

Le soufre, un matériau non-critique au service des batteries de demain

Sébastien LIATARD

Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, DEHT



Le soufre...

^{16}S non-métal $T_f = 115\text{ °C}$



Elément abondant sur Terre
 ⇒ S : 0.035 %m dans la croûte Terrestre
 ⇒ Co : 0.0025 %m, Ni : 0.0084% m, Fe 5.63 %m



Utilisé depuis l'antiquité mais découvert comme élément chimique en 1777 par Antoine Lavoisier



Stock de soufre issu de l'exploitation du gaz dans l'Alberta

Stable sous sa forme élémentaire



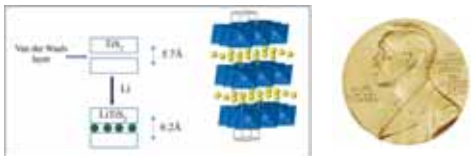
Principalement extrait du raffinage du pétrole ou du gaz
 ⇒ Soufre élémentaire, thiols, thio-ethers (sulfures), disulfures, thiophènes

!! Nomenclature
 Le soufre ne souffre pas d'un dédoublement de consonne

France Soufre → Sulfur
 Royaume-Uni Sulfure → Sulfide

Le soufre en électrochimie

Le TiS_2 et la découverte de l'insertion du lithium



M. Stanley Whittingham - Nobel Lecture in Chemistry 1919: The Origins of the Lithium Battery

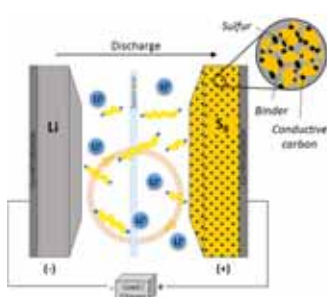
Sodium-soufre haute température

300 – 350 °C



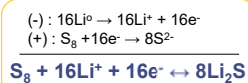
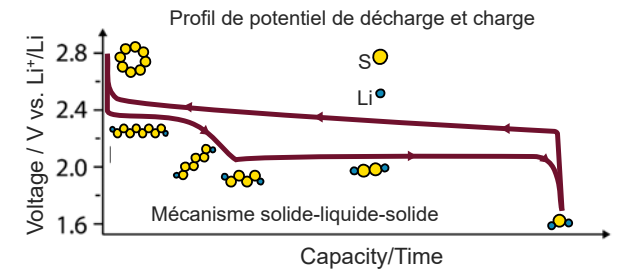
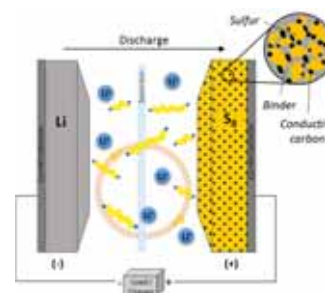
Compensation des creux de production des ENR 5 GWh installés dans le monde

Accumulateurs Lithium-Soufre



- Fonctionnement température ambiante
- Statut R&D proche de l'industrialisation
- Des annonces mais pas de produit commercial à ce jour

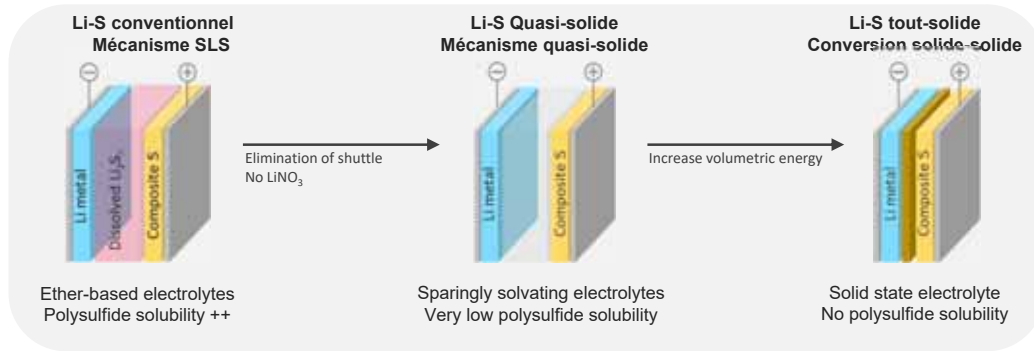
Les accumulateurs lithium-soufre



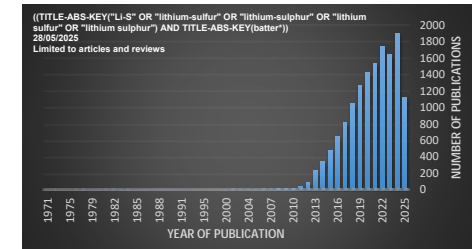
Capacités spécifiques :
 Soufre : 1672 mAh/g_S (LCO 274 mAh/g, LFP 175 mAh/g)
 Lithium : 3580 mAh/g_{Li}

> 500 Wh/kg_{cellule}
 500 – 700 Wh/L

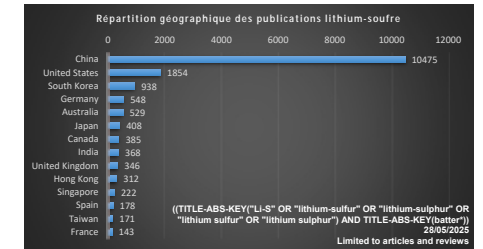
Différentes technologies Li-S



Le lithium-soufre dans la littérature scientifique

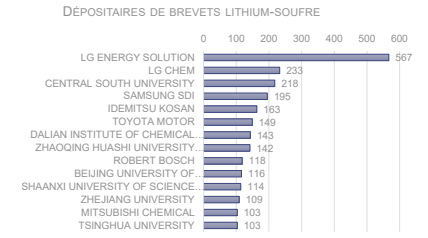
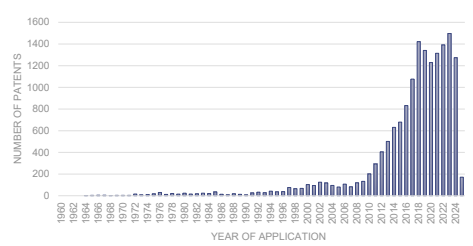


- ▶ Premières publications 1970
- ▶ Intérêt croissant à partir de 2010
- ▶ Presque 2000 papiers par an aujourd'hui



- ▶ Egémonie chinoise
- ▶ Peu de publications françaises (cf. Allemagne ou UK)

Les brevets lithium-soufre



- ▶ Premiers brevets années 1960
- ▶ 100 brevets/an dès les années 1990
- ▶ Accélération années 2010
- ▶ LG est de loin le premier dépositaire
- ▶ CEA premier dépositaire français

The infographic highlights the benefits and features of Lithium-Sulfur Batteries, including high energy density, long cycle life, and low self-discharge. It also mentions the commercialization goal for 2027.

- ▶ Post LinkedIn de LG Energy Solution (06/2025)
- ▶ Les applications « volantes » sont mises en avant
- ▶ Commercialisation annoncée en 2027



Les start-ups du Li-S

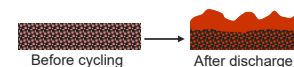


| Company | Investment Type | Investment Amount |
|-------------------|------------------------------|---|
| Lytan (USA) | Equity + Capex | \$1.4 B+ (>\$200 M equity + >\$1 B factory) |
| Li-S Energy (AUS) | Market Cap (public) | ~\$100 M |
| Zeta Energy (USA) | Equity + Grant | ~\$39 M |
| Theion (Germany) | Equity | €15 M |
| Gelion (UK/AUS) | Equity, Grants, Acquisitions | £4 M raised + £4.25 M IP acquisition + £0.17 M grant + £0.1 M internal ≈ \$10.5 M |
| Molyon (UK) | Seed Equity | £4 M |

Pourquoi le Li-S n'est-il pas encore commercialisé?

Obstacles à l'électrode positive :

- S₈ et Li₂S sont **isolants électriques** → ajout de conducteur électronique (Carbone)
- **Variations volumiques**
 - ↳ du fait de la dissolution des polysulfures
 - ↳ S₈ → Li₂S → 75 % expansion de volume
- **Utilisation limitée de la matière active** (mAh g⁻¹) surtout à haute capacité surfacique (mAh cm⁻²)



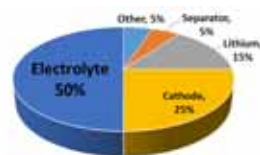
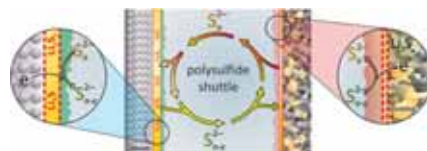
Obstacles à l'électrode négative :

- **Dépôt/Dissolution inhomogène du lithium** en charge/décharge
 - ↳ Lithium « mousse » ou dendrites
 - ↳ Perte irréversible de lithium au cours du cyclage => excès de lithium
- **Réactivité du lithium** avec l'électrolyte et les polysulfures dissous
 - ↳ Perte irréversible de lithium, électrolyte et matière active

Pourquoi le Li-S n'est-il pas encore commercialisé?

Obstacles liés à l'électrolyte:

- **Dissolution du soufre et des polysulfures de lithium**
 - ⇒ Auto-décharge
 - ⇒ Perte irréversible de matière active
 - ⇒ Réaction avec Li
 - ⇒ Effet de navette redox en charge
- **Présence de LiNO₃** pour empêcher l'effet de navette redox
 - ⇒ Consommation du LiNO₃ au cours du cyclage
 - ⇒ Production de gaz à T > 45°C
- **Ethers à faible point d'ébullition**
 - ⇒ Point flash < 0 °C → Safety
- **Quantité d'électrolyte critique pour la densité d'énergie**



Comment atteindre la haute densité d'énergie

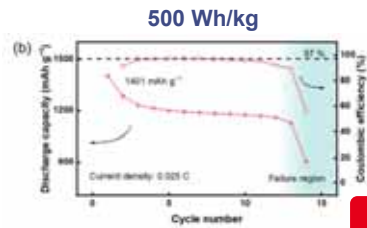
Les paramètres critiques pour atteindre les hautes énergies :

- La capacité surfacique des électrodes (mAh/cm²)
- Le taux de soufre dans la positive
- L'excès de lithium
- Le volume d'électrolyte
- Les performances (utilisation efficace du soufre)

| | Cell characteristics | |
|---|----------------------------------|------------------|
| | Liquid electrolyte Li-S | Solid-state Li-S |
| S % in cathode | >70% | >30% |
| Cathode loading (mA h cm ⁻²) | >3 | >2 |
| Li excess | <50% | 50% |
| Electrolyte/S ratio (ml g ⁻¹) | <4 for 300+ W h kg ⁻¹ | N/a |
| Solid electrolyte thickness (µm) | <3 for 400+ W h kg ⁻¹ | <50 |
| Evaluating cell performance | | |
| Specific capacity (mA h/g(sulfur)) | >1100 | >1300 |
| S utilisation | >66% | >78% |

Robinson, J. B., et al. 2021 roadmap on lithium sulfur batteries. JPhys Energy, 3(3) 2021.

Comment atteindre la haute densité d'énergie

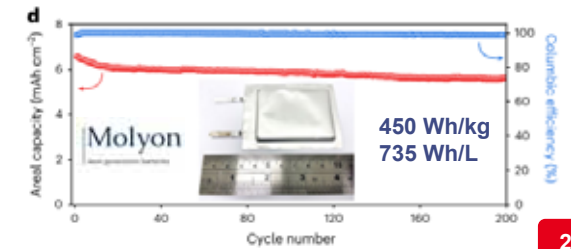
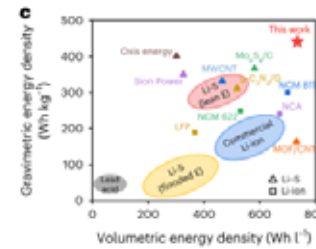


| Design parameter | Value |
|------------------|---|
| Capacity | 6 Ah |
| Electrode area | 4.0 × 7.0 cm ² |
| Sulfur loading | 7.9 mg _S cm ⁻² |
| E/S ratio | 2.8 μL _{electrolyte} mg _S ⁻¹ |
| N/P ratio | 1.3 |

Chen et al, Sufficient cathode infiltration for stable 500 Wh kg⁻¹ level lithium-sulfur batteries, Journal of Energy Chemistry 109 (2025) 129–137

2025

Comment atteindre la haute densité d'énergie



Li, Z et al, Lithiated metallic molybdenum disulfide nanosheets for high-performance lithium-sulfur batteries. Nature Energy 2023, 8(1)

2023

► Les cellules Li-S commencent à fournir des performances très intéressantes

CEA-Liten at a glance

MISSION Developing cutting-edge technologies for carbon neutrality by 2050 empowering industries and catalyzing value and job creation across France and Europe

Strategic research areas

Photovoltaics

High performance PV
Customized PV

Batteries

High performance, durability, safety
Low environmental impact

Hydrogen, e-fuel & e-molecules

H₂ Production, Distribution, Conversion
Catalytic reactors and systems

Systems, grids & energy efficiency

Energy systems and grid
Thermal engineering
Power electronics

Materials & Circular economy

3R: Reuse, Reduce, Recycle

| | | | |
|------------------------------|---------------|------------------------------|--------------------------|
| 1000 Employees | 160 M€ Budget | + 200 Industrial partners | 200 Publications/year |
| 200 PhD students et post-doc | 12 Platforms | + 250 Institutional projects | ~ 2 000 Patent portfolio |

CEA-Liten's Battery Platform

3000 m²
Lab and Office Space

Of which **1000 m²**
Dry rooms

> 1000
Test channels from nW to kW

Materials synthesis from g to kg scale

Assembly line for battery cells in stacked, cylindrical and prismatic formats

Assembly and monitoring equipment for battery packs

> 1000 channels for electrical tests under normal and abusive conditions

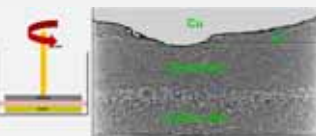
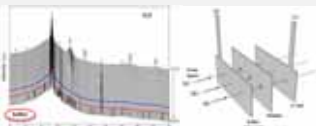
-50°C DP Dry room for handling highly moisture sensitive compounds

Recherches Li-S au CEA

Mechanistic understanding

Combining advanced in-situ and Operando techniques to push the comprehension of Li-S mechanism forward.

PhD Theses Céline Barchasz, Sylwia Walus, Guillaume Tonin



Barchasz, C. et al. 2018, *Electrochimica Acta*, 292, 974
Barchasz, C. et al. 2012, *Analytical Chemistry*, 84, 9, 3973
Tonin, G. et al. 2017, *Scientific Reports*, 7, 1
Walus, S., et al 2019 *Chemical Communications*, 49, 72, 7899

S. Liatard - Défis de la chimie - 19/06/2025

Prototyping

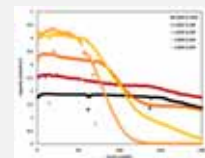
Prove the possibility of scale-up and commercialisation of Li-S cells

Internal project : Céline Barchasz



Catholyte approach with 3D current collector

Introduction of the active material directly via the electrolyte



Li₂S cathodes

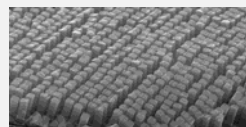
Starting from the lithiated state of the cathode material enables the use of a Li-free anode.

PhD thesis Alice Robba



Robba, A. PhD thesis (2016), Lithium-ion/Sulfur batteries development and understanding of the working mechanism

Post Doc Sébastien Liatard



Liatard, S. et al. 2016, *Electrochimica Acta*, 187, 670.
Liatard, S. et al. 2015, *Chemical Communications*, 51, 36, 7749.

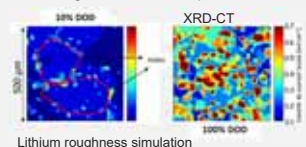
17

Recherche Li-S au CEA

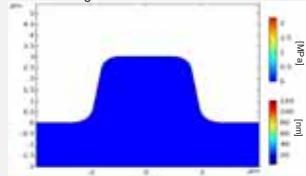
Lithium anode behaviour

PhD Thesis Alex Cipolla

Modelling of the lithium deposition



Lithium roughness simulation



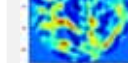
Castro, L., et al. 2020, *Solid State Ionics*, 354
Cipolla, A. et al. 2022, *Journal of Power Sources*, 545.

S. Liatard - Défis de la chimie - 19/06/2025

Sulfide-based solid-state Li-S

PhD Thesis Marine SOLER

XRD-CT of Li-LPSCI interface



ToF-SIMS map of Li-LPSCI interface



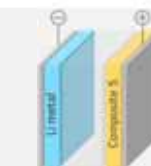
Focus on Li-sulfide electrolyte interface

- Cycling behaviour and pressure conditions
- Advanced characterisation of the interface through EIS, XRD-CT, XPS and ToF-SIMS
- Li-S solid state full cells

Quasi-solid state Li-S

PhD Thesis Marius Jenny

- Explore ways to enhance Li-S sustainability and cyclability
- Use of sparingly solvating electrolytes for polysulfides
- Recycle tires to make sulfur cathodes
- Understand quasi-solid mechanisms
- Reach high performance in pouch cell format



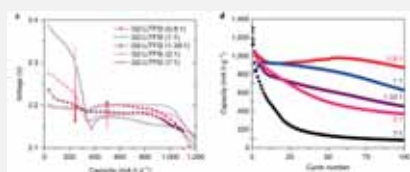
18

Deux voies privilégiées actuellement

Quasi-solid state Li-S

The very low polysulfide solubility avoids issues inherent to conventional Li-S

- Avoids Self discharge
- Avoids the use of LiNO₃ additive to prevent polysulfide shuttle (gas evolution)
 - Increase storage and operation temperature range
- Prevent lithium corrosion from polysulfides

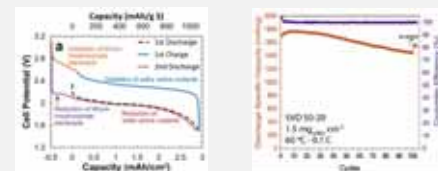


Pang, Q. et al. (2018), *Nature Energy*, 3(9), 783–791. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0214-0>
Schmidt, F. et al. (2022), *JPhys Energy*, 4(1), 0–12. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/ac4ea3>

All-solid-state Li-S

A fully solid state configuration can bring further advantages to Li-S :

- Increase volumetric energy density
- Good sulfur compatibility with sulfide electrolytes
- Potential for advantageous cycling conditions for lithium
- Storage and operation temperature range
 - Potential for faster charge



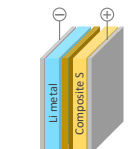
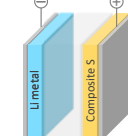
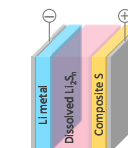
Yuan, H. et al. (2020), *Batteries and Supercaps*, 3(7), 596–603. <https://doi.org/10.1002/batt.202000051>
Bonnick, P. et al. (2019), *Journal of Materials Chemistry A*, 7(42), 24173–24179. <https://doi.org/10.1039/c9ta09371a>
Alzahrani, A. et al. (2021), *ACS Energy Letters*, 6(2), 413–418. <https://doi.org/10.1021/acsenenerglett.0c01956>

19

Conclusions

- Le soufre est abondant, peu onéreux et non-toxique
- Il permet aux cellules Li-S d'atteindre une très haute énergie spécifique
- Le CEA participe activement au développement et à la compréhension de la technologie
- Des performances réelles prometteuses ont été démontrées dans la littérature scientifique
- Les publications, brevets et investissements dans les start-ups sur le sujet sont en forte croissance ces 10 dernières années

Est-ce qu'un produit commercial va apparaître dans les prochaines années?



S. Liatard - Défis de la chimie - 19/06/2025

20

ESRF Photography - Daniel MOREL



Merci pour
votre attention

