions électroniques des orbitales π à π^* , ainsi que de n à π^* causent habituellement de l'absorption dans le domaine UV ou visible [111]. L'énergie

de ces transitions est liée au degré de délocalisation des électrons dans le nuage électronique. Cette délocalisation est entre autres influencée par la longueur de la molécule. Ainsi, un polysulfure plus long absorbera à une longueur d'onde plus élevée.

Le plus souvent, absorption (A) est mesurée en unités d'absorbance (UA). Elle se calcule [112]:

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{A.3})$$

où I_0 est l'intensité du faisceau de référence, et où I est l'intensité du faisceau qui traverse l'échantillon.

L'absorptivité molaire se calcule [113], d'après la loi de Beer-Lambert:

$$\epsilon = \frac{A}{c \times l} \quad (\text{A.4})$$

où c est la concentration en mole/litres et l , la longueur du chemin optique à travers l'échantillon (m).

La spectrophotométrie UV-Vis présente des bandes d'absorption larges, malgré le phénomène quantique de la transition électronique d'une orbitale liante à anti-liante. Cela est dû à l'agitation thermique qui procure de l'énergie rotationnelle et vibrationnelle aux molécules, ce qui affecte continuellement l'énergie des niveaux électroniques [114].

Systèmes conjugués Les systèmes conjugués sont constitués d'orbitales p connectées entre elles, et possédant des électrons délocalisés. Cette délocalisation stabilise la molécule. Plus les électrons des systèmes conjugués sont délocalisés, plus il est facile pour eux de passer d'une orbitale liante à anti-liante. Ainsi, l'absorption de la lumière se fait à une longueur d'onde plus élevée pour les systèmes fortement conjugués. Ce phénomène expliquerait en première approximation que les longueurs d'onde d'absorption maximales des piles Li/S augmente avec l'ordre moyen des polysulfures en présence.

A.5 Spectrométrie photoélectrique X (XPS)

Un échantillon, sous vide, est soumis à un faisceau de rayons X monochromatique. L'énergie des photo-électrons générés par effet photoélectrique est analysée, après avoir traversé un prisme électronique. C'est un instrument onéreux, et procure la même information que la spectroscopie des pertes énergétiques électroniques, tel qu'expliqué dans la section ainsi intitulée A.9 [115].

Le XPS est une technique extrêmement efficace pour déterminer le niveau d'oxydation des espèces en vigueur dans une pile Li/S à condition d'avoir un standard pur (comme du platine) afin de calibrer l'instrument en énergie).

A.6 Microscopie optique

Classique Par l'entremise d'un jeu de lentilles, par réfraction, une image optique agrandie d'un objet peut être observée. Cependant la résolution est limitée par la diffraction de la lumière visible [116]. Malgré sa simplicité, cette technique s'est avérée fort intéressante pour l'étude de la formation de dendrites au sein ainsi que l'intercalation du lithium au sein du graphite, par l'entremise d'imagerie in situ en raison du changement de couleur du graphite en fonction de son taux d'intercalation [117].

Confocal laser Un microscope confocal laser est un microscope optique à balayage dont la lumière passe au point focal par une petite ouverture, ce qui permet d'exclure la lumière en provenance de points hors focus. En faisant varier la mise au point du microscope, il est possible de reconstituer une image tridimensionnelle de la surface de l'échantillon observé. [118]

Les applications du microscope confocal laser se situent surtout au niveau de la mesure de la rugosité [119], et de l'épaisseur [120] d'échantillons.

Peu utilisé dans le domaine des batteries, il pourrait gagner en popularité à condition d'utiliser des teintures pour obtenir des informations de nature chimiques.

Fluorescence Quand une molécule ou un atome absorbe une particule énergétique (i.e. photon), ceux-ci se retrouvent dans un état excité. Une façon de relaxer est d'émettre un photon sur une longueur d'onde différente, caractéristique, habituellement moins énergétique. [116]

L'imagerie en fluorescence a l'avantage de permettre de discriminer des composés chimiques différents à l'aide de teintures fluorescentes, notamment. Il s'agit d'une technique utilisée en biologie qui gagnerait à être exploitée davantage dans le domaine des batteries. Des teintures telles que proposées par Ming et al. [121] pourraient s'avérer utile pour la détection des polysulfures.

A.7 Microscopie à force atomique (AFM)

En AFM, une pointe conductrice est balayée près de la surface de l'échantillon observé. Le courant généré par effet tunnel est mesuré, de façon à asservir la distance pointe-échantillon. La hauteur de la pointe est mesurée avec un laser. Une résolution atomique de la surface de l'échantillon est ainsi possible. [122]

Cette fine résolution permet l'observation de fines membranes formées à la surface de graphite en comparant avant et après cyclage [123], avec un AFM à l'intérieur d'une boîte à gants d'argon. En comparant une électrode ayant cyclée à une électrode neuve, Jeong et al. ont observé la formation d'un précipité en surface. Ils ont ensuite gratté cette croûte et ont observé malgré tout des enflures, formées par la co-intercalation de molécules de solvant parmi les strates de graphite.

A.8 Microscope à balayage électronique (MEB)

Le MEB est un outil de caractérisation particulièrement puissant, et versatile puisqu'il combine l'imagerie à la possibilité de dire locale de quel élément il s'agit. Tel qu'on peut le voir à la figure A.1, un MEB est constitué d'une source électronique focalisée et balayée sur une petite surface d'un échantillon, à relativement faible tension d'accélération (généralement ≤ 30 keV). Des détecteurs, au choix de l'utilisateur, récoltent les électrons secondaires (< 50 eV), rétrodiffusés (> 50 eV) et les rayons X émis par l'échantillon. Pour des matériaux cristallins dont la préparation de surface n'a pas affectée la cristallinité, un détecteur capable d'imager les clichés de diffraction des électrons rétrodiffusés permet l'analyse la cristallographie des échantillons. L'instrument le plus commun pour analyser les rayons X dans un MEB est un analyseur à dispersion en énergie (EDS). Beaucoup de systèmes utilisent un détecteur Si(Li), qui a l'inconvénient de devoir être refroidit avec de l'azote liquide et de ne pouvoir discriminer un grand nombre de comptes par seconde. Récemment, de nouveaux détecteurs dits à dérive (ou SDD) se sont popularisés en raison de leur capacité à discriminer un grand nombre de comptes par seconde et en raison de leur compatibilité avec le refroidissement par module Peltier.

Les MEBs nécessitent habituellement que l'échantillon soit compatible avec le vide. Par contre, dans certains conditions, il est possible d'observer à l'intérieur de la chambre d'un MEB un échantillon qui n'est pas compatible avec le vide en encapsulant l'échantillon, en l'observant à basse température, ou en présence d'une pression atmosphérique.

En somme, le MEB est capable d'extraire des informations topographiques (électrons secondaires), des informations chimiques (électrons rétrodiffusés, rayons X), ainsi que des informations cristallographiques (diffraction des électrons rétrodiffusés).

A.8.1 Fonctionnement

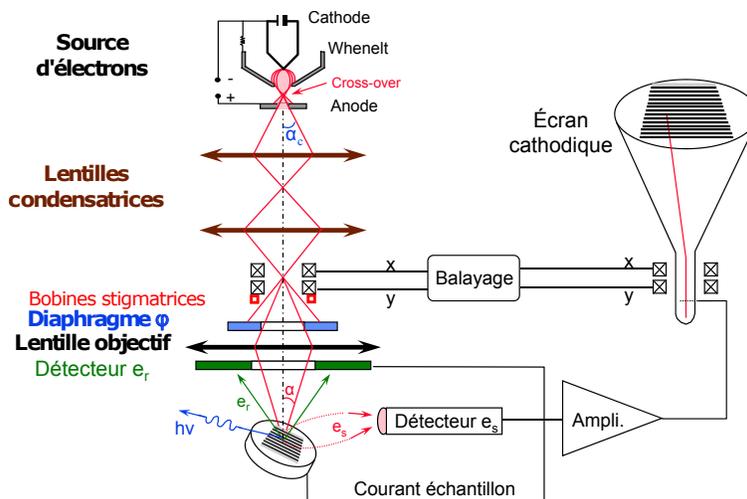


Figure A.1 – Schéma simplifié, hors proportions, d'un MEB [4]

La source d'électrons d'un MEB est constituée d'une cathode qui émet des électrons, traditionnellement un filament de tungstène. Ceux-ci sont extraits par un Wehnelt, un dispositif chargé négativement qui permet de faire converger les électrons en un point appelé *crossover*. La différence

de potentiel électrique entre l'anode et la cathode est nommée tension d'accélération. Elle sert à donner de l'énergie cinétique aux électrons, les accélérer. Le faisceau créé est ensuite reconvergé par un jeu de lentilles électromagnétiques, les lentilles condensatrices. Celles-ci servent également à régler le courant (et la taille) du faisceau électronique.

Le diaphragme φ au niveau de la lentille objectif vient également limiter le courant et la taille du faisceau électronique, par l'entremise du contrôle de la divergence du faisceau, qui a également un impact sur la profondeur de champ.

La lentille objective, la dernière lentille que doit parcourir le faisceau avant l'interaction des électrons avec l'échantillon, sert à régler la convergence du faisceau, ce qui fixera la distance de travail, et la mise en point de l'image. Pour corriger l'astigmatisme inévitable du système de lentilles du microscope, des bobines stigmatrices sont installées à son entrée, permettant d'uniformiser le champ magnétique, et réciproquement, le faisceau.

Selon la localisation du faisceau au sein de l'échantillon, l'intensité du signal émis par l'échantillon varie. Les détecteurs captent ce dernier, l'amplifient et le convertissent en signal électrique, représenté sur un écran d'ordinateur.

Un système de balayage vient ensuite traduire le faisceau dans le plan formé par l'échantillon, de façon à parcourir une surface donnée de l'échantillon. [4]

La résolution d'un MEB est principalement dépendante de la qualité de l'instrument et de son installation, de la nature de l'échantillon ainsi que du choix de tension d'accélération, et de taille de la source (affectée par choix de diaphragme et du courant des lentilles condensatrices).

A.8.2 Dommages causés par le faisceau

Dans un MEB, le faisceau électronique a des énergies généralement en deçà de 30 keV.

À ces énergies, les dommages causés par le faisceau sont principalement liés à un échauffement local, à des transformations de la structure de l'échantillon, et à la déposition en surface [124].

Pour un échantillon massif et une sonde ayant un petit rayon par rapport au volume de génération, Reimer [124] estime l'élévation de température à:

$$\Delta T = \frac{1.5IV_0}{\Pi\kappa R} \quad (\text{A.5})$$

où ΔT est l'élévation température (K), I est le courant (A), V_0 est la tension d'accélération (V), κ est la conductivité thermique de l'échantillon (W/m/K). Pour des valeurs typiques, même pour un polymère ($V_0 = 20$ kV, $I = 1$ nA, $R \approx 1$ m, $K \approx 1W/(mK)$) l'élévation de température est en dessous de 10K, négligeable.

Un mécanisme plus notable au sein des échantillons MEB, en particulier pour les matériaux organiques est la radiolyse, phénomène dans le cadre duquel des liaisons chimiques sont brisées, en surface de l'échantillon, là où il y a eu interaction électron-matière[124].

Enfin, un troisième phénomène est l'effet carré-noir, causé par l'électrodéposition d'hydrocarbures présents dans le vide et en surface de l'échantillon, venant contaminer la surface de l'échantillon.

Comment limiter les dommages? La façon la plus efficace de limiter les dommages afférents à l'exposition au faisceau est de limiter la dose: ce qui implique minimiser le nombre de Coulomb par surface, $\frac{I \times t}{A}$ où I est le courant, t le temps d'exposition, et A l'aire exposée.

Pour les échantillons d'origine organique, la réduction de la température de travail réduit sa sensibilité au faisceau, réduisant la mobilité atomique. [124]

Comment limiter la contamination? Pour limiter l'effet du carré noir, il faut que la chambre du microscope aie un vide profond, et que l'échantillon soit sans contaminant (hydrocarbure). Ainsi, il est parfois possible de le chauffer ou de le nettoyer avec des ions ou un plasma. Il est également possible de fixer une partie des hydrocarbures en surface de l'échantillon en observant ce dernier à un faible grossissement au préalable. Cela produira ainsi un grand carré noir peu intense, préférable à un petit carré noir, spécifiquement à l'endroit de la région observée.

Enfin, la déposition d'une fine couche métallique en surface de l'échantillon peut agir comme une barrière de diffusion pour l'échantillon observé, cela augmente la conductivité thermique, et réduit les effets de charge électrostatique.

A.9 Microscope électronique à transmission (MET)

Imagerie Le MET est, à l'instar du MEB, constitué d'une source électronique, mais cette fois à plus haute tension d'accélération. Les électrons peuvent ainsi interagir avec l'échantillon et traverser celui-ci. Une image peut être obtenue, où il est possible de discriminer différents types de contrastes: diffraction, absorption, épaisseur, inclinaison et masse.

Un second mode d'opération du MET permet la détermination des paramètres de mailles des cristaux observés. Des instruments d'analyse X peuvent être installés pour connaître plus facilement les éléments qu'on retrouve dans l'échantillon.

La résolution atomique permise par le MET le destine particulièrement à l'analyse de particules, de membranes, ou de piles couche minces. [125]

Spectroscopie des pertes énergétiques électroniques (EELS) Une seconde technique d'analyse dans un MET est la spectrométrie EELS, en collectant une partie du faisceau électronique et en le dirigeant à l'entrée d'un prisme magnétique où sont séparés électrons selon leur quantité d'énergie. Un capteur de type *charge-coupled device* (CCD) vient ensuite mesurer l'intensité d'un spectre d'électrons, en fonction de leur position (donc de leur énergie).

Le spectre des pertes d'énergie électronique capté se compose de trois parties: les pertes nulles, faibles et élevées. Le pic des pertes nulles correspond aux électrons n'ayant pas perdu d'énergie, ou

n'ayant pas provoqué des phénomènes à la surface de l'échantillon (phonons). La largeur du pic varie selon la résolution énergétique de la source. Les pertes d'énergies associées à la région des pertes faibles sont causées par la création de plasmons. La signature associée aux pertes plasmoniques dépend de la structure électronique. Les pertes élevées sont dues à l'ionisation d'un atome, qui causera la génération d'un rayon X ou d'un électron Auger, d'une énergie caractéristique, pour se désexciter. Il est ainsi possible d'établir une quantification des éléments à partir de l'aire des pertes élevées, à une énergie donnée, une fois le bruit de fond soustrait. La forme qui suit les discontinuités est appelée structure fine et peut indiquer si l'élément est pur, dans un composé, ou d'une structure cristalline particulière. De la même façon, l'énergie de la discontinuité ainsi que le ratio de l'intensité des discontinuités L_3/L_2 seront affectés par l'état d'oxydation d'un atome. [126] La nomenclature L_2 et L_3 fait référence au niveau électronique tel que défini dans la nomenclature des rayons X. Selon la nomenclature basée sur la configuration électronique, cela correspond à $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$, respectivement.

Le bruit de fond, «superposé» à ces trois régions, est causé par des pertes énergétiques dues aux électrons de valence ou à des discontinuités d'absorption de faibles énergies et aux autres phénomènes de pertes énergétiques. Ce bruit de fond peut être extrapolé, comme interpolé, puis soustrait du spectre, pour permettre des analyses. [127] A.2

L'EELS s'avère une technique utile à l'étude de la diminution de lithium actif au sein d'une pile [128], notamment parce qu'elle est sensible à tous les éléments du tableau périodique.

A.10 Microscope à transmission X (TXM)

La microscopie à transmission X permet l'imagerie par contraste d'absorption pour les éléments lourds, et par contraste de phase pour les éléments légers. Un tel microscope a un fonctionnement semblable à un microscope optique conventionnel, ne nécessite pas la mise sous vide d'un échantillon, et bénéficie d'une meilleure résolution, en raison de la plus courte longueur d'onde employée et est couramment utilisé pour des reconstructions tridimensionnelles, en raison de la transparence des rayons X à la plupart des matériaux. Cependant, sa résolution est inférieure à la micrographie électronique. [80]

A.11 Spectrométrie de masse (MS)

La spectrométrie de masse est une technique de caractérisation possédant une résolution de masse extrêmement élevée. Selon le type d'instrument et la technique employée, il est possible de quantifier la présence d'éléments et de molécules. Cette technique ne requière aucune préparation particulière de l'échantillon, et se produit sous vide.

Un spectromètre de masse est composé de trois parties: la source d'ions, un aimant et un détecteur. Le principe est simple:

Un faisceau (ionique, laser ou électronique) ou un champ électrique ionise l'échantillon. Les ions sont accélérés et voyagent à travers un champ magnétique qui les sépare, en fonction de leur masse. Enfin, un détecteur mesure alors la quantité d'ions en fonction de leur position, donc de leur masse.

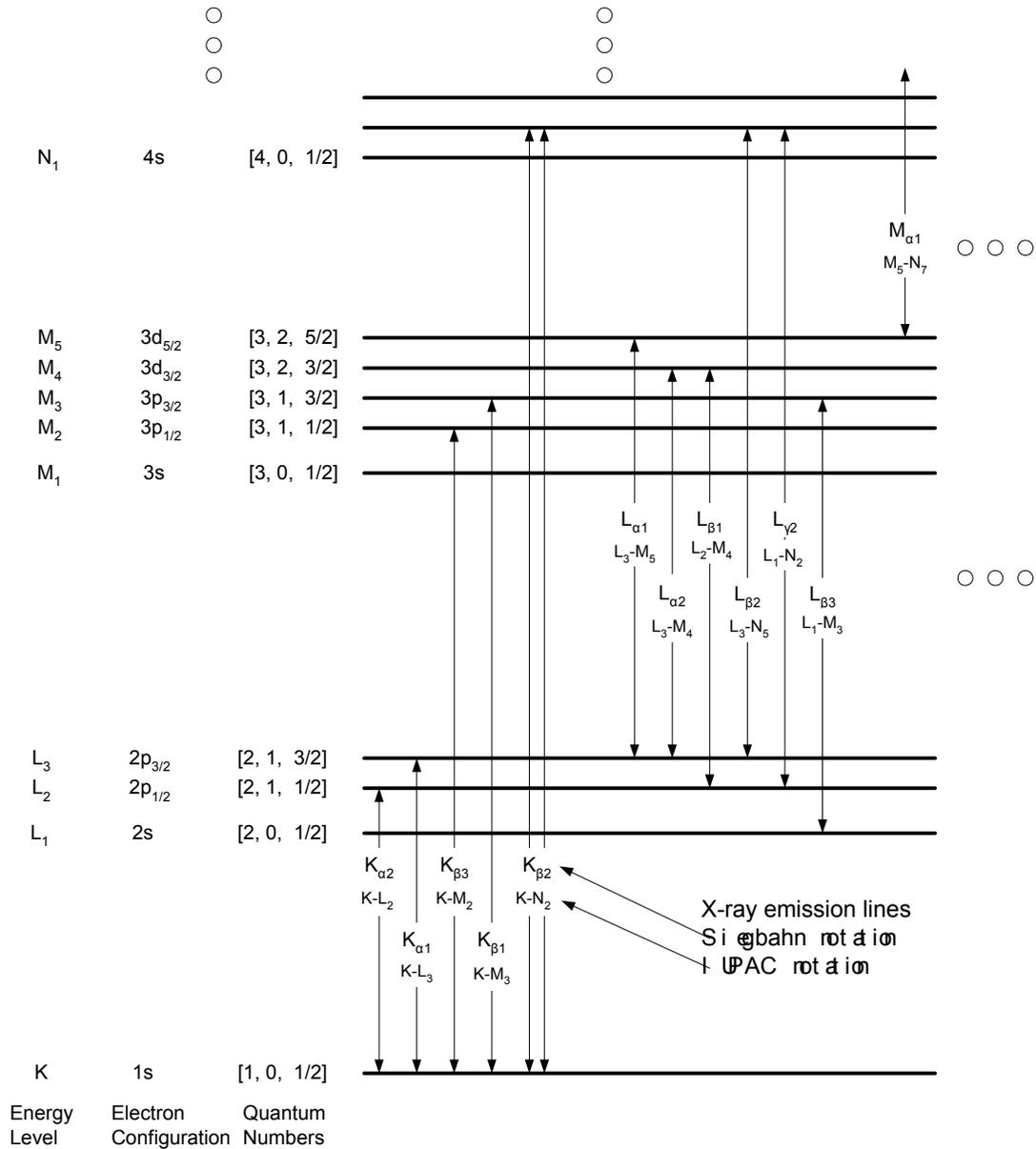


Figure A.2 – Schéma des liaisons électroniques

A.12 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire est une technique spectroscopique, utilisable également en imagerie.

Il est possible de concevoir que les particules subatomiques au sein d'un atome tournent autour d'un axe. Cette rotation est appelée spin. Les atomes possédant un nombre égal de protons et de neutrons possèdent un spin net nul, et les autres, un spin net non nul.

La RMN est basée sur le principe voulant que les noyaux atomiques d'atomes ayant un spin net (le plus souvent H ou C₁₃), peuvent rentrer en résonance suite à une excitation par un champ

électromagnétique, une fois alignés dans un champ d'induction \vec{B}_0 , orthogonal à l'excitation. Lors de la cessation de ce dernier champ, un signal dont la fréquence est caractéristique des noyaux étudiés est émis, selon le champ d'induction. Plus encore, les électrons avoisinants (l'environnement électronique) à ces noyaux atténuent le champ magnétique d'induction, jouant le rôle d'un écran magnétique, ce qui cause une variation du signal de désexcitation. [129]

La RMN nécessite l'utilisation d'une référence pour fixer l'origine de l'environnement chimique. Pour la RMN du proton, le solvant employé est le plus souvent utilisé comme référence.

A.13 Résonance de spins électroniques (ESR)

À l'instar de la RMN, l'ESR mesure le rayonnement électromagnétique émis par des électrons non-appariés (en provenance d'atomes dont la couche électronique externe n'est pas complète) lorsque placés dans un champ magnétique suite à une excitation électromagnétique. Cette technique s'avère utile pour déterminer le degré d'oxydation.[130]

Annexe B

Article

L'article qui suit a été accepté pour publication avec révisions. Voici son contenu avant d'avoir été finalisé.

In operando scanning electron microscopy and ultraviolet-visible spectroscopy studies of lithium/sulfur cells using all solid state polymer electrolyte

Hugues Marceau,^{ab} Chi-Su Kim,^a Andrea Paoella,^{ac} Sébastien Ladouceur,^{ab} Marin Lagacé,^a Mohamed Chaker,^b Ashok Vijh,^a Abdelbast Guerfi,^a Christian M. Julien,^d Alain Mauger,^e Pierre Hovington,^{*a} and Karim Zaghib^a

* E-mail: hovington.pierre@ireq.ca Phone: 1-450-652-8125 Fax: 450-652-8204

^a Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ), 1800 Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S1, Canada. ^b INRS-ÉMT, 1650 Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada. ^c McGill University, Mining and Materials Engineering Department, Wong Building, 3610 University Street, Montréal, Québec, H3A 0C5, Canada. ^d Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX), CNRS UMR 8234, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France. ^e Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), CNRS UMR 7590, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France.

Abstract

Lithium / solid polymer electrolyte (SPE) / sulfur cells were studied in operando by two analysis techniques: Scanning Electron Microscope (SEM) and Ultraviolet-Visible absorption spectroscopy (UV-Vis). During the operation of the cell, strong polysulfide dissolution in the solid polymer electrolyte (cross-linked polyethylene oxide) leads to the formation of a catholyte. A clear micrograph of the thick sulfur-rich anode passivation layer and the SPE thickness reduction over cycling confirmed the failure mechanism; the capacity decays by making the active material unavailable, and by contributing to a charge inhibiting mechanism called polysulfides shuttle. Appearance of el-

elemental sulfur is clearly visible in real-time during the charge process beyond 2.3V. The non-destructive in operando UV-Vis study also shows characteristic light absorption peaks evolving with cycling, demonstrating the accumulation of various polysulfides over cycling, the inverse relation between S_4^{2-} and S_6^{2-} , the formation of S_4^{2-} in the discharging and shuttle mechanisms and of S_6^{2-} in the charging mechanism. This finding implies that the charge and discharge reactions are not completely reversible and take place along different pathways.

Keywords: Lithium, sulfur, Ultraviolet-Visible Spectroscopy, Scanning Electron Microscopy, *in operando*, specific energy

1. Introduction

Several avenues were explored with the aim of increasing the specific energy of lithium-ion cells, while reducing the costs. The specific energy (Wh/kg) of the battery pack is a key parameter in electric vehicle (EV) design. It influences the vehicle's energy consumption per km, hence, the total driving range that can be reached. An energy consumption model was developed from road load coefficients (1; 2). According to a simulation, carried out over the United States Environmental Protection Agency (EPA) Urban Dynamometer Driving Schedule (UDDS) drive cycle, it is obvious that the energy density of the battery pack should be increased to ≥ 200 Wh/kg to reach practical driving ranges. (cf. **Fig. S1**). Current technology offers specific energy of batteries generally between 80 (3) and 160 Wh/kg (4) at the pack level.

Many research groups have targeted higher capacity anodes such as sil-

icon and lithium metal (5). Metallic lithium is known to form dendrites at high charge rates, leading to safety risks (6). However, technologies have been developed to minimize lithium dendrite growth and improve safety for practical use (7) with a thin and light, solid polymer as the electrolyte.

Sulfur is one of the most promising cathode materials because of its higher specific capacity (8). Indeed, the lithium/sulfur system has been the subject of research for over 50 years (9; 10). Although it suffers from accelerated aging, this technology is appealing because it could result in better specific energy, the target being ≥ 500 Wh/kg, while 350 Wh/kg is already a reality (11). Moreover, sulfur has extremely low cost (≤ 0.20 \$/kg) (12), as it is obtained as a waste product of many petroleum processes and could be used without further processing.

Electrochemical/chemical reactions in lithium/sulfur cells are based on a complicated mechanism that involves multiple intermediate species in equilibrium (13; 14), which are difficult to precisely characterize and are sensitive to the experimental conditions such as the electrolyte composition and cell configuration. For these reasons, the reaction mechanisms are the subject of an ongoing scientific debate. It is generally accepted that, during the discharge process, elemental sulfur is reduced to soluble lithium polysulfides, while near the end of the discharge process, these polysulfides are converted to insoluble Li_2S .

Some of the early literature on these topics contends that solid (crystalline) Li_2S_2 is formed (15; 16; 17) as an intermediate to form Li_2S , however no XRD patterns have yet been reported (17). Also, there is much evidence of elemental sulfur formation occurring but the timing and the nature of the

sulfur are still not clarified. (18; 19; 20; 21; 22; 23; 20).

Several aging mechanisms are suggested to explain the fade of electrochemical performance of Li/S cells, the key ones are i) electrolyte depletion (24), ii) anode contamination, iii) loss of active material, and iv) morphological changes in the cathode (25). To efficiently resolve these problems, a deeper understanding of these mechanisms is important.

In particular, the questions that need to be answered in order to accelerate the development of practical Li/S cells are: What species are formed, and when and how (electrochemically, or chemically (26))? Which processes lead to poor performance, capacity loss and failure to charge these cells? How can we facilitate the reversible reactions, while avoiding or retarding the irreversible losses?

In many cases, cell characterization is carried out as a post-mortem (i.e. after cycling), leading to the creation of artifacts because of the rearrangement of target material during the opening, washing and drying processes, resulting into debatable results (27). This is especially true for Li-S batteries, since its equilibrium is dynamically shifted by changing the chemical environment. Clearly, to avoid the misinterpretation caused by the artifacts, *in situ* or *in operando* studies, where cells are characterized while being cycled, are highly demanded to understand the phenomena taking place inside the Li-S cells.

Here, we study and identify the formation of sulfur species by two *in operando* techniques (SEM and UV-Vis) in order to gain a better understanding of degradation mechanisms. We employed a solid state polymer electrolyte to build the *in operando* cells, which allowed us to observe the

morphology changes, charge/discharge mechanism and aging behavior of the Li/S cell in real time.

2. Experimental

Carbon/sulfur composite cathodes were prepared by mixing 40 wt.% elemental sulfur powder (Fisher Scientific), 29 wt.% Super P carbon (TIMCAL), 22 wt.% polyether-based polymer electrolyte (Hydro-Québec), 5 wt.% LiTFSI (3M), and 3 wt.% SiO₂ particles (Aerosil R812, Evonik), in acetonitrile. The resulting slurry was coated on a carbon-coated aluminum foil using a doctor blade. The sulfur loading was calculated to be 0.34 mg/cm². The SEM imaging of the fresh cathode electrode shows an average cathode thickness of circa 15 μm before lamination (**Fig. 1**).

The circa 12 μm Solid polyether-based Polymer Electrolyte (SPE) film was produced by a doctor blade coating from the UV-crosslinkable polymer, that contained 7 wt.% LiClO₄ and 12 wt.% SiO₂ nanoparticles to increase its mechanical properties (28). UV reticulation was produced under nitrogen, and vacuum drying was carried out at 80°C. The lithium metal anode was extruded and laminated to 40 μm and used without any additional current collector. All process was carried out in the dry room with a dew point of < -50 °C.

Experimental details for *in operando* SEM were guided by some previous works (29; 30). All solid state cells were assembled with an electrode dimension of 4 cm² and having a specific energy of 275 Wh/kg.

The cells were discharged at 70°C and under 75 psi at a rate of C/20, where C is calculated from the theoretical capacity of the sulfur mass. Sub-

sequently, a 0.5 cm^2 section of the cell isolated and prepared using cryo-microtomy in an argon-filled glove box. The transfers between the glove box and the SEM were carried out under an argon gas flow in order to avoid air contamination.

Two cells were cycled inside a SEM (Hitachi S-3500N, Japan), at 70°C under vacuum (circa $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$), and with an applied pressure of circa 35 psi using a specially designed specimen holder. The cell went through CC/CV charges and discharges between 2.8 and 1.6V, with intermittent electrochemical impedance spectroscopy measurements between 200 kHz and 50 mHz.

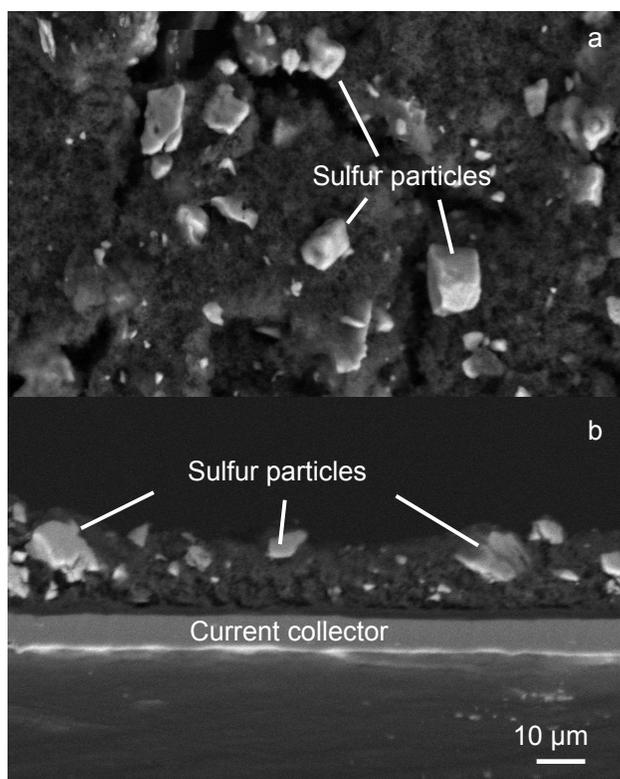


Figure 1: SEM images of the fresh cathode electrode; a) plan view and b) cross section view.

2.1. *In operando* UV-Vis Spectroscopy

For the UV-Vis spectroscopic analysis of a lithium sulfur cell, we perforated the same cathode utilized in the SEM experiment using a 4 mm punch die, and the same lithium anode using a 5 mm die. Two quartz windows (Chemglass) were glued to the cell assembly using an epoxy resin (Henkel Hysol E-20NS) (**Fig. 2**). The SPE contained LiTFSI salt.

For the UV-Vis measurements, cells were cycled around 70°C with a resistive film heater. Light absorption was measured from 900 nm to 200 nm, every 1.5 nm, using an integration time of 250 ms with an Agilent Cary 60 dual beam using a Xenon flash lamp. The beam was focused on an approximately 1.5 mm² area.

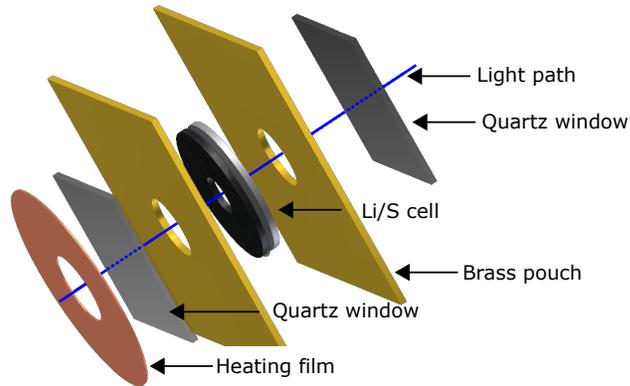


Figure 2: 3D drawing of an *in operando* Li/S cell for the analysis of UV-VIS spectroscopy.

2.2. Polysulfides analysis

The reference polysulfides solutions were synthesized in tetrahydrofuran (THF) using the technique proposed by Gladysz (31) in a dry room, where the dew point is below -50°C. 20 mg of elemental sulfur was dissolved in

100 mL of THF, then 0.34 mL of 1M LiEt₃BH in THF (Aldrich) was added under continuous stirring. The formation of polysulfides was analyzed over time by UV-Vis with an Agilent Cary 60. Subsequently, solutions showing 420 and 480 nm absorption peaks were analyzed by high performance liquid chromatography -m which was coupled to a time-of-flight mass spectrometry (HPLC-MS) using an Agilent 6230. This analysis was carry out using the polysulfide derivatization as reported by Zheng et al. (32), using a Poroshell EC-C18 chromatographic column (Agilent).

3. Results & Discussion

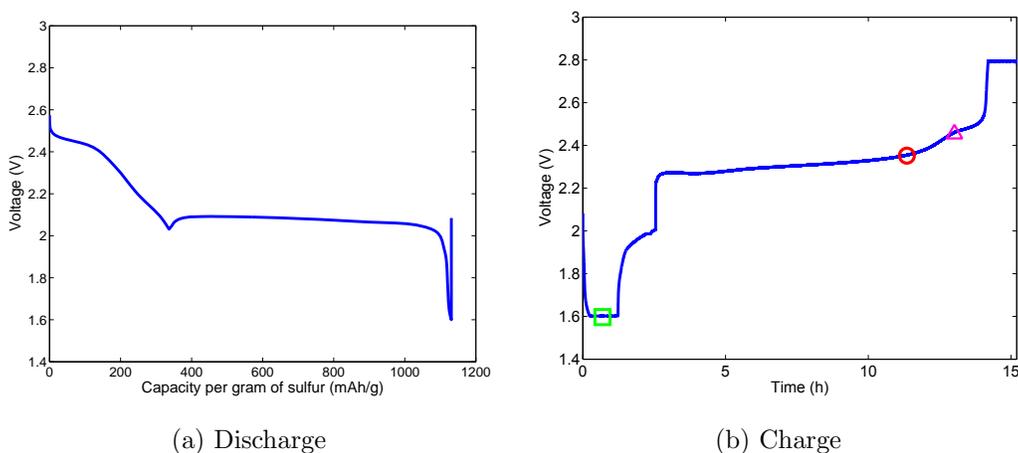


Figure 3: (a) Initial discharge curve of the original polymer cell outside the SEM chamber. (b) Charging profile of the *in operando* cell inside the SEM chamber. Markers were used to pinpoint a specific time on the charging curve (cf. **Fig. 4**)

Fig. 1 presents the morphology of a fresh sulfur cathode electrode showing the initial thickness of circa 15 μm with irregularly sized sulfur particles

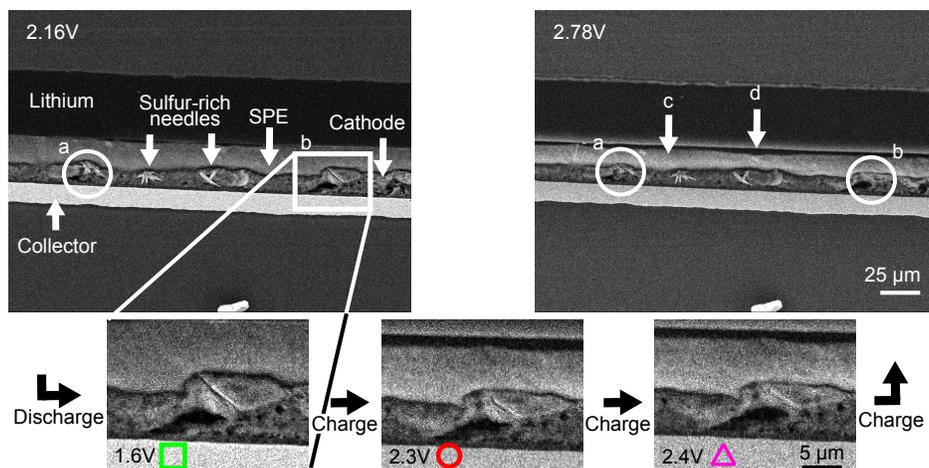


Figure 4: SEM images of the cell in the discharged and charged state. Features (a) and (b) highlight the evolution of solid sulfur species. Feature (c) highlights the SPE and (d), the lithium plating. Also shown, magnified images taken at 3 different times (cf. **Fig. 3b**) showing the sublimation of sulfur.

(submicron - 15 μm). The pores in the electrode are filled with solid polymer electrolytes in the subsequent assembly process to form the continuous ionic flow inside the solid cells. The elemental sulfur is volatile in low pressure (33), especially in the high vacuum of a SEM chamber (cf. **ESI video 1**) at any temperature above 0°C. This property makes difficult the observation of the 'real' morphology of sulfur electrodes in the chamber of electron microscopes.

In this study, we utilize this property to detect the formation of elemental sulfur in the electrodes, knowing that elemental sulfur sublimates inside the SEMs vacuum at the observing temperature. The original cell made of the cathode in **Fig. 1**, exhibited a specific discharge capacity of 1131 mAh/g (68% of the theoretical capacity) at 70°C with typical 2 voltage plateaus at 2.4 V and 2.1 V, respectively (**Fig. 3a**). This cell was partitioned to smaller

area cells of 0.5 cm^2 with their cross-section being exposed for SEM analysis, as described in the experimental section.

3.1. *In operando SEM*

The cross-section images of the cell were taken periodically *in operando* with three different magnifications (250x, 500x, 1000x), while it is being charged at 70°C inside the SEM chamber. In order to make sure it is in a fully discharged stage, the cell was discharged using a constant current - constant voltage strategy prior to starting the charge. Fig **Fig. 3b** shows the voltage profile of the charge reaction at C/20, which is composed of 2 plateaus similar to those of liquid electrolyte systems; the lower voltage region is longer than that of discharge profile with more sloping before the higher voltage region. The charge capacity is about 85% of the discharge capacity of the original cell, confirming that the cell performance is well maintained considering the *in situ* electrode dimension that is difficult to precisely be determined.

Fig. 4 demonstrates the morphology evolution of the cell during the charge reaction. Whole pictures can be found in the supplementary information (EIS Video 2), which is taken with the backscattered electron (BSE) signal using the 500x images. The upper left picture in **Fig. 4** presents the morphology after the first discharge reaction, showing totally different features from those of the fresh electrode in **Fig. 1**. We can see that the discharge products grown with needle shape as a result of the discharge reaction and preferably formed on the electrode/electrolyte interface and, as a consequence, increasing the electrode porosity (**Fig. 4**). Since the electrolyte is in solid state, the pores hinder the ionic conduction as well as the

electronic conduction, leading to accelerated failures in the solid state cell.

The area b was magnified in to show more details of the morphology. It is also evident in the middle of the micrograph that the discharge products grows with needle shape (circa 5 μm size) change resulted from the charge reaction. **ESI video 2** and **Fig. 4** clearly demonstrate the appearance of volatile material at $\geq 2.3\text{V}$. Since elemental sulfur is the only material that can be vaporized. The images also reveal metallic lithium plating on the anode surface with the thickness of circa 3 μm , which is coincident with the calculated value from the sulfur loading (0.37 mg/cm^2). The white line between the newly formed lithium layer and the lithium foil is attributed to an edge effect.

Since the image is generated by backscattered electrons (BSE), high-gray levels in the cathode are assigned to higher atomic number elements, namely sulfur-rich areas (except the aluminum current collector), and the darkest gray level is assigned to the element with the lowest average atomic number (34), (in our case, lithium). **ESI video 2** and **Fig. 4** clearly demonstrate that the brightness of the polymer electrolyte image gradually increases over charge and reaches at the local maximum around 2.3V, which, we believe, is related to the increased concentration of sulfur in the electrolyte as a consequence of the migration of sulfur intermediate species from the cathode electrode to the SPE. The image at the end of charge shows that the SPE still stays brighter than that of discharge state, indicating that some of the soluble sulfur species stay in the electrolyte and do not participate in the charge reaction. This could explain the fast capacity decay of the cell. The SPEs thickness is reduced during charge probably because of mechanical

stress due to lithium plating on the anode and the applied pressure on the sample holder. It is also possible that the mechanical strength of the SPE is affected by the high amount of sulfur species that are dissolved. This phenomenon could also explain the low cycle life as a result of internal short we have found in Li-S cell using this SPE.

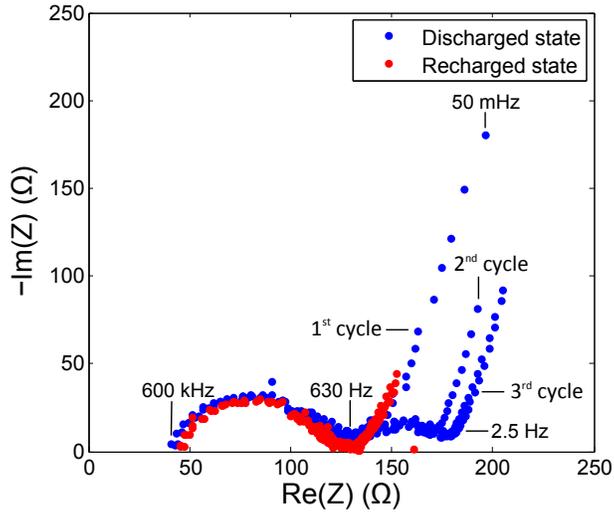


Figure 5: Nyquist spectra after charge and discharge cycles for the *in operando* SEM cell.

Fig. 5 shows the Nyquist plots of the *in operando* cell during 3 cycles, after 1 hour rest period in the end of charge or discharge. The impedances after charge are almost identical over 3 cycles, while the impedances at discharge show an increase with additional semicircles in the lower frequency region. One possible interpretation is the presence of two electrochemically active interfaces due to an incomplete conversion of dissolved polysulfides to Li_2S . Dissolved polysulfides have a smaller time constant and resistivity because of the fast kinetics. Thus, the resistance constituting the additional semicircles at a lower frequency region is related with the charge transfer

resistance for the solid state reaction ($\text{Li}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{S}$), while the resistance at higher frequency is related with the liquid phase reactions by soluble polysulfides. The resistance at low frequency increases over cycles, supporting irreversible accumulation of solid products during the discharge reaction, in agreement with the results of the SEM analysis. The higher electrolyte resistance (lower ionic conductivity) is probably due to the higher concentration of soluble polysulfides.

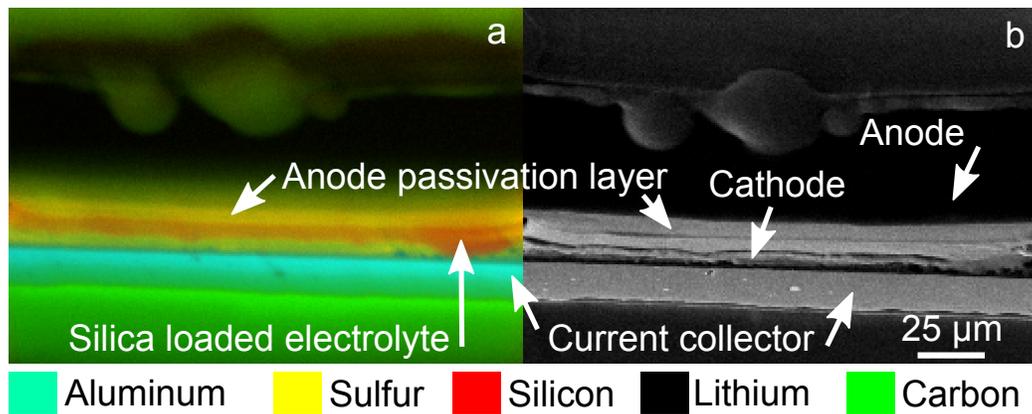


Figure 6: a) EDS map after three cycles - Sulfur (yellow), Silicon (Red), Aluminum (cyan), Carbon (green), and b) corresponding BSE image.

Fig. 6 shows the EDS mapping of the *in operando* cell in discharged state, after 3 cycles inside the SEM. The figure clearly shows the sulfur-rich passivation layers on the anode electrode. This supports the fact that the sulfur redox intermediates are solubilized in the polymer electrolyte at high temperature (70°C) and irreversibly reduced on the lithium anode surface. The implication is that the polymer electrolyte acts as a catholyte, similarly to the liquid electrolytes, and cannot avoid the significant loss of active material on the lithium metal anode. Post-mortem analysis of various other

lithium metal polymer sulfur cells is also showing identical features (cf. **Fig. S7**).

The reduction of the thickness of the SPE is also observed, going from 12 μm to 4 μm . It is believed that this thickness reduction is caused by the displacement of polymer into the pores created by the sulfur delocalisation.

3.2. *In operando* UV-Vis Spectroscopy

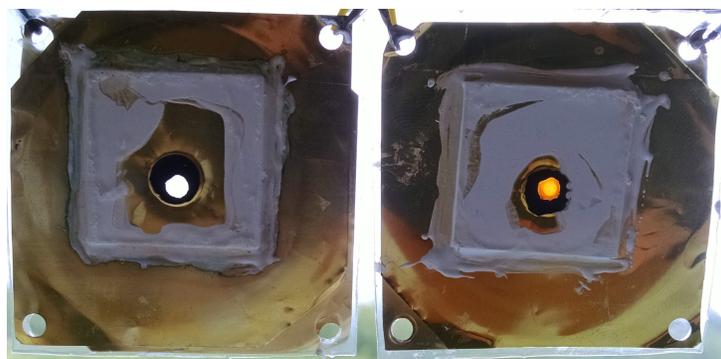


Figure 7: Fresh (uncycled) cell (left) and cycled cell (right) as fabricated.

In order to identify the intermediate species involved in the redox reactions during the charge and discharge cycle, an *in operando* UV-Vis absorption spectroscopy technique was developed using the polymer cells in **Fig. 7**. The diameter of the electrode hole was 5 mm and the beam was focused in the center of the holes with a diameter of 1.5 mm, allowing the observation of dissolved sulfur species in the polymer electrolytes. The picture in the right side shows the color change of polymer electrolyte after 3 *in operando* cycles, with a gradient of color from orange to yellow in the direction of the center. This indicates the dissolution of sulfur species and its spatial distribution probably according to its diffusivity in the polymer electrolyte.

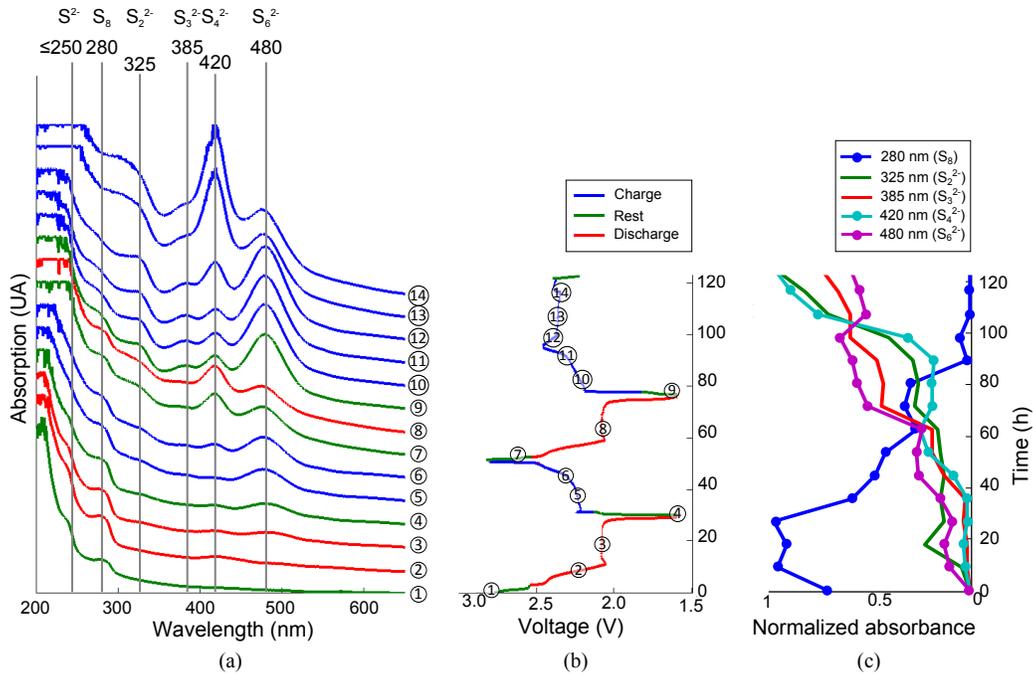


Figure 8: (a) *In operando* UV-Vis absorption spectra. Major absorption bands are highlighted with vertical markers. Spectra have been shifted to match (b), (b) the cycling curve's time scale. (c) Background subtracted normalized absorbance.

UV/Vis spectra show broad absorption bands between 185 and 1000 nm due to the presence of Π bonds [14]. **Fig. 8** shows the evolution of absorption spectra over cycles in the *in operando* UV-VIS cell. The measurements were repeated every 20 minutes. No signal filtering or post processing was performed on the spectra (cf. **Fig. 8a**). For simplicity, absorption band positions displayed are rounded every 5 nm in the discussion. The small analysis area can be a source of a time delay in the appearance of absorption bands. Measurements were repeated with a defocused beam that completely covers the perforated area, and comparable results were obtained. **Fig. 8c** is the result of background subtraction, deconvolution and peaks integration

was done using cubic spline interpolation of the background regions selected by the operator.

Fig. 8 shows the evolution of absorption peaks over cycles in the *in operando* UV-VIS cell. Unlike the liquid electrolyte system, the solid state thin film polymer electrolyte cell provides separated absorption peaks without further dilution of the catholyte, thus lowering the risk of displacing the complex polysulfide equilibrium (cf. **Fig. 8**). Several sharp peaks were observed in many UV-Vis bands: 250, 280, 325, 385, 420 and 480 nm. This is in contrast with many previous UV-Vis studies which showed small or overlapping peaks (35; 36; 37; 38; 39).

Similar to what is found in most (liquid) organic solvents (40), light absorption peaks are observed through a thermoset polyether based polymer, giving an orange color to the electrolyte. 280, 420 and 480 nm peaks have often been previously reported in organic solvents (41; 42; 43).

The absorption bands at 325 and 385 nm are similar to the bands that were observed by Kim et al. in dimethyl sulfoxide (DMSO) (44). One notable difference is the lack of a significant 620 nm peak, that is usually assigned to the $S_3^{\bullet-}$ radical (45) and is be found in high dielectric constant solvents such as DMSO.

In principle, assignments can be made by comparison with solutions of synthesized standards; however, most of those polysulfides are difficult to obtain as pure species.

The 420 nm absorption band shows opposite trends to the 320, 385 & 480 nm bands in **Fig. 8b**. During the charge step, the 480 nm band is prominent (cf. spectra 5 & 9), while during discharge, the 420 nm is the most

promoted (cf. spectra 2, 7 & 15). This result is more significant than the differences observed by Cuisinier (20) and highlights the difference between the charge and discharge mechanism of a Li-S cell, which could explain the charge hysteresis that harms the charge rate and round trip efficiency of this battery technology. Those two characteristics are of great interest for electric vehicles and other applications.

Also, over the life of the cell, the 280 nm absorption peak intensity is reduced, while the ≤ 250 nm, 325 nm, 385 nm, 420 and 480 nm absorption bands increased, cycle after cycle (cf. spectrum 13), because of the consumption of sulfur and the high solubility of polysulfides in the SPE.

3.2.1. Assignments

Considering the controversial identification of polysulfides species by UV-Vis existing in the literature (cf. **Table S1**), we decided to combine UV-Vis and HPLC-MS in order to make more accurate bands assignments. It is believed that the absorption bands of polysulfides solutions in THF are similar to those of the solid polyether based polymer because; i) the dielectric constant of THF, polyethylene glycol dimethyl ether (PEGDME) (46) and of the polymer are similar, and ii) the experiments to compare polysulfides spectra in PEGDME and THF solutions result in similar UV-Vis absorption spectra (cf. **Fig. S4**).

We assigned the UV-Vis light absorption peaks (cf. **Table 1**), by combining our HPLC-MS data (cf. **Fig. S5-S6**) with the results found in the literature (cf. **Table S1**). From these assignments and the *in operando* UV-Vis data, we conclude that in the Li/S LMP system that we studied, S_x^{2-} ($4 \leq x \leq 6$) are the species most prevailing in the electrolyte during cycling,

Table 1: Assignments of UV-Vis absorption wavelength to sulfur species.

Species	Wavelength ± 5 (nm)
S_8	280
S^{2-}	250
S_2^{2-}	325
S_3^{2-}	385
S_4^{2-}	420
S_5^{2-}	440
S_6^{2-}	480

which caused the appearance of the shuttle effect after 90 hours. This result is in agreement with the results by Diao (47). Also, while the discharge mechanism tends to form gradually shorter polysulfide chains, the charge mechanism tends to promote a direct passage to S_5^{2-} and S_6^{2-} , rather than through the formation of the catholyte of S_4^{2-} . These different charge and discharge mechanisms can partially explain, due to the high resistivity of short chain polysulfides such as Li_2S (48), the voltage difference between the charge and the discharge plateaus.

The 325 (S_2^{2-}), 385 (S_3^{2-}) and 480 nm (S_6^{2-}) bands show a strong correlation (cf. **Fig. 8**), which could mean they are caused by the same chemical species, or in a complex dismutation equilibrium. The latter is more probable, since the 480 nm band was observed in THF without the presence of the 385 nm band as seen in **Fig. S4**. Since Li_2S is known to absorb in several bands at short wavelength (35) and is known to exist in a supersat-

urated state when formed *in situ* (31), we believe that the accumulation of short wavelength absorption bands is associated with the saturation of Li_2S in the SPE. S_4^{2-} and S_6^{2-} appear to be an anti-correlation, meaning that one is consumed to form the other, and vice versa. A severe polysulfide shuttle mechanism occurs after 90 hours (between the spectra 12 and 13), that is accompanied by a high increase in the concentration of S_4^{2-} .

In short, this result confirms that the high solvation of S_4^{2-} and S_6^{2-} leads to an anode passivation and a redox shuttle. Similar results were published for studies in organic solvents (49). Also, the charge and discharge mechanisms mostly differ by formation of S_4^{2-} during discharge and S_6^{2-} during recharge.

4. Conclusion

A lithium/sulfur cell was successfully charged while being observed *in operando* inside a SEM, enabling the visualization of a) the significant dissolution of various polysulfides species in solid polymer electrolyte, b) an insulating sulfur rich layer on the lithium metal surface that inhibits the usage of full capacity, c) appearance of elemental sulfur during the charge reaction at a voltage higher or equal to 2.3V, and d) the SPE thickness reduction over cycling.

To identify the speciation of sulfur during charge and discharge, a special cell was designed which enables *in operando* observation of soluble sulfur species in the polymer electrolyte via UV-Vis absorption spectroscopy. This technique observed that a) the accumulation of solvated various polysulfides, including Li_2S in the SPE over the life of the cell, b) the inverse relation

between the S_4^{2-} and S_6^{2-} content, c) the increase of S_4^{2-} during shuttle and d) that the charge and discharge reaction pathways are not completely reversible, with S_4^{2-} being more concentrated in discharge and S_6^{2-} prevailing in charge.

Acknowledgements

Acknowledgements are made to Hydro-Québec for support of the present research and to colleagues and co-workers for their contribution: Francis Barray, Daniel Clément, Martin Dontigny, Chantal Baril, Nancy Turcotte, Patrick Bouchard, Serge Verreault, Vincent Gariépy and Jean-Christophe Daigle. Special thanks to Julie Hamel for the assembly of cells and HPLC-MS analysis.

References

- [1] H. Lohse-Busch, J. Diez, J. Gibbs, et al., The measured impact of vehicle mass on road load forces and energy consumption for a bev, hev, and ice vehicle, Tech. rep., SAE Technical Paper (2013).
- [2] G. Kadijk, N. Ligterink, Road load determination of passenger cars, TNO report: TNO (2012) R10237.
- [3] U. S. D. of Energy Energy Efficiency & Renewable Energy Vehicle Technologies Program, 2011 nissan leaf vin 0356 advanced vehicle testing beginning-of-test battery testing results, <http://media3.evtv.me/DOEleaftest.pdf> (2012).

- [4] L. D. Roper, Tesla model s, <http://www.roperld.com/science/TeslaModelS.htm> (2015).
- [5] M. S. Whittingham, Ultimate limits to intercalation reactions for lithium batteries, *Chemical reviews* 114 (23) (2014) 11414–11443.
- [6] M. S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chemical reviews* 104 (10) (2004) 4271–4302.
- [7] H. Wilkinson, P. Gow, C. Robillard, Designing lithium-metal-polymer batteries for safety, in: *The Battcon 2005 Proceedings, Miami, 2005*, pp. 23–1–23–3.
- [8] L. Wang, J. Liu, S. Yuan, Y. Wang, Y. Xia, To mitigate self-discharge of lithium–sulfur batteries by optimizing ionic liquid electrolytes, *Energy & Environmental Science*.
- [9] H. Danuta, U. Juliusz, Electric dry cells and storage batteries, uS Patent 3,043,896 (Jul. 10 1962).
- [10] R. M. L. Bhaskara, Organic electrolyte cells, uS Patent 3,413,154 (Nov. 26 1968).
- [11] Sion Power, Lithium sulfur rechargeable battery data sheet (2005).
- [12] P. Harrison, Global sulphur market outlook, <http://goo.gl/hTtcOJ> (2012).
- [13] S. Brummer, et al., Low temperature lithium sulfur secondary battery (1976).

- [14] P. Dubois, J. Lelieur, G. Lepoutre, Chemical species in sulfur-ammonia solutions: influence of amide addition, *Inorganic Chemistry* 27 (17) (1988) 3032–3038.
- [15] T. G. Pearson, P. L. Robinson, Lvi.the polysulphides of the, alkali metals. part ii. lithium, *Journal of the Chemical Society (Resumed)* (1931) 413–420.
- [16] D.-G. Oei, Sodium-sulfur system. ii. polysulfides of sodium, *Inorganic Chemistry* 12 (2) (1973) 438–441.
- [17] J. Bassett, *Inorganic chemistry: a concise text*, Elsevier, 2013.
- [18] 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.
- [19] S. Waluś, C. Barchasz, J.-F. Colin, J.-F. Martin, E. Elkaïm, J.-C. Leprêtre, F. Alloin, New insight into the working mechanism of lithium–sulfur batteries: in situ and operando x-ray diffraction characterization, *Chemical Communications* 49 (72) (2013) 7899–7901.
- [20] 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, *The Journal of Physical Chemistry Letters* 4 (19) (2013) 3227–3232.
- [21] A. Kawase, S. Shirai, Y. Yamoto, R. Arakawa, T. Takata, Electrochemical reactions of lithium–sulfur batteries: an analytical study using

- the organic conversion technique, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (20) (2014) 9344–9350.
- [22] M. Hagen, P. Schiffels, M. Hammer, S. Dörfler, J. Tübke, M. Hoffmann, H. Althues, S. Kaskel, In-situ raman investigation of polysulfide formation in li-s cells, *Journal of The Electrochemical Society* 160 (8) (2013) A1205–A1214.
- [23] H.-L. Wu, L. A. Huff, A. A. Gewirth, In situ raman spectroscopy of sulfur speciation in lithium–sulfur batteries, *ACS applied materials & interfaces* 7 (3) (2015) 1709–1719.
- [24] Y. V. Mikhaylik, I. Kovalev, R. Schock, K. Kumaresan, J. Xu, J. Affinito, High energy rechargeable li-s cells for ev application: status, remaining problems and solutions, *ECS Transactions* 25 (35) (2010) 23–34.
- [25] 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, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (6) (2003) A796–A799.
- [26] B. Meyer, Elemental sulfur, *Chemical Reviews* 76 (3) (1976) 367–388.
- [27] M.-K. Song, E. J. Cairns, Y. Zhang, Lithium/sulfur batteries with high specific energy: old challenges and new opportunities, *Nanoscale* 5 (6) (2013) 2186–2204.
- [28] F. Brochu, M. Duval, Additives for extruding polymer electrolytes, uS Patent 5,486,435 (Jan. 23 1996).

- [29] P. Baudry, M. Armand, M. Gauthier, J. Masounave, In situ observation by sem of positive composite electrodes during discharge of polymer lithium batteries, *Solid State Ionics* 28 (1988) 1567–1571.
- [30] P. Hovington, M. Lagacé, A. Guerfi, P. Bouchard, A. Mauger, C. Julien, M. Armand, K. Zaghbi, New lithium metal polymer solid state battery for an ultrahigh energy: Nano c-lifepo₄ versus nano li_{1.2v3o8}, *Nano letters* 15 (4) (2015) 2671–2678.
- [31] J. Gladysz, V. K. Wong, B. S. Jick, New methodology for the introduction of sulfur into organic molecules: Synthesis of anhydrous li₂s, li₂s₂ and li₂s_r species by lithium triethylborohydride reduction of elemental sulfur and disulfides, *Tetrahedron* 35 (20) (1979) 2329–2335.
- [32] D. Zheng, D. Qu, X.-Q. Yang, X. Yu, H.-S. Lee, D. Qu, Quantitative and qualitative determination of polysulfide species in the electrolyte of a lithium–sulfur battery using hplc esi/ms with one-step derivatization, *Advanced Energy Materials*.
- [33] C. Barchasz, Développement daccumulateurs lithium/soufre, Ph.D. thesis, Thèse de doctorat de l'Université de Grenoble (2011).
- [34] G. E. Lloyd, Atomic number and crystallographic contrast images with the sem: a review of backscattered electron techniques, *Mineralogical Magazine* 51 (359) (1987) 3–19.
- [35] N. A. Cañs, D. N. Fronczek, N. Wagner, A. Latz, K. A. Friedrich, Experimental and theoretical analysis of products and reaction intermedi-

- ates of lithium–sulfur batteries, *The Journal of Physical Chemistry C* 118 (23) (2014) 12106–12114.
- [36] M. U. Patel, R. Demir-Cakan, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, M. Gaberscek, R. Dominko, Li-s battery analyzed by uv/vis in operando mode, *ChemSusChem* 6 (7) (2013) 1177–1181.
- [37] M. U. Patel, R. Dominko, Application of in operando uv/vis spectroscopy in lithium–sulfur batteries, *ChemSusChem* 7 (8) (2014) 2167–2175.
- [38] 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, *Analytical chemistry* 84 (9) (2012) 3973–3980.
- [39] Y. Li, H. Zhan, S. Liu, K. Huang, Y. Zhou, Electrochemical properties of the soluble reduction products in rechargeable li/s battery, *Journal of Power Sources* 195 (9) (2010) 2945–2949.
- [40] F. Gaillard, E. Levillain, Visible time-resolved spectroelectrochemistry: application to study of the reduction of sulfur (s 8) in dimethylformamide, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 398 (1) (1995) 77–87.
- [41] D.-H. Han, B.-S. Kim, S.-J. Choi, Y. Jung, J. Kwak, S.-M. Park, Time-resolved in situ spectroelectrochemical study on reduction of sulfur in n, n-dimethylformamide, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (9) (2004) E283–E290.

- [42] R. Rauh, F. Shuker, J. Marston, S. Brummer, Formation of lithium polysulfides in aprotic media, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 39 (10) (1977) 1761–1766.
- [43] R. Steudel, D. Jensen, P. Göbel, P. Hugo, Optical absorption spectra of the homocyclic sulfur molecules S_n ($n= 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 20$) in solution [1], *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 92 (2) (1988) 118–122.
- [44] B.-S. Kim, S.-M. Park, In situ spectroelectrochemical studies on the reduction of sulfur in dimethyl sulfoxide solutions, *Journal of The Electrochemical Society* 140 (1) (1993) 115–122.
- [45] P. Leghie, J.-P. Lelieur, E. Levillain, Comments on the mechanism of the electrochemical reduction of sulphur in dimethylformamide, *Electrochemistry communications* 4 (5) (2002) 406–411.
- [46] B. Scrosati, *Applications of electroactive polymers*, Vol. 75, Springer, 1993.
- [47] Y. Diao, K. Xie, S. Xiong, X. Hong, Analysis of polysulfide dissolved in electrolyte in discharge-charge process of li-s battery, *Journal of The Electrochemical Society* 159 (4) (2012) A421–A425.
- [48] B. Bahloul, L. Amirouche, A. Dekhira, A. Bentabet, Ab initio study of the structural, electronic and elastic properties of anti-fluorite Li_2X ($X=S$ and Te) compounds under pressure effect, *Computational Materials Science* 86 (2014) 49–56.

- [49] D. Zheng, X. Zhang, J. Wang, D. Qu, X. Yang, D. Qu, Reduction mechanism of sulfur in lithium–sulfur battery: From elemental sulfur to polysulfide, *Journal of Power Sources* 301 (2016) 312–316.

In operando scanning electron microscopy and ultraviolet-visible spectroscopy studies of lithium/sulfur cells using all solid state polymer electrolyte

Hugues Marceau,^{ab} Chi-Su Kim,^a Andrea Paoella,^{ac} Sébastien Ladouceur,^{ab} Marin Lagacé,^a Mohamed Chaker,^b Ashok Vijn,^a Abdelbast Guerfi,^a Christian M. Julien,^d Alain Mauger,^e Pierre Hovington,^{*a} and Karim Zaghib^a

* E-mail: hovington.pierre@ireq.ca Phone: 1-450-652-8125 Fax: 450-652-8204

^a Institut de Recherche d'Hydro-Québec (IREQ), 1800 Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S1, Canada. ^b INRS-ÉMT, 1650 Lionel-Boulet, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada. ^c McGill University, Mining and Materials Engineering Department, Wong Building, 3610 University Street, Montréal, Québec, H3A 0C5, Canada. ^d Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX), CNRS UMR 8234, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France. ^e Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), CNRS UMR 7590, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France.

Electronic supplementary information

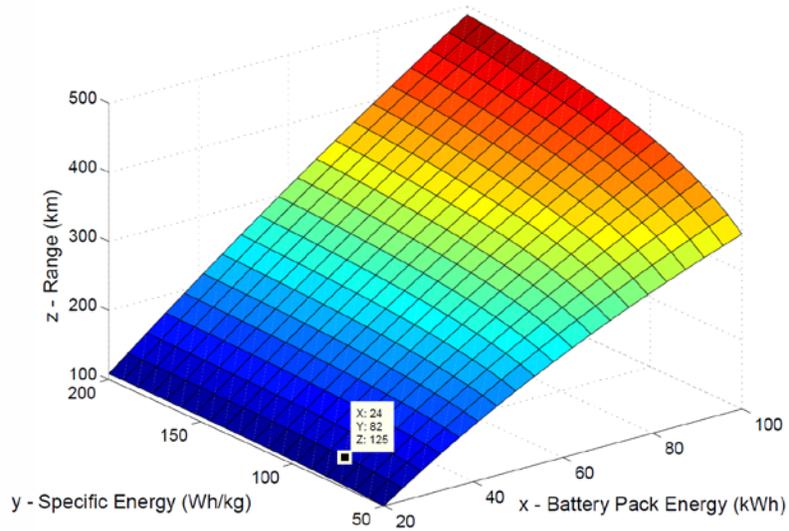


Figure S1 Simulation of the influence of battery pack specific energy on typical EV range. The highlighted data point refers to a common EV's specifications. The color scale is associated with vehicle range.

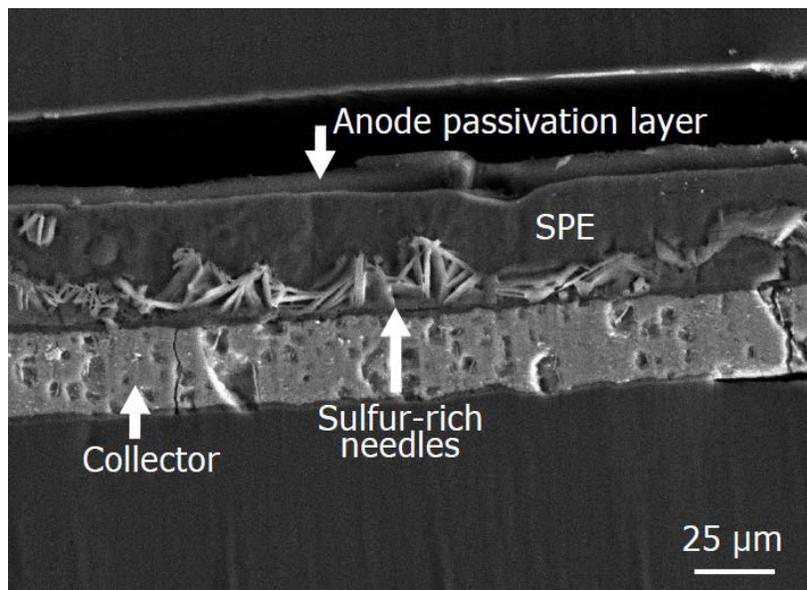


Figure S2 Post-mortem SEM analysis (secondary electrons) of a Li-S cell shows an anode passivation layer with sulfur-rich needle shaped areas.

Author	Year	Solvent	S _n	S _n ²⁻	S ₇ ²⁻	S _n ²⁻	S _n ²⁻	S ₄ ²⁻	S ₃ ²⁻	S ₂ ²⁻	S ²⁻	S ₄ ⁻	S ₃ ⁻	S ₂ ⁻	Ref.
Heatlev	1952	Ethanol	264, 274												[1]
Lux	1965	DMF													[2]
Nelson	1967	Ammonia													[3]
Giaconbach	1968	DMF													[4]
Merritt	1970	DMSO													[5]
Chivers	1971	HMPA											616	400	[6]
Bonnaterre	1972	DMF/DMSO													[7]
Martin	1973	DMSO		492			475	420	618						[8]
Martin	1973	DMSO													[9]
Seel	1973	DMF/DMSO/HMPA													[10]
Badoz-Lambling	1974	DMF/DMSO					480						618		[11]
Rauh	1977	THF/DMSO		492			475	420					618		[12]
Seel	1977	DMF/DMSO													[13]
Chivers	1980	Calculations										580	610		[14]
Fuinaa	1980	Acetonitrile		480				330, 400					613		[15]
Chivers	1982	Ammonia						420-430				510	-610	400	[16]
Baranski	1985	DMSO													[17]
Dubois	1987	Ammonia											610		[18]
Dubois	1987	Ammonia				420-450	420						610		[19]
Dubois	1988	Ammonia				~450		330, 250, 410		285			610		[20]
Dubois	1988	Ammonia													[21]
Sciamanna	1988	Mixed													[22]
Stuedel	1988	Methanol/C7H14	264, 276												[23]
Pinon	1990	Ammonia				440, 330, 288, 244							610		[24]
Kim	1993	DMSO		490, 380		320, 340, 450, 475		325, 420	260, 266, 270				770		[25]
Gaillard	1995	DMF	~270	480-498									617		[26]
Tobishima	1996	THF	265										625		[27]
Levillain	1997	DMF		500									618		[28]
Lehié	2002	DMF											610-620		[29]
Han	2004	DMF	490, 355	470		340, 450	435	420	334	280	250	~700	600		[30]
Manan	2011	Ionic Liquid				350, 460		440	620				620		[31]
Barchasz	2012	TEGDME	560, 280			470, 350?, 300?, 260?	450	420	340	265			617		[32]
Patel	2013	(DOL)/TEGDME		572	567		555	536	513	494	479				[33]
Canas	2014	TEGDME	243, 265, 289				332	425			245, 255, 282		615		[34]
Kawase	2014	DME/DMF/Calc		430-505				400-460					610-648		[35]

Table S1 Assignments of UV-Vis absorption bands of polysulfides in the literature

Reference (Ref)

- [1] Heatlev, N. G., and Eileen J. Pae. "Estimation of Elemental Sulfur by Ultraviolet Absorption." *Analytical Chemistry* 24.11 (1952): 1854-1854.
- [2] Lux, Hermann, and Erwin Böhm. "Über die blauen Lösungen des Schwefels. II. Lösungen des Schwefels in Oleum." *Chemische Berichte* 98.10 (1965): 3210-3217.
- [3] Nelson, Jeffrey Tollin, and Joseph J. Lagowski. "Liquid ammonia solutions. VI. Sulfur and tetrasulfur tetranitride (S₄N₄)." *Inorganic Chemistry* 6.7 (1967): 1292-1293.
- [4] Giaconbach, W. "On the nature of the blue solutions of sulfur." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 30.12 (1968): 3189-3201.
- [5] Merritt, Margaret V., and Donald T. Sawyer. "Electrochemical studies of the reactivity of superoxide ion with several alkyl halides in dimethyl sulfoxide." *The Journal of Organic Chemistry* 35.7 (1970): 2157-2159.
- [6] Chivers, T., and I. Drummond. "Characterization of the trisulfur radical anion S₃⁻ in blue solutions of alkali polysulfides in hexamethylphosphoramide." *Inorganic Chemistry* 11.10 (1972): 2525-2527.
- [7] Bonnaterre, R., and G. Cauquis. "Spectrophotometric study of the electrochemical reduction of sulphur in organic media." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* 5 (1972): 293-294.
- [8] Martin, Robert P., et al. "Electrochemical reduction of sulfur in aprotic solvents." *Inorganic Chemistry* 12.8 (1973): 1921-1925.
- [9] Martin, Robert P., et al. "Electrochemical reduction of sulfur in aprotic solvents." *Inorganic Chemistry* 12.8 (1973): 1921-1925.
- [10] Seel, Fritz, and Hans-Joachim Güttler. "Polysulfide Radical Ions." *Angewandte Chemie International Edition in English* 12.5 (1973): 420-421.
- [11] T. Badoz-Lambling, R. Bonnaterre, G. Cauquis, M. Delamar and G. Demange. *Electrochim. Acta*, 21 (1976) 119.
- [12] Rauh, R. D., et al. "Formation of lithium polysulfides in aprotic media." *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 39.10 (1977): 1761-1766.
- [13] Seel, F., et al. "Colored sulfur species in EPD-solvents." *Pure and Applied Chemistry* 49.1 (1977): 45-54.
- [14] Chivers, T., et al. "Synthesis and crystal and molecular structure of [I(Ph₃P) 2N⁺][S₄N⁻] and the electronic structure of the planar cyclic anion, S₄N⁻." *Journal of the American Chemical Society* 102.18 (1980): 5773-5781.
- [15] Fuinaa, Taitiro, et al. "Electrochemical reduction of elemental sulfur in acetonitrile." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 53.10 (1980): 2851-2855.
- [16] Chivers, T., and C. Lau. "Raman spectroscopic identification of the S₄N⁻ and S₃⁻ ions in blue solutions of sulfur in liquid ammonia." *Inorganic Chemistry* 21.1 (1982): 453-455.
- [17] Baranski, A. S., W. R. Fawcett, and C. M. Gilbert. "Use of microelectrodes for the rapid determination of the number of electrons involved in an electrode reaction." *Analytical Chemistry* 57.1 (1985): 166-170.
- [18] Dubois, P., J. P. Lelieur, and G. Lepoutre. "Chemical species in solutions of sulfur in liquid ammonia." *Inorganic Chemistry* 26.12 (1987): 1897-1902.
- [19] Dubois, P., J. P. Lelieur, and G. Lepoutre. "Chemical species in sulfur-ammonia solutions: influence of amide addition." *Inorganic Chemistry* 27.17 (1988): 3032-3038.
- [20] Dubois, P., J. P. Lelieur, and G. Lepoutre. "Identification and characterization of lithium polysulfides in solution in liquid ammonia." *Inorganic Chemistry* 27.1 (1988): 73-80.
- [21] Dubois, P., J. P. Lelieur, and G. Lepoutre. "On photochemical observations in solutions of sulfur in liquid ammonia." *Inorganic Chemistry* 28.12 (1989): 2489-2491.
- [22] Sciamanna, Steven F., and Scott Lynn. "Sulfur solubility in pure and mixed organic solvents." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 27.3 (1988): 485-491.
- [23] Stuedel, Ralf, et al. "Optical Absorption Spectra of the Homocyclic Sulfur Molecules S_n (n = 6, 7, 8, 9, 10, 12, 15, 20) in Solution [1]." *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 92.2 (1988): 118-122.
- [24] Pinon, V., and J. P. Lelieur. "Absorption bands of the S₃⁻ and S₆²⁻ polysulfide ions in liquid-ammonia solutions." *Inorganic Chemistry* 30.10 (1991): 2260-2264.
- [25] Kim, B.-S., et al. "In situ spectro-electrochemical studies on the oxidation mechanism of brass." *Corrosion Science* 37.4 (1995): 557-570.
- [26] Gaillard, F., and E. Levillain. "Visible time-resolved spectroelectrochemistry: application to study of the reduction of sulfur (S₈) in dimethylformamide." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 398.1 (1995): 77-87.
- [27] Tobishima, Shin-ichi, Hideo Yamamoto, and Minoru Matsuda. "Study on the reduction species of sulfur by alkali metals in nonaqueous solvents." *Electrochimica Acta* 42.6 (1997): 1019-1029.
- [28] Levillain, E., et al. "On the understanding of the reduction of sulfur (S₈) in dimethylformamide (DMF)." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 420.1 (1997): 167-177.
- [29] Lehié, P., J.-P. Lelieur, and E. Levillain. "Comments on the mechanism of the electrochemical reduction of sulphur in dimethylformamide." *Electrochemistry communications* 4.5 (2002): 406-411.
- [30] Han, Dono-Hun, et al. "Time-resolved in situ spectroelectrochemical study on reduction of sulfur in N,N'-dimethylformamide." *Journal of The Electrochemical Society* 151.9 (2004): E283-E290.
- [31] Manan, Ninie SA, et al. "Electrochemistry of sulfur and polysulfides in ionic liquids." *The Journal of Physical Chemistry B* 115.47 (2011): 13873-13879.
- [32] Barchasz, Celine, et al. "Lithium/sulfur cell discharge mechanism: an original approach for intermediate species identification." *Analytical Chemistry* 84.9 (2012): 3973-3980.
- [33] Patel, Manu UM, et al. "Li-S Battery Analyzed by UV/Vis in Operando Mode." *ChemSusChem* 6.7 (2013): 1177-1181.
- [34] Canas, Natalia A., et al. "Experimental and Theoretical Analysis of Products and Reaction Intermediates of Lithium-Sulfur Batteries." *The Journal of Physical Chemistry C* 118.23 (2014): 12106-12114.
- [35] Kawase, Avako, et al. "Electrochemical reactions of lithium-sulfur batteries: an analytical study using the organic conversion technique." *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.20 (2014): 9344-9350.

Experimental assignments

Assignments were carry out from the following reasoning: It is known that S^{2-} and S_8 absorb light in the 240-285 nm bands.[1] Sharps UV-Vis absorption peaks are observed to evolve during the operation of the battery. These peaks are due to polysulfides. Also, polysulfides absorb at longer wavelength "as the number of conjugated sulfur atoms in the functional group increases". [2] This last statement was confirmed by the HPLC-MS analysis showing that S_x^{2-} ($x \leq 5$) absorbs at wavelength shorter than 480 nm (cf. **Fig. S4** and **S5**), while S_x^{2-} ($x \geq 6$) absorbs at wavelength longer than 480 nm (cf. **Fig. S4**, **S5**, **S6**). Some of these assignments are similar to those presented by Barschaz et al. [3], but differs in the sense that only one absorption band is assigned per species.

Lastly, several small intensity bands exist at wavelength longer than 480 nm. However, because of their small intensity, they have not been studied in this paper. Further investigations are underway to identify the absorption bands at wavelength longer than 480 nm.

References

[1] Cañas, Natalia A., et al. "Experimental and Theoretical Analysis of Products and Reaction Intermediates of Lithium–Sulfur Batteries." *The Journal of Physical Chemistry C* 118.23 (2014): 12106-12114.

[2] Baer, John E., and Marvin Carmack. "The ultraviolet absorption spectra of aliphatic sulfides and polysulfides." *Journal of the American Chemical Society* 71.4 (1949): 1215-1218.

[3] Barchasz, Céline, et al. "Lithium/sulfur cell discharge mechanism: an original approach for intermediate species identification." *Analytical chemistry* 84.9 (2012): 3973-3980.

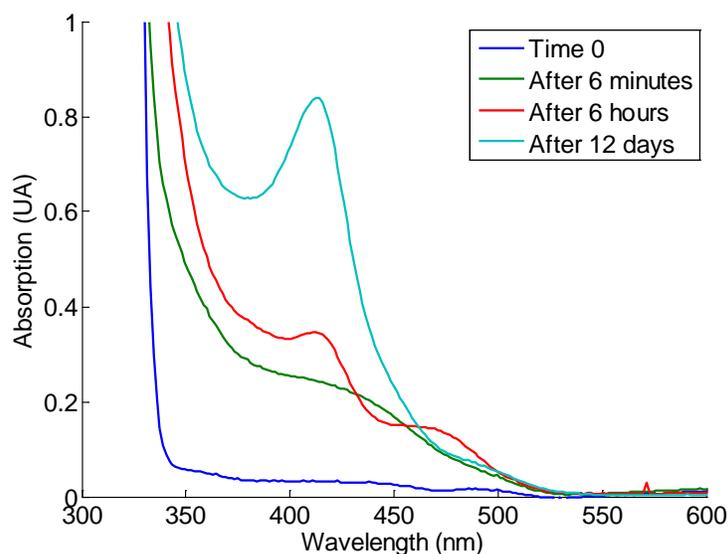


Figure S3 Kinetics of the formation of polysulfides solutions as prepared using Gladysz' protocol, showing the evolution of the bands over time. A band at 480 nm is seen without the presence of a band in the 385 nm absorption band. This supports the one species-one band theory.

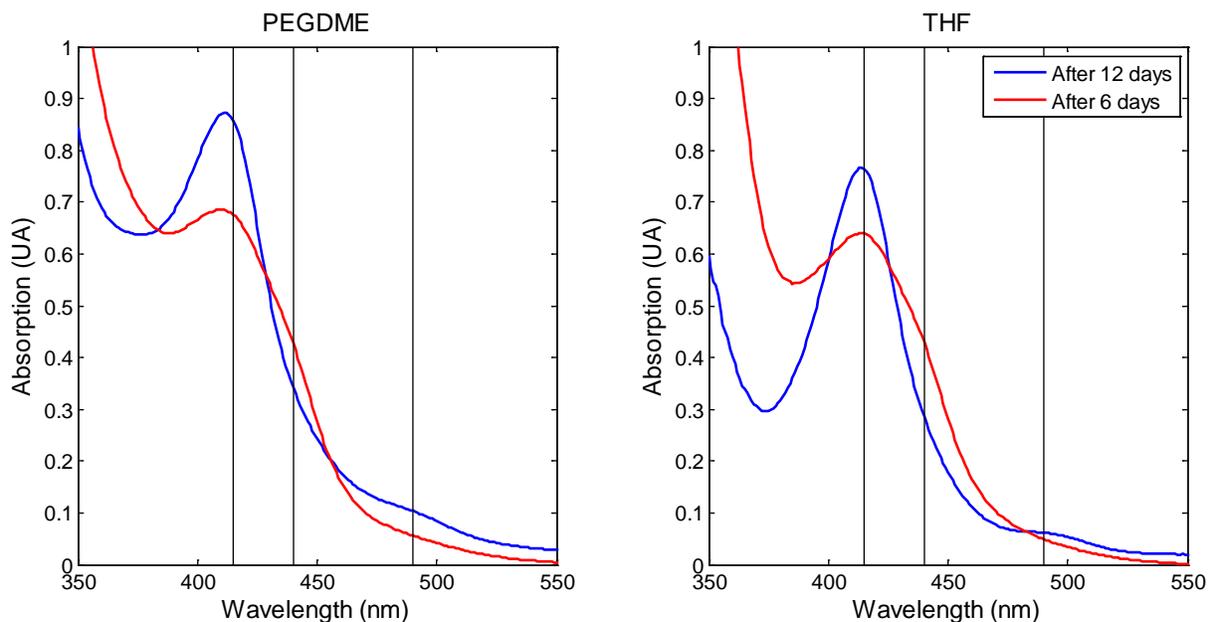


Figure S4 The two solutions were prepared using Gladysz' protocol. After 6 days, 420 and 440 nm absorption bands are seen, while after 12 days, the 420 and 480 nm absorption bands are seen. The same result is obtained in PEGDME and THF.

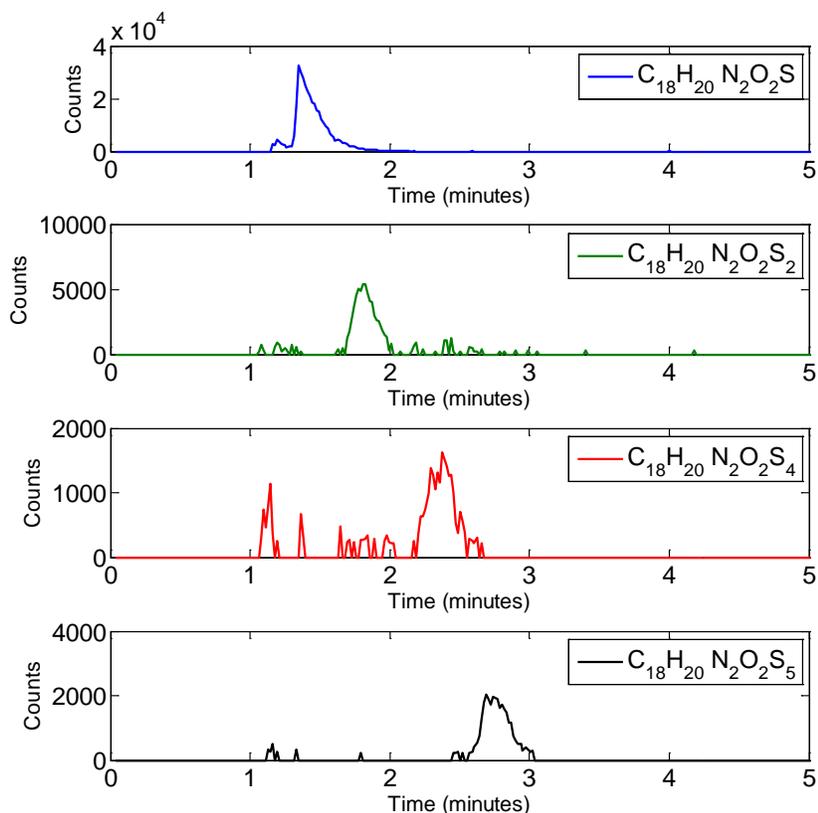


Figure S5 HPLC-MS chromatogram of the solution showing spectra of S_x^{2-} ($x = 1-2,4-5$) species after 6 days.

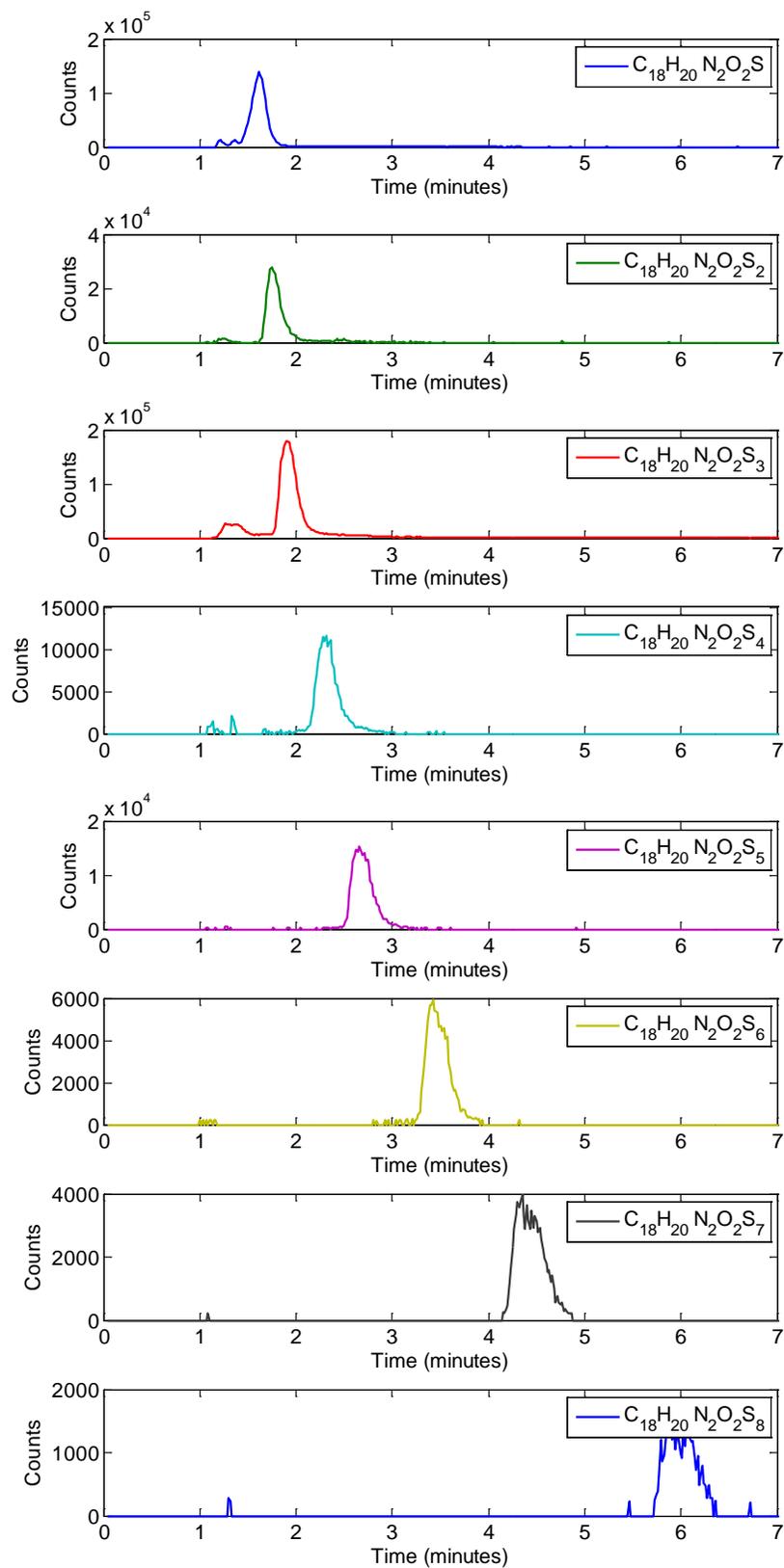


Figure S6 HPLC-MS chromatogram of the spectra of S_x^{2-} ($x = 1-8$) species after 12 days.

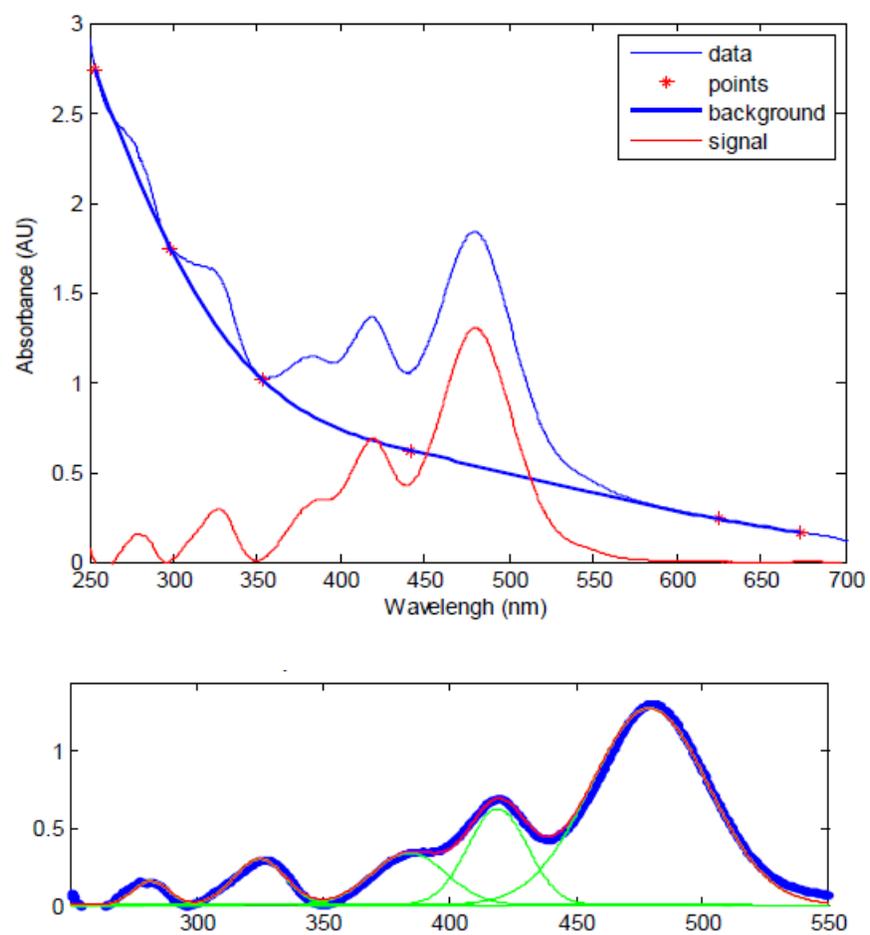


Figure S7 Example of background subtraction and deconvolution of UV-Vis absorption spectrum.