

LES BATTERIES LITHIUM-SOUFRE

- 1- D'après, le principe d'exclusion de Pauli, la règle de Klechkowski et celle de Hund, la configuration électronique du soufre à l'état fondamental est

$$S(Z = 16) : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 \quad (1)$$

Le soufre peut accepter deux électrons pour en avoir la configuration électronique du Gaz noble qui le suit (Ar). Soit l'anion obtenu



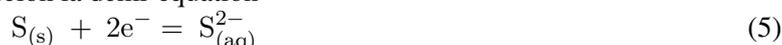
- 2- La maille élémentaire contient 16 unités S_k dont la masse molaire est $M(S_k) = kM(S)$. La masse volumique est donnée par

$$\rho = \frac{16M(S_k)}{N_A V} = \frac{16kM(S)}{N_A V} \quad \text{avec } V = abc \quad (3)$$

il vient donc

$$k = \frac{\rho N_A abc}{16M(S)} \quad \text{A.N } k = 7,7 \simeq 8 \quad (4)$$

- 3- À la cathode, il y a réduction du soufre selon la demi-équation



À l'anode, il y a oxydation du lithium selon la demi-équation



La réaction de décharge correspondante est



La tension standard de la batterie est reliée à l'enthalpie libre de réaction par

$$\mathcal{E}^\circ = -\frac{\Delta_r G^\circ}{2\mathcal{F}} \quad (8)$$

Par ailleurs, on a

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ \quad (9)$$

$\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ s'obtiennent en appliquant la loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(Li_2S_{(s)}) - 2\Delta_f H^\circ(Li_{(s)}) - \Delta_f H^\circ(S_{(s)}) \quad \text{A.N } \Delta_r H^\circ = -441 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (10)$$

et

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(Li_2S_{(s)}) - 2S_m^\circ(Li_{(s)}) - S_m^\circ(S_{(s)}) \quad \text{A.N } \Delta_r S^\circ = -27,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (11)$$

il vient donc

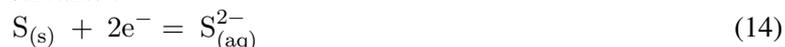
$$\Delta_r G^\circ = 432,86 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (12)$$

ensuite

$$\mathcal{E}^\circ = 2,24 \text{ V} \quad (13)$$

Cette valeur est inférieure à la valeur de la tension nominale des batteries Li-ion.

4- Considérons la réaction électrochimique suivante :



La quantité dq de charge échangée lorsque l'avancement de la réaction varie de $d\xi$ est

$$dq = 2\mathcal{F}d\xi \quad (15)$$

La capacité de la batterie s'obtient ainsi

$$Q = 2\mathcal{F}\xi_f = 2\mathcal{F}n_0(\text{S}) \quad (16)$$

Avec $n_0(\text{S})$ est la quantité de matière de soufre initiale. La capacité spécifique s'obtient pour une gramme de soufre $m = 1 \text{ g}$

$$C = \frac{Q}{m} = \frac{2\mathcal{F}}{M(\text{S})} \quad \text{A.N} \quad C = 6031,25 \text{ C.g}^{-1} \quad (17)$$

En tenant compte du fait que $1 \text{ Ah} = 3600 \text{ C}$, il vient donc

$$C = 1,67 \text{ Ah.g}^{-1} = 1670 \text{ mAh.g}^{-1} \quad (18)$$

La capacité spécifique ici est très importante, elle est à peu près 5 fois celle des matériaux typiques de batteries Li-ion.

5- La réaction de décharge est



- L'état totalement chargé correspondant à la présence du lithium et du soufre en proportions stœchiométriques. Pour une mole de soufre, le volume initial

$$V_i = 2V(\text{Li}) + V(\text{S}) = 2 \frac{M(\text{Li})}{\rho(\text{Li})} + \frac{M(\text{S})}{\rho(\text{S})} \quad (20)$$

A.N

$$V_i = 2 \times \frac{7}{0,53} + \frac{32}{2,1} = 41,65 \text{ cm}^3 \quad (21)$$

- L'état totalement déchargé correspond à la formation de Li_2S , le volume final pour une mole de soufre toujours est

$$V_f = \frac{M(\text{Li}_2\text{S})}{\rho(\text{Li}_2\text{S})} \quad (22)$$

A.N

$$V_f = \frac{2 \times 7 + 32}{1,7} = 27,05 \text{ cm}^3 \quad (23)$$

La variation relative du volume total des phases solides entre les deux états est

$$\frac{V_i - V_f}{V_i} = 35\% \quad (24)$$

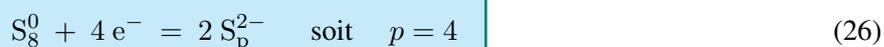
Ces variations de volume à chaque cycle de charge, entraînent des contraintes mécaniques qui dilatent fortement les cathodes des batteries Li-Soufre. Ces dernières deviennent fragiles et voient leurs performances décliner rapidement.

- 6- D'après la courbe donnée, le nombre d'électrons échangés par atome de soufre est $n = 1,5$, soit

$$C_{\text{récu}} = \frac{1,5\mathcal{F}}{M(\text{S})} = \frac{1,5}{2} \frac{2\mathcal{F}}{M(\text{S})} = \frac{3}{4} C_{\text{théo}} \quad (25)$$

On récupère donc 3/4 de la capacité spécifique théorique.

- 7- La courbe indique que dans le plateau 1, chaque atome de soufre échange 0,5 électrons, soit 4 électrons par chaque espèce S_8^0 , il en résulte donc la formation de deux entités de S_p^{2-} par conservation de charge, soit par conservation d'atomes de soufre $p = 4$. La réaction correspondante au



- plateau 1 est :



- plateau 2 est :



- 8- Pour doser les espèces du soufre en solution, on procède par la méthode spectrophotométrique basée sur la loi de Beer-Lambert donnant la relation entre l'absorbance A_λ et la concentration c de l'espèce chimique en solution

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \ell c \quad (29)$$

Avec

- ℓ la longueur de la solution traversée par le faisceau ;
- ε_λ le coefficient d'extinction molaire

On commence tout d'abord par tracer la courbe d'étalonnage en travaillant avec λ_{max} pour chaque espèce en mesurant l'absorbance pour des solutions de concentrations connues. Ensuite, on mesure l'absorbance de la solution en question et on la reporte sur la courbe d'étalonnage.

On remarque que les longueurs d'onde fournies sont proches, ce qui implique une éventualité de chevauchement des spectres d'absorption, puisque la loi de Beer-Lambert est additive.

- 9- Le nombre d'électrons de valence $n_v(\text{S}) = 6$. On en déduit, le nombre d'électrons de valence de l'espèce S_4^{2-}

$$N_e = 4 \times 6 + 2 = 26$$

et le nombre de doublet

$$N_D = \frac{N_e}{2} = 13$$

L'énoncé mentionne que la structure est linéaire, on obtient comme schéma de Lewis



10- La longueur d'onde utilisée est $\lambda_{\max} = 425 \text{ nm}$, l'espèce étudiée est S^{4-} . La courbe fournie est parfaitement en accord avec le modèle simplifié proposé. En effet

- De 10% à 37% correspond à la formation de S^{4-} par la réaction qui se déroule au niveau du plateau (1);
- la partie décroissante (37% à 100%), correspond à sa disparation

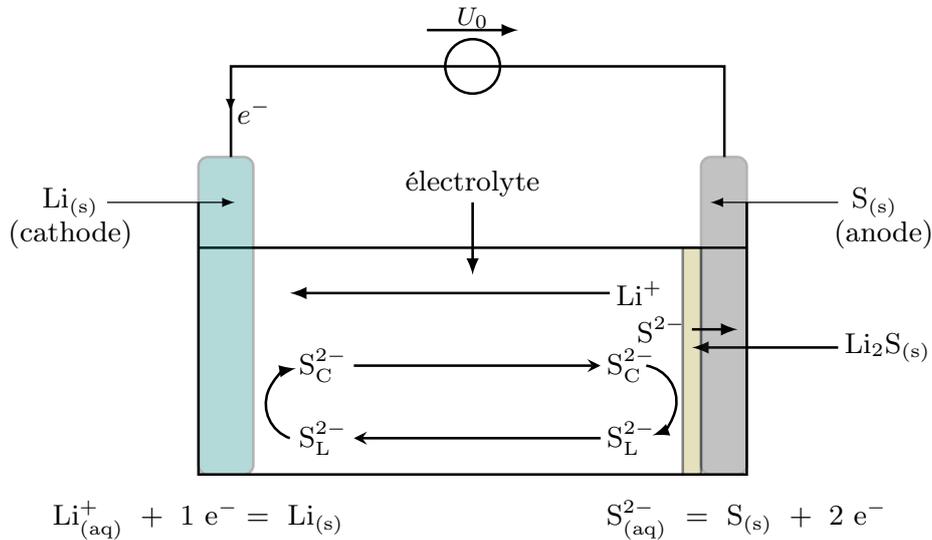


FIGURE 1

11- La génération des polysulfures et leur migration est l'un des problèmes dont elle souffre la technologie lithium-soufre. Bien que ces polysulfures sont issus d'une chaîne de réactions électrochimiques (consommation d'électrons), il réagissent avec la surface du lithium. Cette dernière est ainsi **passivée**, les atomes de lithium ne sont plus disponibles pour le stockage de l'énergie. Ainsi, la pile vieillit et perd sa grande capacité de stockage.

12- • Pendant la charge, il y a génération de l'espèce S_8^0 selon l'équation



la vitesse v_1 est donnée par

$$v_1 = \frac{1}{V} \frac{dq}{dt} \tag{30}$$

Puisque $dq = 4F d\xi = 4N_A e d\xi$, il vient

$$v_1 = \frac{1}{V} \frac{1}{4N_A e} \frac{dq}{dt} = \frac{1}{V} \frac{I}{4N_A e} \tag{31}$$

Ainsi, pour chaque atome de soufre, il y a échange de 0,5 électron, soit

$$q_1 = 0,5e \tag{32}$$

il vient finalement

$$v_1 = \frac{I}{8N_A V q_1} \tag{33}$$

• Au niveau de la cathode ($Li_{(s)}$), il se produit la réaction du premier ordre entre les polysulfures longs et l'électrode de lithium selon



La vitesse v_2 est donnée par

$$v_2 = k_s[S_L^{2-}] = k_s[S_8^0] \quad (34)$$

Les deux réactions (1) et (2) sont simultanées, il vient, puisque on peut confondre les concentrations de S_8^0 et S_L^{2-}

$$\frac{d[S_8^0]}{dt} = v_1 - v_2 = \frac{aI}{q_1} - k_s[S_8^0] \quad \text{avec} \quad a = \frac{1}{8N_A V} \quad (35)$$

Le rapport I/q_1 est homogène à une masse par un temps, la constante a est homogène à une concentration par unité de masse, elle se mesure ainsi en $\text{mol.L}^{-1}.\text{g}^{-1}$.

13- Reprenons l'équation différentielle démontrée à la question précédente

$$\frac{d[S_8^0]}{dt} + k_s[S_8^0] = \frac{aI}{q_1} \quad (36)$$

La solution de cette équation s'écrit

$$[S_8^0](t) = A \exp(-k_s t) + \frac{aI}{q_1 k_s} \quad (37)$$

Comme, on a $[S_8^0]_{t=0} = 0$, il vient

$$A = -\frac{aI}{q_1 k_s} \quad (38)$$

soit

$$[S_8^0](t) = \frac{aI}{q_1 k_s} \left[1 - \exp(-k_s t) \right] \quad (39)$$

soit en faisant apparaître, $f = \frac{k_s q_1 [S_8^0]_T}{aI}$

$$[S_8^0](t) = \frac{[S_8^0]_T}{f} \left[1 - \exp(-k_s t) \right] \quad (40)$$

Remarquons que dans le cas $f < 1$, la limite mathématique de la concentration $[S_8^0](t)$ est supérieure à $[S_8^0]_T$, ce qui est impossible physiquement. L'expression ci-dessus reste valable tant que $t < \tau_\ell$, avec τ_ℓ est un temps limite tel que

$$[S_8^0](\tau_\ell) = [S_8^0]_T$$

, soit

$$1 - \exp(-k_s \tau_\ell) = f \quad \implies \quad \tau_\ell = -\frac{\ln(1-f)}{k_s} \quad (41)$$

Nous avons donc

$$[S_8^0](t) = \begin{cases} \frac{[S_8^0]_T}{f} \left[1 - \exp(-k_s t) \right] & \text{si } t < \tau_\ell \\ [S_8^0]_T & \text{sinon} \end{cases} \quad (42)$$

14- Si $f > 1$, nous avons

$$[S_8^0](\infty) = \frac{[S_8^0]_T}{f} < [S_8^0]_T \quad (43)$$

Ce qui signifie que la charge ne peut jamais être complète.

15- Remarquons tout d'abord qu'en comparant, r_1 aux valeurs indiquées sur le schéma de l'énoncé, nous avons

$$r_1 = d_{PS} = 210 \text{ pm} \quad (44)$$

Voyons maintenant ce que vaut r_2 . La structure locale est décrite par un tétraèdre régulier d'arête a avec l'atome du phosphore au centre et les atomes de soufre sur les sommets

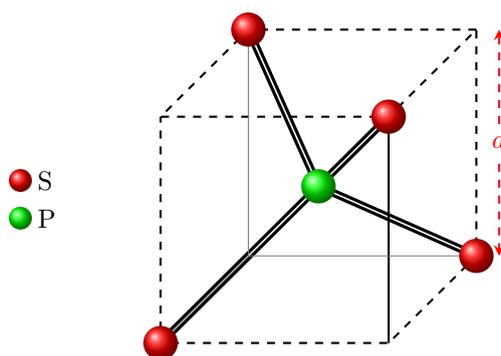


FIGURE 2

À partir de la figure ci-dessus, nous avons, les distances

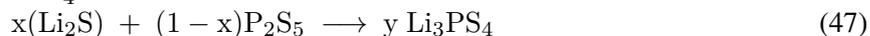
$$d_{PS} = \frac{\sqrt{3}}{2} a \quad \text{et} \quad d_{SS} = \sqrt{2} a \quad (45)$$

il vient

$$d_{SS} = 2\sqrt{\frac{2}{3}} d_{PS} \quad \text{A.N} \quad d_{SS} = 2 \times \frac{10 \times 4}{7 \times 7} = 342 \text{ pm} = r_2 \quad (46)$$

16- • Unités tétraédriques PS_4^{3-} :

À partir du co-broyage de Li_2S et P_2S_5 , nous obtenons des électrolytes solides de formule générale $(Li_2S)_x(P_2S_5)_{1-x}$ dont provient PS_4^{3-} selon



il vient

$$\begin{cases} \text{conservation de Li : } 2x = 3y \\ \text{conservation de P : } 2 - 2x = y \end{cases} \implies x = \frac{3}{4} = 0,75 \quad (48)$$

• Paire du tétraèdre (ions $P_2S_7^{4-}$) :

S'obtient de l'équation suivante



il vient

$$\begin{cases} \text{conservation de Li : } 2x = 4y \\ \text{conservation de P : } 2 - 2x = 2y \end{cases} \implies x = \frac{2}{3} = 0,66 \quad (50)$$

- Chaîne infinie correspondante à lion (PS_3^-), ce qui s'obtient



il vient

$$\begin{cases} \text{conservation de Li : } 2x = y \\ \text{conservation de P : } 2 - 2x = y \end{cases} \implies x = \frac{1}{2} = 0,5 \quad (52)$$

- 17- Les courbes fournies sont affines, nous avons donc la loi

$$\ln(\sigma T) = \frac{a}{T} + b \quad (53)$$

ce qui donne

$$\sigma T = A \exp\left(\frac{a}{T}\right) \quad (54)$$

Par analogie avec la loi d'Arrhenius ($k = A \exp(-\frac{E_a}{RT})$), nous avons

$$E_a = -Ra \quad (55)$$

- 18- Pour la composition $x = 0,75$, la droite considérée est la plus haute de la figure. La pente est donnée par

$$a = \frac{\ln(\sigma T_2) - \ln(\sigma T_1)}{T_2^{-1} - T_1^{-1}} = \frac{-2,25 - (-0,75)}{(3,3 - 3,0) \times 10^{-3}} \simeq -5000 \quad (56)$$

on trouve pour l'énergie d'activation

$$E_a = 5000 \times 8,31 \simeq 41 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (57)$$

Cette énergie est de même ordre de grandeur que celle mesurée pour des liquides ioniques.

- 19- • pour $x = 0,5$: cette composition correspond à l'espèce suivante



on a donc un seul ion Li^+ pour une chaîne, soit une seule charge (mauvais conducteur)

- pour $x = 0,66$: cette composition correspond à l'espèce suivante



ce qui correspond à 4 ions Li^+ par paires de tétraèdres, soit donc 2 ions Li^+ par tétraèdre, on a donc 2 charge

- Pour $x = 0,75$: cette composition correspond à l'espèce Li_3PS_4 , nous avons donc trois ions Li^+ par tétraèdre, on a au total 3 charge par tétraèdre

En tenant compte de ces résultats, on remarque que la composition optimale pour la conductivité est $x = 0,75$.

- 20- Dans le cas d'une composition $x = 0,75$, l'électrolyte envisagé est Li_3PS_4 . En contact avec l'électrode de lithium, il se produit la réaction



Calculons l'enthalpie standard de réaction correspondante

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{Li}_3\text{P}) + 4\Delta_f H^\circ(\text{Li}_2\text{S}) - 8\Delta_f H^\circ(\text{Li}) - \Delta_f H^\circ(\text{Li}_3\text{PS}_4) \quad \text{A.N} \quad \Delta_r H^\circ = -1308 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad (61)$$

La réaction est exothermique. L'énoncé ne fournit pas les entropies standard, mais en tenant compte qu'on a des phases solides (faibles entropies) et que la réaction est très exothermique ($|\Delta_r H^\circ|$ élevée), on peut déduire que $\Delta_r G^\circ$ est négative, ce qui implique l'évolution de la réaction précédente dans le sens direct ; le sens de formation de sulfure et de phosphure de lithium. D'où l'instabilité de l'interface entre l'électrolyte et l'électrode de lithium.