



HAL
open science

**Synthèses et caractérisations de matériaux céramiques,
vitreux et vitrocéramiques à base de soufre, utilisables
comme électrolytes dans les Batteries “ Tout-Solide ”
Thèse de Doctorat Spécialité Sciences des Matériaux**
Sylvain Boulineau

► **To cite this version:**

Sylvain Boulineau. Synthèses et caractérisations de matériaux céramiques, vitreux et vitrocéramiques à base de soufre, utilisables comme électrolytes dans les Batteries “ Tout-Solide ” Thèse de Doctorat Spécialité Sciences des Matériaux. Matériaux. Université de Picardie Jules Verne, 2013. Français. NNT: . tel-01356443

HAL Id: tel-01356443

<https://theses.hal.science/tel-01356443>

Submitted on 25 Aug 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de Doctorat

Spécialité Sciences des Matériaux

présentée à

L'Université de Picardie Jules Verne

par

Sylvain BOULINEAU

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

*Synthèses et caractérisations de matériaux céramiques,
vitreux et vitrocéramiques à base de soufre, utilisables
comme électrolytes dans les Batteries « Tout-Solide »*

Soutenue le 25 Octobre 2013, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M. P. BARBOUX, Professeur (LCMCP, Paris)	Rapporteur
M. P. KNAUTH, Professeur (MADIREL, Marseille)	Rapporteur
M. P. VINATIER, Maître de conférences (ICMCB, Bordeaux)	Examineur
M. C. MASQUELIER, Professeur (LRCS, Amiens)	Examineur
M. J-M. TARASCON, Professeur (LRCS, Amiens)	Directeur de thèse
Mme V. VIALLET, Maître de conférences (LRCS, Amiens)	Directeur de thèse

Kalosmi lokaksaya krt pravrdho - I am become Death, the shatterer of worlds

Robert Oppenheimer – Los Alamos

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I Etat de l'art sur les conducteurs solides Li- et Na-ion et leur utilisation en tant qu'électrolyte pour la technologie Batteries « Tout-Solide ».....	11
1. Introduction.....	13
2. Les mécanismes de conduction ionique dans les solides inorganiques.....	15
2.1. Le cas des solides cristallisés.....	15
2.1.1. <i>Le modèle des défauts ponctuels dans les cristaux.....</i>	<i>15</i>
2.1.2. <i>Les mécanismes de transport des atomes.....</i>	<i>17</i>
2.1.3. <i>Elaboration d'un conducteur ionique cristallisé.....</i>	<i>18</i>
2.2. Le cas particulier des conducteurs solides vitreux.....	19
2.2.1. <i>Les paramètres d'élaboration d'un verre.....</i>	<i>19</i>
2.2.2. <i>Les mécanismes de conductivité dans les verres.....</i>	<i>20</i>
2.3. Bilan.....	21
3. Les conducteurs solides lithium- et sodium-ion.....	22
3.1. Les Grenats.....	22
3.2. La structure NASICON $A_xMM'(XO_4)_3$	23
3.2.1. <i>Les NASICON sodium.....</i>	<i>23</i>
3.2.2. <i>Les NASICON lithium.....</i>	<i>24</i>
3.2.3. <i>Vers une application en Batterie.....</i>	<i>24</i>
3.3. Les composés LISICON et Thio-LISICON.....	25
3.3.1. <i>Les LISICON.....</i>	<i>25</i>
3.3.2. <i>Les Thio-LISICON.....</i>	<i>26</i>
3.4. Les verres et vitrocéramiques conducteurs ioniques.....	30
3.4.1. <i>Les influences.....</i>	<i>30</i>
3.4.2. <i>L'avènement des groupes japonais.....</i>	<i>32</i>
3.4.3. <i>Les conducteurs sodium-ion.....</i>	<i>36</i>
3.5. Les Argyrodites : une nouvelle famille d'électrolytes lithium.....	37
3.6. Autres systèmes.....	40
3.6.1. <i>Les hydrures complexes.....</i>	<i>40</i>
3.6.2. <i>L'oxynitride de phosphore et de lithium ou LiPON.....</i>	<i>41</i>

4. La technologie Batterie « Tout-Solide »	42
4.1. Les batteries type « Couches Minces » et les Microbatteries	42
4.2. Les Batteries « Tout-Solide » Monolithiques Vitrocéramiques	44
4.2.1. Les premières Batteries « Tout-Solide »	44
4.2.2. La deuxième génération de Batteries « Tout-Solide »	45
4.2.3. Vers des batteries de hautes performances	50
4.3. Les Batteries « Tout-Solide » Monolithiques Céramiques	53
4.3.1. <i>Electrolytes oxydes et phosphates</i>	53
4.3.2. <i>Electrolyte LiBH₄</i>	56
4.3.3. <i>Electrolytes Argyrodites lithium</i>	57
4.4. Les Batteries Li-S « Tout-Solide »	59
5. Conclusion.....	63

Chapitre II Caractérisations physico- et électrochimique des électrolytes solides Li₆PS₅X (X= Cl, Br ou I)..... 65

1. Introduction	67
2. Synthèses et Caractérisations des phases Li₆PS₅X (X= Cl, Br ou I).....	69
2.1. Paramètres de synthèse	69
2.2. Caractérisations des phases obtenues par broyage mécanique	69
2.2.1. <i>Caractérisation structurale</i>	69
2.2.2. <i>Evaluation des propriétés de conduction</i>	71
2.2.3. <i>Mesure de la stabilité électrochimique</i>	75
2.3. Etude des composés traités thermiquement	77
2.3.1. <i>Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)</i>	77
2.3.2. <i>Influence des paramètres de recuit</i>	77
2.3.3. <i>Conductivité ionique</i>	79
2.3.4. <i>Bilan</i>	81
3. Optimisation de la synthèse de la phase Li₆PS₅Cl.....	82
3.1. Evolution de la structure de l'électrolyte au cours du broyage.....	82
3.1.1. <i>Diffraction des rayons X</i>	82
3.1.2. <i>Microscopie Electronique à Balayage</i>	84
3.1.3. <i>Etude des composés par Résonance Magnétique Nucléaire</i>	85
3.1.4. <i>Bilan</i>	89
3.2. Impact du temps de broyage sur les propriétés de conduction	90

3.3.	Caractérisation électrochimique de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ broyé 10h	92
3.3.1.	<i>Etude par voltammétrie cyclique de la stabilité électrochimique</i>	93
3.3.2.	<i>Etude par cyclage galvanostatique de la stabilité électrochimique</i>	95
3.3.3.	<i>Réactivité vis-à-vis du lithium</i>	99

4.	Conclusions	104
-----------	--------------------------	------------

Chapitre III Etude du $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ comme électrolyte dans les Batteries « Tout-Solide »

107

1.	Introduction	109
-----------	---------------------------	------------

2.	Description des Batteries « Tout-Solide »	111
-----------	--	------------

2.1.	Conditions de mise en œuvre des Batteries « Tout-Solide »	111
------	---	-----

2.2.	Description des constituants de l'électrode composite	113
------	---	-----

2.2.1.	<i>Caractérisation du matériau d'électrode positive LiCoO_2</i>	113
--------	---	-----

2.2.2.	<i>Caractérisation du matériau d'électrode négative $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$</i>	114
--------	--	-----

2.2.3.	<i>Caractérisation de l'additif conducteur VGCF</i>	115
--------	---	-----

3.	$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ comme électrolyte solide	116
-----------	--	------------

3.1.	Etudes des demi-cellules Arg-Cl/LCO et Arg-Cl/LTO	116
------	---	-----

3.1.1.	<i>Etude de la composition</i>	116
--------	--------------------------------------	-----

3.1.2.	<i>Courbe de puissance de la cellule LCO/Arg-Cl/In</i>	118
--------	--	-----

3.1.3.	<i>Rétention de capacité des deux demi-cellules retenues</i>	119
--------	--	-----

3.2.	Mesure d'Impédance sur les batteries en cours de cyclage	120
------	--	-----

3.3.	Assemblage d'une Batterie « Tout-Solide » complète LCO/Arg-Cl/LTO	122
------	---	-----

3.4.	Bilan	123
------	-------------	-----

4.	Optimisation des électrodes composites	124
-----------	---	------------

4.1.	Percolation électronique de l'électrode	124
------	---	-----

4.1.1.	<i>Contribution de LiCoO_2</i>	125
--------	--	-----

4.1.2.	<i>Etude des électrodes LCO/Arg-Cl sans additif conducteur</i>	126
--------	--	-----

4.1.3.	<i>Seuil de percolation du VGCF</i>	128
--------	---	-----

4.2.	Etude des composites LCO/Arg-Cl/VGCF	129
------	--	-----

4.2.1.	<i>Caractérisation des composites LCO/Arg-Cl/VGCF</i>	129
--------	---	-----

4.2.2.	<i>Enrobage de LiCoO_2 par Li_2SiO_3 amorphe</i>	135
--------	---	-----

4.2.3.	<i>Influence de l'enrobage sur les performances électrochimiques</i>	138
--------	--	-----

4.3.	Etudes des composites LTO/Arg-Cl/VGCF	144
4.4.	Etude d'une batterie complète LiCoO ₂ /Arg-Cl/Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ optimisée.....	145
4.5.	Bilan.....	146
5.	Vers des Batteries à haute densité d'énergie	148
5.1.	Augmentation de la masse d'électrode	148
5.2.	Assemblage d'une batterie complète LCO/LTO à haute température.....	149
5.2.1.	<i>Etude de la stabilité des matériaux d'électrode en température</i>	<i>149</i>
5.2.2.	<i>Cyclage à haute température.....</i>	<i>151</i>
5.2.3.	<i>Tests de Puissance</i>	<i>153</i>
6.	Conclusions	155
Chapitre IV Etudes diverses : matériaux d'électrodes, synthèse flash d'électrolyte et conducteur sodium-ion..... 157		
1.	Introduction	159
2.	Etude de divers matériaux d'électrode pour Batteries « Tout-solide ».....	160
2.1.	Matériaux d'électrode conventionnels.....	160
2.1.1.	<i>LiMn₂O₄.....</i>	<i>160</i>
2.1.2.	<i>LiFePO₄.....</i>	<i>161</i>
2.1.3.	<i>LiCoPO₄.....</i>	<i>162</i>
2.2.	Le Naphtalène comme matériau d'électrode négative organique.....	162
2.2.1.	<i>Description du matériau.....</i>	<i>162</i>
2.2.2.	<i>Cyclage galvanostatique.....</i>	<i>163</i>
2.3.	Le système Li-S	164
2.3.1.	<i>Préparation des électrodes.....</i>	<i>164</i>
2.3.2.	<i>Cyclage galvanostatique.....</i>	<i>164</i>
2.3.3.	<i>Bilan.....</i>	<i>167</i>
3.	Synthèse Flash d'un électrolyte solide.....	168
3.1.	Caractérisation des précurseurs après broyage mécanique	168
3.1.1.	<i>Paramètres de broyage.....</i>	<i>168</i>
3.1.2.	<i>Caractérisation structurale</i>	<i>168</i>
3.1.3.	<i>Conductivité ionique.....</i>	<i>170</i>

3.2.	Caractérisation des électrolytes après traitement par frittage flash	171
3.2.1.	<i>Conductivité ionique</i>	171
3.2.2.	<i>Diffraction des rayons X</i>	172
3.2.3.	<i>Stabilité vis-à-vis du lithium</i>	173
3.3.	Intégration dans une Batterie « Tout-Solide » LCO/LSPS 3.....	174
3.4.	Bilan.....	175
4.	Etude du conducteur sodium-ion Na_3PS_4	176
4.1.	Synthèse et caractérisations de Na_3PS_4 synthétisé par broyage mécanique	176
4.1.1.	<i>Synthèse et Caractérisation structurale</i>	176
4.1.2.	<i>Caractérisation des propriétés de conduction et de stabilité électrochimique</i> 177	
4.2.	Impact d'un traitement thermique sur les propriétés de Na_3PS_4	179
4.3.	Tests en Batterie « Tout-Solide ».....	180
4.3.1.	<i>Présentation du matériau d'électrode $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$</i>	180
4.3.2.	<i>Cyclage galvanostatique</i>	181
4.4.	Bilan.....	182
5.	Conclusions	183
	Conclusion générale	185
	ANNEXES	191
	Annexe 1 : La mécanosynthèse	193
	Annexe 2 : La Spectroscopie d'Impédance Electronique (SIE).....	196
	Annexe 3 : Techniques de caractérisation utilisées.....	200
	Annexe 4 : Mise en forme par Spark Plasma Sintering	205
	Annexe 5 : Etude calculatoire sur les Batteries « Tout-Solide ».....	207
	Références Bibliographiques	211

Introduction générale

Depuis la découverte de la première source d'énergie, le feu, et pendant plus de 12000 ans, la consommation énergétique mondiale a respecté un équilibre en ne servant qu'à la survie et aux besoins alimentaires, mais la révolution industrielle de 1850 a complètement bouleversé cet équilibre. Depuis cette époque, le monde fait face à une augmentation constante des besoins en énergie qui croissent sous l'effet d'un développement exponentiel des nouvelles technologies, de l'augmentation du niveau de vie et de la croissance simultanée de la population mondiale (**Figure 1**).

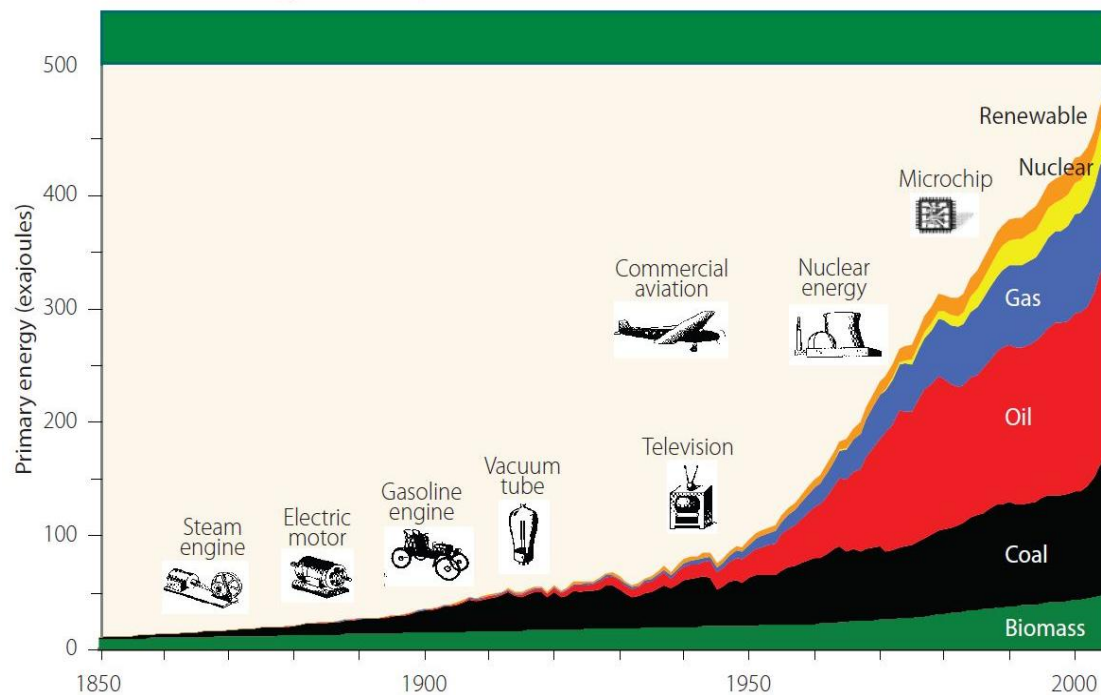


Figure 1. Augmentation de la consommation énergétique mondiale entre 1850 et 2000 [1]

Pour répondre à cette demande énergétique toujours plus importante, la production énergétique mondiale repose principalement sur des ressources fossiles telles que le charbon ou le pétrole, même si de nouvelles sources d'énergie peinent à s'imposer. Ainsi, en 2010, 81 % de l'énergie consommée provenait des énergies fossiles et seulement 1 % provenait d'énergies alternatives telles que la géothermique, le solaire ou l'éolien. Bien qu'extrêmement faibles, ces résultats sont encourageants si l'on considère qu'en 1973, les énergies renouvelables ne couvraient que 0,1 % de la consommation énergétique mondiale. Des études prédictives montrent également que ces sources d'énergie pourraient représenter entre 15,3 et 23,4 % d'ici 2035 en fonction des politiques environnementales mises en place (source : rapport 2012 de l'International Energy Agency)

Le remplacement de ces ressources fossiles constitue le défi majeur du XXI^{ème} siècle. Il est maintenant avéré que la consommation de ces ressources a rattrapé leur production et que leur épuisement n'est qu'une question de décennies. Néanmoins, il apparaît que de nouvelles sources de pétrole sont possibles, mais à des coûts bien supérieurs à ceux d'aujourd'hui. Si l'on ne veut pas qu'un plein d'essence devienne un luxe, il est impératif de se tourner vers les énergies renouvelables. De plus, même si les ressources en énergie fossile n'étaient pas un problème, rappelons que les dégradations de l'environnement que l'on connaît sont principalement dues à l'émission de gaz émis par la combustion de ces produits.

Le principal inconvénient des énergies renouvelables est qu'elles sont alternatives. En effet, à la différence d'une centrale nucléaire, la production de ces énergies fluctue au cours de la journée et en fonction de la météo (*i.e.* pour le solaire et l'éolien notamment) et ne peuvent alimenter un réseau électrique à la demande. De ce fait, il a été nécessaire de développer de nouveaux systèmes capables de stocker de manière réversible l'énergie produite par ces ressources alternatives. Pour assurer ce rôle, les accumulateurs électrochimiques apparaissent comme le système de stockage idéal. Ces derniers permettent un stockage réversible de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique et présentent le grand avantage d'être adaptables en dimension. Aujourd'hui, ces accumulateurs ont submergé notre quotidien au travers des ordinateurs et téléphones portables, de nos appareils photo, et même jusque dans nos voitures, qu'elles soient hybrides ou électriques.

Comme on peut le voir sur la **Figure 2**, les accumulateurs à ions lithium sont les plus performants des accumulateurs électrochimiques, que ce soit du point de vue de la densité d'énergie volumique que massique, malgré un prix de vente supérieur à ces deux concurrents nickel-cadmium et nickel métal-hydrure.

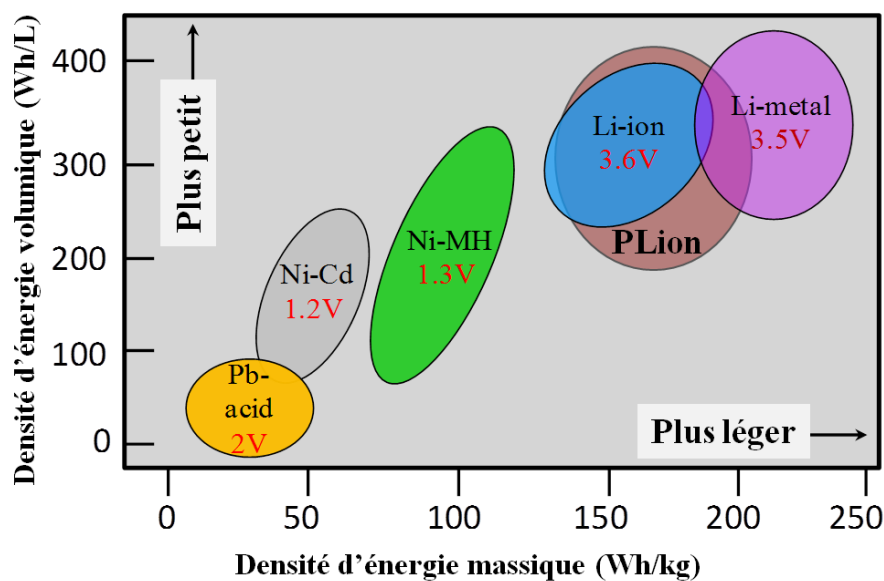


Figure 2. Comparaison des densités d'énergie massiques et volumiques des principaux accumulateurs électrochimiques [2]

Le fonctionnement de ces accumulateurs repose sur une chimie d'intercalation mise en évidence dans les années 70 et qui fut amélioré au cours des années avec l'utilisation d'oxydes lamellaires de métaux de transition proposés par Goodenough [3].

Le lithium métallique présente des propriétés électrochimiques incomparables, 3860 mAh/g à 0 V, mais son utilisation comme électrode négative a montré que celui-ci induit la formation de dendrites au cours du cyclage provoquant des courts-circuits pouvant conduire à l'explosion de la cellule [4]. De ce fait, il a rapidement été remplacé par du carbone graphite et ces nouvelles batteries Li-ion (le lithium étant présent ici sous forme ionique et non métallique) ont vu leur performances se rapprocher très vite de celles des batteries lithium et ont été pour la première fois commercialisées en 1991 par Sony [5]. Ces accumulateurs LiCoO₂/graphite constituent encore aujourd'hui la grande majorité des accumulateurs Li-ion vendus sur le marché.

Le principe de fonctionnement de ces batteries est présenté **Figure 3**. Pendant la charge, l'oxyde (cathode) libère un ion lithium dans l'électrolyte qui va migrer et s'intercaler entre les feuillets de graphite (anode). Lors de la décharge, la désinsertion du lithium s'accompagne de la libération d'un électron dans le circuit externe qui va fournir l'électricité au dispositif rattaché à la batterie.

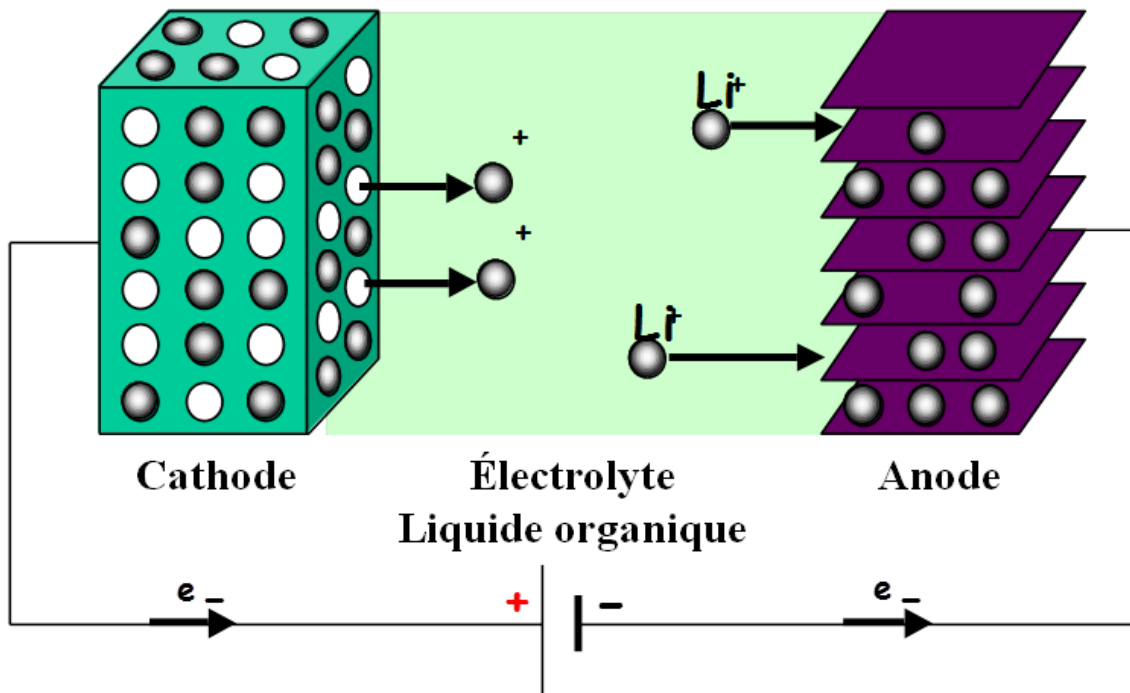


Figure 3. Principe de fonctionnement d'une batterie à ion lithium

Les demandes énergétiques étant de plus en plus importantes, elles requièrent donc des batteries Li-ion de plus en plus performantes, devant délivrer des densités d'énergie de plus en plus élevées. La densité d'énergie d'une batterie étant le produit de sa capacité intrinsèque et de son potentiel moyen, deux voies sont possibles pour permettre son augmentation.

- La première consiste à développer de nouveaux matériaux d'électrode présentant une grande capacité intrinsèque. Malheureusement, d'après une étude calculatoire menée par l'équipe de Ceder au M.I.T., il apparaît qu'une grande capacité tend à entraîner une instabilité des matériaux conduisant à leur dégradation [6].
- La deuxième voie serait d'augmenter la différence de potentiel existant entre les deux électrodes. Le graphite présentant à ce jour le potentiel le plus bas, le lithium métallique mis à part, il est donc nécessaire d'augmenter le potentiel redox de l'électrode positive. LiCoPO_4 présente par exemple un potentiel de 4,9 V pour une capacité 169 mAh/g, ce qui fait de ce matériau un excellent choix pour remplacer LiCoO_2 . Malheureusement, les électrolytes liquides organiques utilisés pour le transport du lithium au sein de la batterie présentent une instabilité à des potentiels supérieurs à 4,2-4,4 V. Leur utilisation au-delà de cette gamme de potentiel peut entraîner des risques d'explosion de la batterie et un dégagement de gaz toxiques (*i.e.* HF). De ce fait, il apparaît qu'à ce jour les batteries rocking-chair semblent avoir atteint un maximum de performances. Néanmoins, comme en témoigne l'étude calculatoire menée par l'équipe de Ceder au M.I.T et dont les résultats sont présentés **Figure 4**, de très

nombreux matériaux d'électrode permettraient d'atteindre des densités d'énergie extrêmement élevées. De nombreuses études sont menées pour remplacer cette technologie par la technologie Li-S ou Li-air qui présentent des performances bien supérieures à celle des batteries Li-ion actuelles [7].

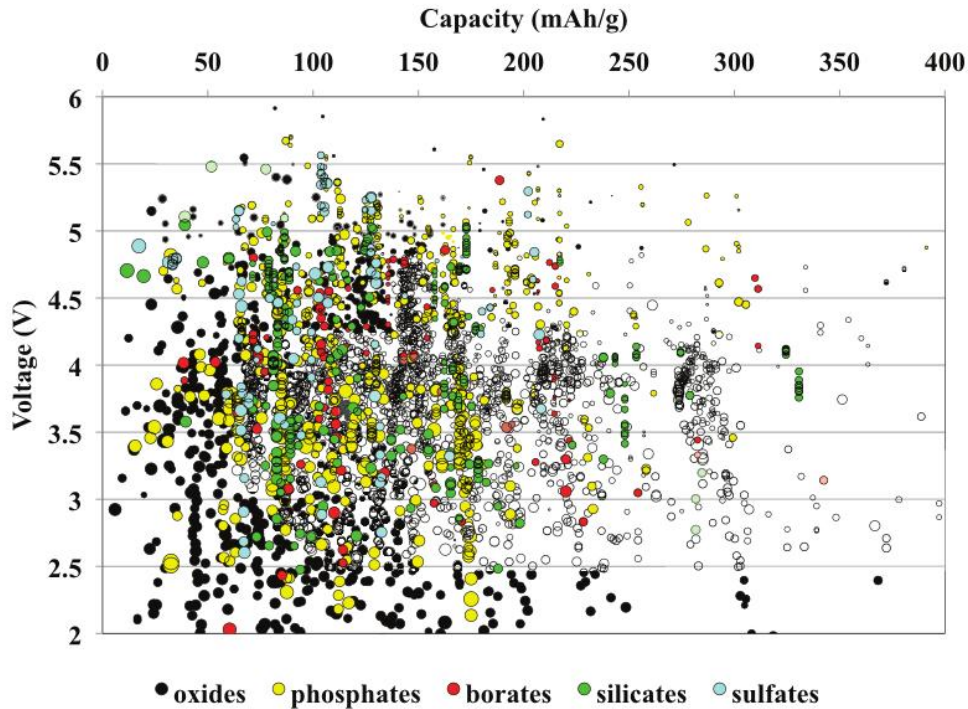


Figure 4. Vue d'ensemble des propriétés électrochimiques de matériaux d'électrodes positives passé, présent et futur. [6]

Une solution possible à l'augmentation de la densité d'énergie des batteries Li-ion serait donc de remplacer les électrolytes liquides organiques par des matériaux inorganiques, ininflammables et présentant une gamme de stabilité en potentiels bien supérieure.

L'utilisation d'un électrolyte solide dans un accumulateur électrochimique n'est pas une idée nouvelle et les premières études remontent au début du XX^{ème} siècle avec les travaux de Tubandt et Lorenz sur le conducteur à l'argent α -AgI [8]. De nombreuses autres recherches ont été menées sur les conducteurs au cuivre, mais la trop faible densité d'énergie de ces matériaux les rendent inintéressants pour une application commerciale.

C'est dans les années 60 que l'intérêt des électrolytes solides est relancé grâce à la découverte du conducteur sodium ion, l'alumine bêta [9]. La découverte de ce matériau a permis le développement des premières Batteries « Tout-Solide » à base de sodium fondu : les batteries Na-S et ZEBRA (pour Zero Emissions Batteries Research Activity). Ces batteries

présentent des densités d'énergie comprises entre 140 et 240 Wh/kg et utilisent des matériaux peu chers, très abondants et près de 90 % de la masse totale de la batterie est recyclable. De plus, l'utilisation d'un électrolyte solide permet une autodécharge nulle de la cellule du fait que celui-ci est un isolant électronique. Le principal problème de ces cellules est qu'elles doivent être utilisées entre 270 et 350°C, induisant un système de chauffage embarqué diminuant fortement la densité d'énergie de ces batteries. Ces températures de fonctionnement sont néanmoins nécessaires afin d'obtenir une conduction ionique suffisante de l'alumine-béta et de permettre l'utilisation de sodium et de soufre fondu. Néanmoins, plus de 200 installations de batteries Na-S ont été réalisées à travers la planète pour des applications stationnaires et plusieurs centaines de véhicules utilitaires, comme le Citroën Berlingo first, ont été équipés de batteries ZEBRA commercialisées par la société suisse MES-DEA [10].

La technologie « Tout-Solide » apparaît donc comme une alternative prometteuse aux batteries Li-ion conventionnelles, et comme on peut le voir sur la **Figure 5**, de gros efforts sont mis en œuvre, en particulier par le groupe Toyota, afin de développer des batteries « Tout-Solide » fonctionnant à température ambiante, motivés par le gain substantiel de volume et donc de densité d'énergie apportée par cette technologie.

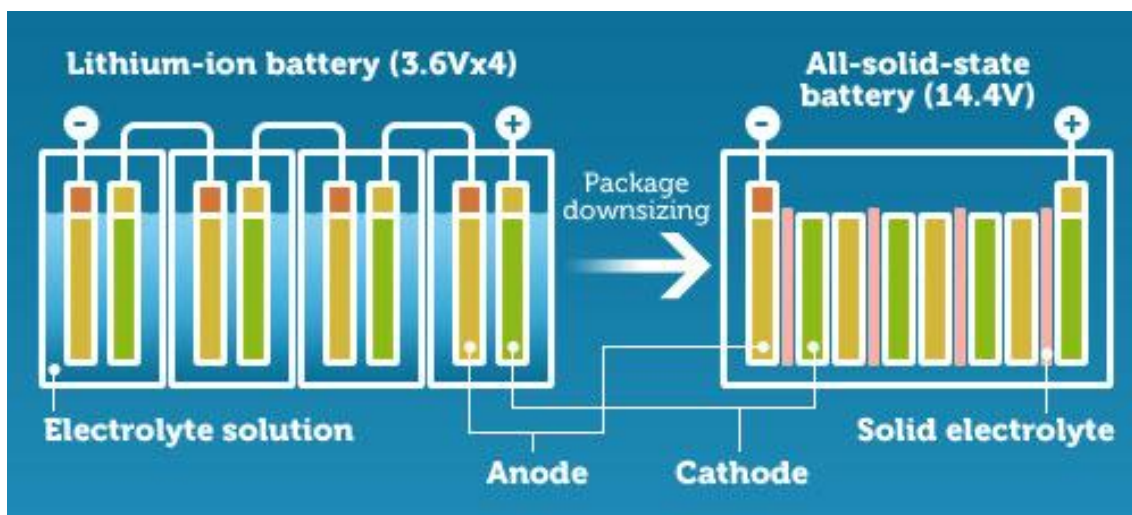


Figure 5. Représentation schématique du gain de volume apporté par la technologie « Tout-Solide » comparée à la technologie conventionnelle des électrolytes liquides. (Source : http://www.toyota-global.com/innovation/environmental_technology/next_generation_secondary_batteries.html visité le

27/08/13)

Dans ce contexte, notre travail a consisté en la préparation et la caractérisation d'électrolytes solides inorganiques à base de soufre et leur intégration dans des Batteries « Tout-Solide » Li-ion et Na-ion.

Notre exposé sera divisé en quatre parties :

- Le premier chapitre présente un état de l'art des électrolytes solides inorganiques conducteurs lithium et sodium. Seront développées leurs caractérisations structurales et électrochimiques ainsi que leurs principales applications comme électrolyte dans des Batteries « Tout-Solide ».
- Le deuxième chapitre traite de la synthèse et des caractérisations physico- et électrochimiques d'un électrolyte développé au laboratoire : $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, préparé par broyage planétaire. Seront ainsi présentés l'impact de la mécanosynthèse sur les propriétés de l'électrolyte et la préparation de composés conducteur lithium en des temps de synthèse extrêmement courts, rendue possible par cette technique.
- Dans le troisième chapitre nous verrons l'intégration de notre électrolyte dans des Batteries « Tout-Solide » utilisant LiCoO_2 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme matériau d'électrode positive et négative. Seront présentés les paramètres clés de l'optimisation des performances de ces batteries. Nous verrons également l'étude de la réactivité de LiCoO_2 avec l'électrolyte et l'impact sur les performances des batteries. Nous terminerons par l'étude de cyclage à haute température pour des applications de très haute puissance.
- Dans le dernier chapitre, nous traiterons trois sujets. Le premier portera sur l'utilisation de l'électrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ pour le cyclage électrochimique d'autres matériaux d'électrode positive que LiCoO_2 , à savoir LiMn_2O_4 , LiFePO_4 et LiCoPO_4 , ainsi que son intégration avec un matériau d'électrode organique. Le deuxième portera sur la synthèse flash d'un autre électrolyte solide à base de soufre et de silicium, $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$. Enfin, nous développerons dans un troisième sujet la caractérisation d'un électrolyte sodium ion, Na_3PS_4 , récemment rapporté dans la littérature et dont la préparation a été optimisée au laboratoire.

Chapitre I

Etat de l'art sur les conducteurs solides Li- et Na-ion et leur utilisation en tant qu'électrolyte pour la technologie Batteries « Tout-Solide »

1. Introduction	13
2. Les conducteurs solides lithium- et sodium-ion.....	15
2.1. Les Grenats	22
2.2. La structure NASICON $A_xM'M'(XO_4)_3$	23
2.2.1. <i>Les NASICON sodium</i>	23
2.2.2. <i>Les NASICON lithium</i>	24
2.2.3. <i>Vers une application en Batterie</i>	24
2.3. Les composés LISICON et Thio-LISICON.....	25
2.3.1. <i>Les LISICON</i>	25
2.3.2. <i>Les Thio-LISICON</i>	26
2.4. Les verres et vitrocéramiques conducteurs ioniques	30
2.4.1. <i>Les influences</i>	30
2.4.2. <i>L'avènement des groupes japonais</i>	32
2.4.3. <i>Les conducteurs sodium-ion</i>	36
2.5. Les Argyrodites : une nouvelle famille d'électrolytes lithium.	37
2.6. Autres systèmes	40
2.6.1. <i>Les hydrures complexes</i>	40
2.6.2. <i>L'oxynitride de phosphore et de lithium ou LiPON</i>	41
3. La technologie Batterie « Tout-Solide »	42
3.1. Les batteries type « Couches Mincees » et les Microbatteries	42
3.2. Les Batteries « Tout-Solide » Monolithiques Vitrocéramiques	44
3.2.1. <i>Les premières Batteries « Tout-Solide »</i>	44
3.2.2. <i>La deuxième génération de Batteries « Tout-Solide »</i>	45
3.2.3. <i>Vers des batteries de hautes performances</i>	50
3.3. Les Batteries « Tout-Solide » Monolithiques Céramiques	53
3.3.1. <i>Electrolytes oxydes et phosphates</i>	53
3.3.2. <i>Electrolytes Argyrodites lithium</i>	57
3.4. Les Batteries Li-S « Tout-Solide »	59
4. Conclusion.....	63

1. Introduction

Les matériaux conducteurs ioniques et leur application en tant qu'électrolyte dans les Batteries « Tout-Solide » ont été intensivement développés au cours des quarante dernières années. Des conducteurs Li- et Na-ion furent ainsi étudiés dans des champs de recherche très variés allant des céramiques aux polymères en passant par les verres et les vitrocéramiques.

Les électrolytes solides inorganiques, comparés aux électrolytes organiques, qu'ils soient liquides ou polymères, présentent l'intérêt d'être ininflammables et de ne pas souffrir d'un risque de fuite lors de leur utilisation en batterie [2]. De plus, un mécanisme de diffusion moins énergétique des ions lithium à l'interface électrode/électrolyte solide permettrait, en théorie, d'atteindre des régimes de cyclage plus élevés dans les Batteries « Tout-Solide » que dans les batteries conventionnelles utilisant un électrolyte liquide [11].

En effet, l'utilisation d'un sel de lithium dissout dans un solvant organique implique la désolvatation dudit solvant. Cette désolvatation, nécessaire au transfert de charge à l'interface électrolyte/électrode, demande un coût énergétique très important (~65 kJ/mol) qui va limiter la diffusion de l'ion Li^+ et son intercalation/désintercalation lors du cyclage (**Figure I.1**). Dans le cas d'un conducteur ionique solide inorganique, du fait de l'absence de mécanisme de désolvatation, le coût énergétique du transfert de charge sera équivalent, voire inférieur, à celui de la conduction du lithium (~40 kJ/mol) et permettra ainsi d'atteindre des régimes beaucoup plus rapides.

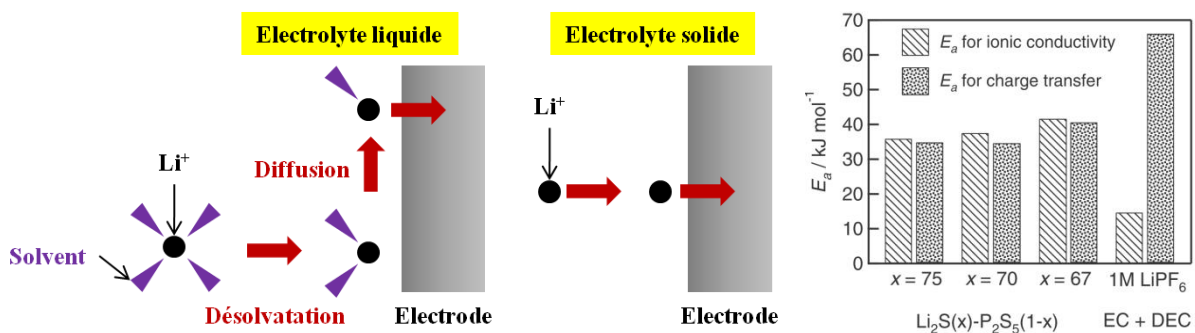


Figure I.1. Schéma des mécanismes de transfert de charge et de conductivité ionique à l'interface électrolyte/électrode, et les énergies d'activation associées. [12]

Néanmoins, ce phénomène n'est vrai que dans le cas où les contacts entre l'électrode et l'électrolyte sont optimaux, comme cela est le cas avec les électrolytes à base de soufre, grâce à leur grande déformabilité [13] et ce, même dans le cas d'une mise en forme par

pressage à froid. Dans le cas des électrolytes céramiques, plus durs et présentant une température de frittage élevée (nécessaire à la bonne conductivité) [14], de nouvelles techniques de mise en forme ont dû être développées telles que l'assemblage par *Spark Plasma Sintering* (SPS) ou *Hot pressing* (HP) ou le dépôt d'électrode par *Pulsed Laser Deposition* (PLD) pour permettre l'optimisation des interfaces et la préparation de batteries « Tout-Solide » efficaces [15, 16].

Au cours de ce chapitre nous commencerons par présenter les mécanismes de conduction dans les matériaux cristallisés et amorphes et verrons par la suite une revue non exhaustive de différents électrolytes, céramiques, vitreux et vitrocéramiques, puis de batteries « Tout-Solide » dans lesquelles certains ont été utilisés. La conductivité en fonction de la température d'électrolytes représentatifs est reportée **Figure I.2**. Le sujet de la thèse s'articulant autour des électrolytes vitreux et vitrocéramiques à base de soufre, un intérêt plus soutenu a été porté à ces systèmes. Durant ce chapitre nous présenterons également la nouvelle famille d'électrolytes solides sur laquelle nous avons travaillé : les Argyrodites.

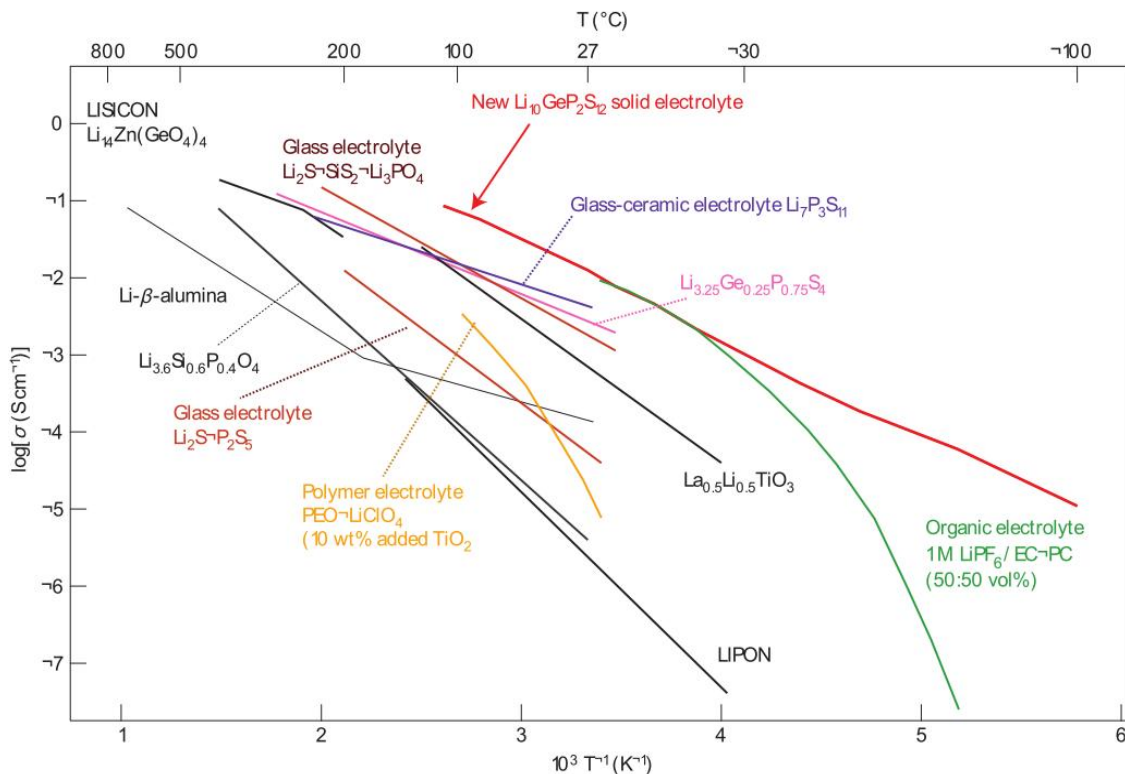


Figure I.2. Synthèse des conductivités ioniques des principaux électrolytes solides de la littérature.

D'après Kanno *et al.* [17]

2. Les mécanismes de conduction ionique dans les solides inorganiques

2.1. Le cas des solides cristallisés

2.1.1. Le modèle des défauts ponctuels dans les cristaux

Avant de commencer cette partie, il est bon de rappeler la nomenclature Kröger-Vink pour décrire les phases cristallisées à l'aide des « éléments de structure » [18]. Dans cette notation, les défauts ponctuels sont considérés comme des espèces dissoutes dans un solide idéal jouant le rôle du solvant.

Dans un composé binaire iono-covalent de type MX, où M est un métal et X un non métal, les éléments de structures sont au nombre de 6 (*i.e.* 3x2 comme décrit ci-dessous):

- M ou X présents sur leurs sites normaux : M_M, X_X
- M ou X absents de leurs sites normaux (lacunes) : V_M, V_X
- M ou X présents sur des sites normalement vides (interstitiels) : M_i, X_i

Dans cette notation, les charges négatives sont symbolisées par des apostrophes (X_i'), les charges positives par des points (V_X^\bullet) et les charges nulles par des croix (M_M^\times) bien que ces dernières soient rarement indiquées.

2.1.1.1. Désordre atomique intrinsèque

Dans un solide inorganique, suivant la structure cristalline, le rapport des rayons et les charges partielles de M et X, il existe trois désordres majoritaires induits par la permutation des défauts élémentaires indiqués ci-dessus, chacun caractérisé par une constante d'équilibre.

- **Le désordre de Frenkel cationique** (en 1 sur la **Figure I.3**) correspondant à la formation d'un cation interstitiel et d'une lacune de cation.



$$K_{FC} = [M_i^\bullet] \times [V_M'] \quad (2)$$

Où K_{FC} est la constante d'équilibre de Frenkel et les termes entre crochets correspondent à la concentration exprimée en fraction molaire.

- **Le désordre de Frenkel anionique** (en 2 sur la **Figure I.3**), aussi appelé « anti-Frenkel », correspondant à la formation d'un anion interstitiel et d'une lacune d'anion.



$$K_{FA} = [X_i'] \times [V_X^\bullet] \quad (4)$$

Bien évidemment, la formation d'un ion interstitiel est plus facile lorsque celui-ci présente un rayon petit et/ou que la structure est ouverte. De ce fait, les désordres de Frenkel cationique sont les plus généralement observés puisque les cations sont plus petits que les anions. On peut retrouver ces deux mécanismes dans les composés AgI et CuI (Frenkel cationique) et CeO₂ ou ZrO₂ (Frenkel anionique).

- **Le désordre de Schottky** (en 3 sur la Figure I.3), observé dans la plupart des solides cristallisés, et correspondant à la formation d'une paire de lacunes de cation et d'anion :



Où MX représente des ions qui ont été déplacés vers une « nouvelle » surface ou des sites aux interfaces.

$$K_S = [V_M'] \times [V_X^\bullet] \quad (6)$$

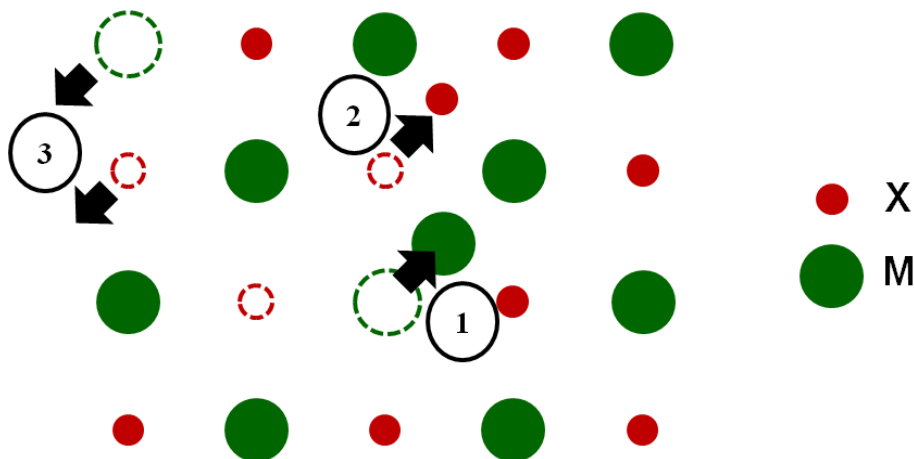
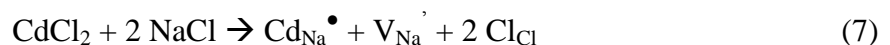


Figure I.3. Schéma des désordres de Frenkel cationique (1), Frenkel anionique (2) et de Schottky (3) dans un solide inorganique cristallisé.

2.1.1.2. Désordre atomique extrinsèque

Il est possible d'augmenter la concentration d'éléments de structure en dissolvant un composé étranger dans un cristal pur. Dans le cas où les porteurs ioniques sont très mobiles, on parle ainsi de dopage ionique.

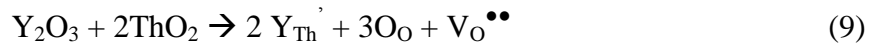
Par exemple, la dissolution de CdCl₂ dans NaCl permet d'augmenter la concentration d'ions sodium interstitiels d'après l'équation :



Ainsi l'équilibre de Schottky (6) provoque une diminution de la concentration en lacunes d'ions chlorure, concentration qui devient négligeable devant celle des lacunes d'ions sodium.

$$K_S = [V_{Na}'] \times [V_{Cl}^\bullet] \quad \text{avec } [V_{Na}'] \gg [V_{Cl}^\bullet] \text{ et } [V_{Na}'] \approx [Cd_{Na}^\bullet] \quad (8)$$

Le dopage ionique est donc sélectif et peut donc favoriser la conduction ionique ou cationique. Un exemple de dopage anionique est celui de la dissolution d'oxyde d'yttrium dans l'oxyde de thorium.



2.1.2. Les mécanismes de transport des atomes

Dans les solides iono-covalents, le transport s'effectue par une succession de sauts mettant en jeu les défauts ponctuels vus précédemment. Le type de saut est donc étroitement lié à la structure cristalline et au type de désordre prédominant.

Les principaux mécanismes d'échange et de transport sont résumés dans la **Figure I.4** et sont :

- **L'échange direct (1)** d'un ion i avec son voisin j . Ce mécanisme est très peu probable dans les composés binaires iono-covalents mais est observé dans des composés de type spinelle dans lesquels les cations peuvent s'échanger entre les sites tétraédriques et octaédriques.
- **L'échange par cycle (2)** qui est une variante du mécanisme précédent impliquant un mouvement coopératif de plusieurs espèces.
- **Le lacunaire simple (3)** dans lequel un atome se déplace vers un site vacant voisin. Ce mécanisme prévaut dans un cristal où un désordre de Schottky est prédominant.
- **L'interstitiel direct (4)** dans lequel un atome passe d'un site interstitiel à un autre site interstitiel voisin vide.
- **L'interstitiel indirect (5)** où un atome chasse dans un site interstitiel un atome voisin de même nature situé sur son site normal.
- **Les sauts coopératifs de type Crowdion (6)** qui ont été proposés pour expliquer la conductivité dans les super conducteurs ioniques.

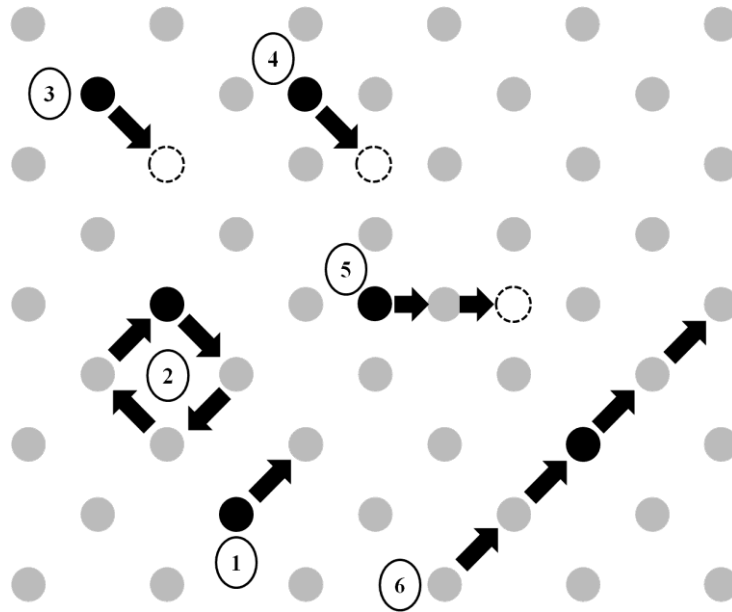


Figure I.4. Schéma des principaux mécanismes de diffusion. D'après [19]

2.1.3. Elaboration d'un conducteur ionique cristallisé

Le solide cristallisé de référence qui a longtemps été étudié pour ces propriétés de conduction est AgI [20]. A partir des différentes études menées sur ce composé, il est possible d'établir un cahier des charges pour l'élaboration d'un bon conducteur ionique cristallisé et certains des paramètres suivants ont pu être validés par l'étude du composé $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, super conducteur ionique récemment rapporté par Kamaya *et al.* et présentant une conductivité ionique de 10^{-2} S/cm à température ambiante [17].

Les trois grands critères que doivent remplir les conducteurs ioniques cristallisés sont les suivants :

- Le matériau doit présenter une concentration en porteurs de charge élevée (*i.e.* 2×10^{24} ions Li^+/cm^3 pour $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$). Cette concentration en porteurs de charge peut être modulée par des substitutions cationiques et/ou anioniques. Par exemple la substitution cationique aliovalente du Ge^{4+} par Al^{3+} ou P^{5+} , a conduit respectivement à une augmentation de la conductivité pour $\text{Li}_{11}\text{AlP}_2\text{S}_{12}$ (33×10^{-3} S/cm à température ambiante) et à une diminution pour $\text{Li}_9\text{P}_3\text{S}_{12}$ (4×10^{-3} S/cm à température ambiante), respectivement par une augmentation et une diminution de la concentration en ion lithium [21].
- Ce matériau doit être constitué d'un réseau anionique rigide déterminant la structure cristalline du composé et définissant un sous-réseau cationique qui présente un nombre de

sites accessibles aux cations supérieur au nombre de cations présents, le passage d'un site à l'autre n'exigeant plus qu'une très faible énergie d'activation. Cela se vérifie dans le composé $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ où la structure rigide est assurée par les polyèdres PS_4^{3-} et $(\text{Ge/P})\text{S}_4^{4/3-}$ dans laquelle les 20 ions lithium se répartissent dans 24 sites octaédriques et tétraédriques. Comme nous l'avons vu précédemment, le nombre de sites accessibles peut également être augmenté en ayant recours à un dopage cationique extrinsèque induisant de nouveaux défauts dans la structure. Ce phénomène peut aussi être induit par une transition de phase à haute température comme c'est le cas pour LiBH_4 [22]

- L'électronégativité de l'anion est également à prendre en compte. Ainsi les meilleurs conducteurs ioniques à température ambiante sont les matériaux à base de sulfure qui présentent souvent des conductivités de 2 à 3 ordres supérieurs à celles de leurs homologues oxydes [21, 23]. Néanmoins, les composés soufrés sont instables vis-à-vis de l'air ce qui rend leur manipulation plus délicate.

2.2. Le cas particulier des conducteurs solides vitreux

2.2.1. Les paramètres d'élaboration d'un verre

La formation d'un verre provient de la polymérisation en chaînes de composés appelés « formateurs de réseau ». La polymérisation de ces matériaux est assurée par le recouvrement des orbitales des centres basiques $-\text{X}^{\delta-}$ (O^{2-} , S^{2-} , F^- , etc.) et des centres acides $-\text{M}^{\delta+}$ (B^{3+} , P^{5+} , Si^{4+}).

La polymérisation, et donc la longueur des chaînes, peut être perturbée par l'addition de « modificateur de réseaux ». Ces composés présentent, ou non, un centre basique identique au formateur, mais sont associés à un centre acide trop faible pour participer à la polymérisation. Ceux-ci sont souvent des composés de métaux mono ou divalents (Li^+ , Na^+ , Ca^{2+}). Ainsi, l'addition du modificateur va créer des centres basiques non pontant entre les chaînes, selon le mécanisme illustré **Figure I.5**. La concentration en modificateur ne doit pas être trop élevée sous peine d'atteindre des longueurs de chaînes trop faibles pour être obtenues sous forme vitreuses.

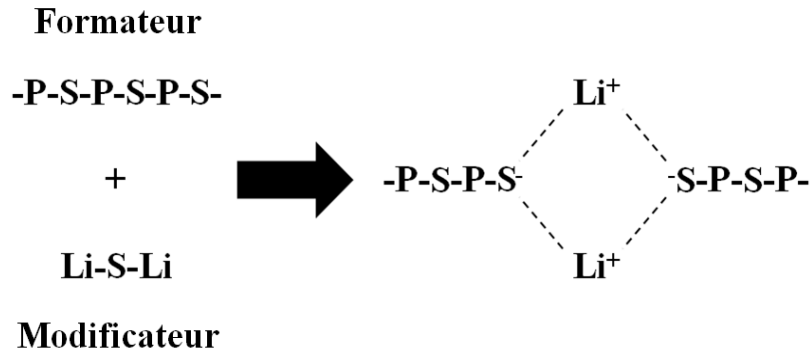


Figure I.5. Schéma de la dissolution d'un sulfure modificateur (Li_2S) par rupture des chaînes du sulfure formateur (P_2S_5). D'après [19]

La concentration en porteurs ioniques mobiles peut être augmentée en ajoutant un troisième élément au verre, un agent de dopage. Il consiste ici à dissoudre dans le verre un composé associant l'ion mobile désiré (*i.e.* Li^+) à un centre basique très faible et de dureté très différente de celui du formateur. Dans le cas des verres de sulfure conducteurs d'ion lithium, l'agent de dopage le plus répandu est LiI , qui a permis dans le cas du verre $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$ une augmentation significative de la conductivité de 10^{-4} à 10^{-3} S/cm à température ambiante [24].

2.2.2. Les mécanismes de conductivité dans les verres

Le modèle des défauts ponctuels vu précédemment ne peut pas s'appliquer à un réseau vitreux du fait que celui-ci s'organise en un enchevêtrement désordonné de chaînes. En dessous d'une température dite « température idéale de transition vitreuse », la mobilité des chaînes est impossible et le réseau vitreux y est « rigide ». La mobilité des ions est donc analogue à celui observé dans un cristal et suit une loi d'Arrhenius, on parle de **transport activé**. Dans ce mode de transport, la conduction des cations se fait d'un centre basique non pontant à un autre suivant un mécanisme en deux étapes, schématisé par la **Figure I.6**.

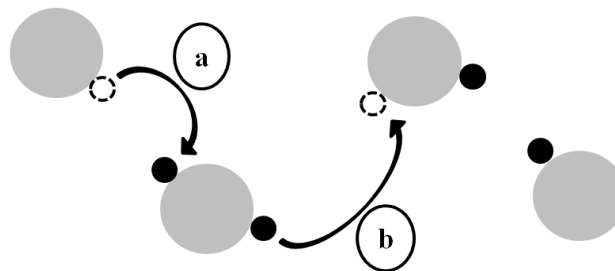


Figure I.6. Mécanisme de conduction cationique dans un verre

La première étape (a) consiste au départ d'un cation de son site normal vers un site anionique déjà occupé, à l'instar du désordre de Frenkel vu dans la première partie. La deuxième étape, elle, suit un mécanisme interstitiel direct correspondant à la migration des défauts chargés sous l'effet du champ électrique.

En revanche, au dessus de cette température, le mouvement des chaînes facilite le transport des ions du fait que son chemin de conduction varie en permanence et passe par des configurations plus faibles énergétiquement. On parle ici de **transport assisté**. Ce mécanisme est typique des sels dissous dans un polymère et met en jeu un transport cationique et anionique du fait que le cation n'est pas fixé à la chaîne macromoléculaire à l'inverse des verres inorganiques.

2.3. Bilan

Nous avons pu voir dans cette partie qu'il existe de nombreuses similitudes entre les verres et les céramiques conductrices. Outre des mécanismes de conductivité très proches, nous avons vu que ces matériaux doivent répondre à des critères très stricts pour être de bons conducteurs ioniques. Néanmoins, la chimie de ces matériaux est suffisamment versatile pour permettre d'atteindre des conductivités toujours plus importantes. Nous verrons dans la suite de ce chapitre différents conducteurs ioniques lithium et sodium et pourrons apprécier comment la maîtrise des paramètres de conduction au cours de cette partie ont été mises à profit pour augmenter leur conductivité.

3. Les conducteurs solides lithium- et sodium-ion

Dans cette partie, nous verrons une synthèse des différents systèmes céramiques, vitreux et vitrocéramiques qui ont été étudiés pour leurs propriétés de conductivité ionique. Cette revue ne se veut pas exhaustive et les résultats présentés sont ceux que nous avons jugés les plus représentatifs de leur catégorie ou présentant une réelle avancée dans le domaine des électrolytes solides.

3.1. Les Grenats

La famille structurale des Grenats a été longuement étudiée depuis le début du XX^{ème} siècle [25, 26], et c'est en 2003 que l'équipe de Weppner a mis en évidence les propriétés de conduction ionique de cette famille de matériaux au travers de ces recherches sur les composés $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M= Ta, Nb, Bi, Sb) [27-29], dont la structure générale est présentée **Figure I.7**. La structure grenat s'organise selon un squelette $[\text{La}_3\text{La}_2\text{M}_{12}]^{5-}$ constitué de cubes LaO_8 et d'octaèdres MO_6 .

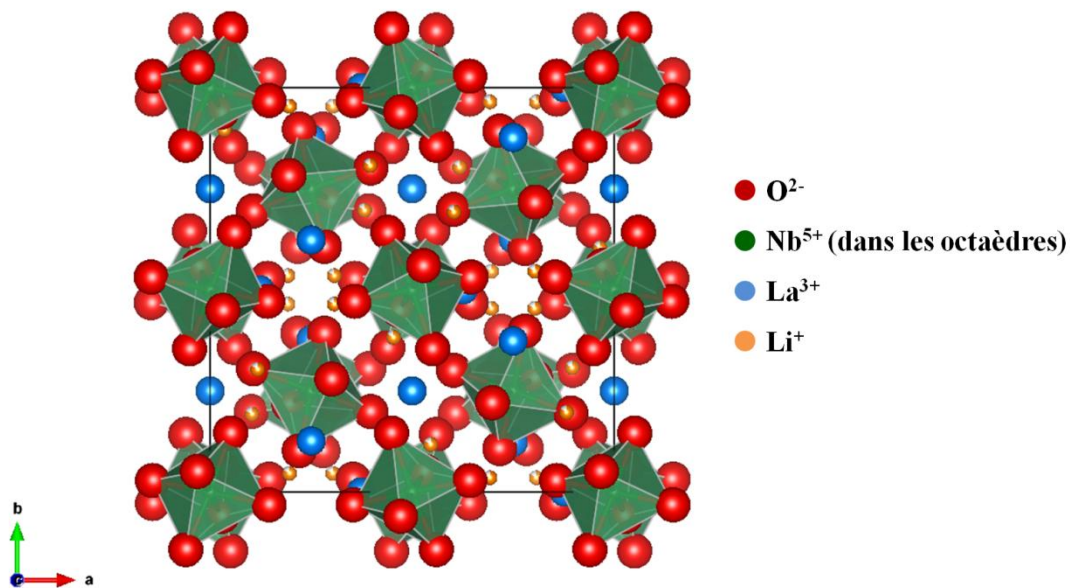


Figure I.7. Structure cristallographique du composé $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M= Nb, Ta)
 ($a = 12.797\text{\AA}$ pour Nb et 12.804\AA pour Ta; groupe d'espace $I2_3$) [30]

A l'instar des NASICON que nous verrons par la suite, les grenats s'adaptent parfaitement à de multiples substitutions sur le site du lanthane ou du métal M et voient leurs propriétés évoluer avec elles. Ainsi, l'ion La^{3+} peut être substitué par des ions de plus basse

valence, tels que Ba^{2+} , Sr^{2+} et Ca^{2+} [31], la charge étant contrebalancée par une augmentation du nombre d'ions lithium. Une conductivité de 4×10^{-5} S/cm à température ambiante a pu être observée dans le composé $Li_{6,25}La_{1,75}Ba_{1,25}Ta_2O_{12}$ au lieu de 10^{-6} S/cm pour $Li_5La_3Ta_2O_{12}$ [29]. La substitution des ions Nb^{5+} et Ta^{5+} par des ions In^{3+} a permis également d'atteindre une conductivité de $1,8 \times 10^{-4}$ S/cm dans le composé $Li_{5,5}La_3Nb_{1,75}In_{0,25}O_{12}$ [32]. Le grenat $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ a également fait l'objet de nombreuses recherches. En effet, il a été montré que la diffusion d'aluminium dans la structure lors d'un traitement thermique à $1200^\circ C$ permet de stabiliser à température ambiante la phase cubique haute température et ainsi d'obtenir une conductivité de 10^{-3} S/cm à 298 K couplée à une stabilité électrochimique de 0 à 5 V vis-à-vis du lithium [14].

La conduction dans les grenats est fortement dépendante de la distribution des ions lithium dans les sites octaédriques et tétraédriques lors du traitement thermique [33, 34]. En effet, les sites Li^+ situés dans les sites octaédriques sont mobiles alors que les sites tétraédriques agissent comme des pièges empêchant leur mobilité.

3.2. La structure NASICON $A_xMM'(XO_4)_3$

3.2.1. Les NASICON sodium

La structure cristallographique NASICON (NA-Super-Ionic-CONductor) a été identifiée en 1968 par l'équipe de Kierkega *et al.* [35] dans les composés $NaA_2(PO_4)_3$ ($A=Ge, Ti$ et Zr). En 1976 Goodenough et Hong ont mis en évidence des propriétés de conduction ionique sensiblement comparables à celle de la beta-alumine $\beta-Al_2O_3$ au sein de cette structure, les baptisant ainsi du terme de Super Conducteur Sodium [36]. La solution solide $Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$), présente une conductivité de 0,2 S/cm à $300^\circ C$ (pour $x = 2$), alors que les matériaux à chaque extrémité de ce binaire, $NaZr_2(PO_4)_3$ et $Na_4Zr_2(SiO_4)$, sont très peu conducteurs. Il est intéressant de noter que cette notion de solution solide, plus conductrice que les membres seuls qui la composent, est à la base de bon nombre de conducteurs ioniques que nous verrons par la suite.

La structure NASICON peut être décrite comme un squelette $[A_2P_3O_{12}]$ constitué d'octaèdres AO_6 et de tétraèdres PO_4 partageant leurs sommets (**Figure I.8**). Ce squelette forme un réseau 3D de chaînes conductrices ioniques interconnectées et présente deux types de positions interstitielles dans lesquelles les ions conducteurs Na^+ sont distribués.

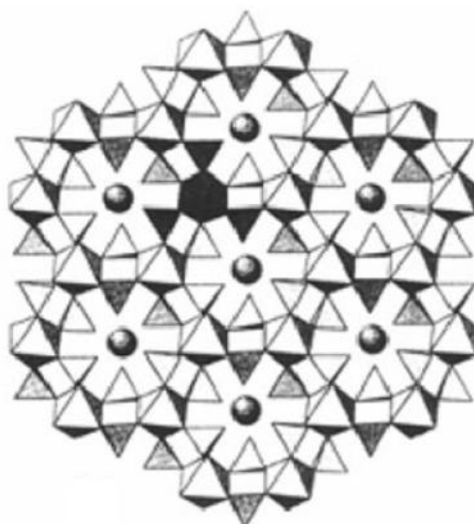


Figure I.8. Projection selon l'axe c des groupements $[A_2(XO_4)_3]$ de la structure NASICON [36].

La grande particularité des NASICON, et ce qui en fait des composés de choix pour les substitutions, est que leur structure peut supporter d'importants changements locaux de composition et de nombreuses substitutions sur les sites A^{n+} , $M^{n'+}$ et $X^{n''+}$.

3.2.2. Les NASICON lithium

Parmi les multiples substitutions possibles au sein de la structure NASICON, celle de l'ion Na^+ par l'ion Li^+ est la plus intéressante. Ces composés de formule générale $LiA'_{2-x}IV A''_x(PO_4)_3$ voient leurs propriétés structurales et électriques largement influencées par la taille des ions A et A'. Au début des années 90, Aono *et al.* ont présenté une nouvelle famille de Li-NASICON de formule $Li_{1+x}Ti_{2-x}M_x(PO_4)_3$ (M= Al, Ge, In, Sc), dans laquelle la substitution de l'ion Ti^{4+} par un ion trivalent entraîne une augmentation significative de la conductivité (multipliée par 3) du fait de la réduction de la porosité, de l'augmentation du nombre de lithium dans la maille et de la diminution des paramètres de maille [37-39]. Au sein de cette famille de matériaux, le composé $Li_{1,3}Al_{0,3}Ti_{1,7}(PO_4)_3$ (LATP) présente la plus grande conductivité ionique reportée, à savoir 3×10^{-3} S/cm à 298 K.

3.2.3. Vers une application en Batterie

La conductivité ionique très élevée des NASICON les désigne naturellement comme d'excellents candidats pour une application en tant qu'électrolyte dans les batteries dites « Tout-Solide ». Mais qui dit batterie, dit stabilité électrochimique sur un vaste domaine de potentiel, et c'est là le point noir de nombreux matériaux. En effet, les NASICON sont stables

face au lithium et au sodium métallique à condition qu'aucun élément de transition réductible ne soit présent dans la structure. Ainsi, le LATP malgré son excellente conductivité à température ambiante présente une instabilité en dessous de 2.8 V, ce qui le disqualifie pour un bon nombre d'applications. De plus, l'équipe de Delmas a démontré l'utilisation des composés $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ en tant que matériaux d'électrode avec une insertion/désinsertion des ions tout à fait réversible [40]. Ce problème de stabilité à bas potentiel a pu être résolu grâce à la substitution du titane par du germanium [41] qui a permis d'élargir la fenêtre de stabilité jusqu'à 1,8 V.

Récemment, l'équipe de Goodenough a reporté un nouvel exemple de NASICON ne possédant aucun élément susceptible de se réduire [13], $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ que l'on peut espérer être plus stable que les composés au titane, du fait de la stabilité de l'ion Zr^{4+} . Ce matériau, de structure triclinique à température ambiante, présente une transition vers une structure rhomboédrique, plus conductrice, au dessus de 50°C. La substitution du Zr^{4+} par Ca^{2+} permet d'introduire plus de Li^+ dans la maille et de stabiliser la phase rhomboédrique à température ambiante. Le composé $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ présente une conductivité de 1.2×10^{-4} S/cm à 298 K [13].

3.3. Les composés LISICON et Thio-LISICON

3.3.1. Les LISICON

Le premier LISICON (LI-Super-Ionic-CONductor) à avoir été étudié est $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ (ou $\text{Li}_{2+2x}\text{Zn}_{1-x}\text{GeO}_4$). Il présente une conductivité de 0,125 S/cm à 300°C, valeur proche de celle de $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{P}_1\text{Si}_2\text{O}_{12}$ [42-44]. Ce composé, tout comme les NASICON, repose sur une solution solide de deux composés moins conducteurs, Li_4GeO_4 et Zn_2GeO_4 . La famille des LISICON est isostructurale de $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ (**Figure I.9**) et se compose d'un réseau 2D de tétraèdres PO_4 non connectés.

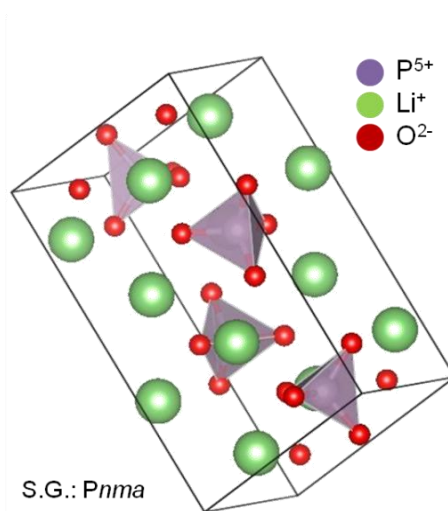


Figure I.9. Structure cristallographique du composé γ - Li_3PO_4

($a = 10,490(3)$ Å, $b = 6,120(2)$ Å et $c = 4,9266(7)$ Å; groupe d'espace $Pnma$) [45]

Une autre propriété que les LISICON partagent avec les NASICON est leur facilité à s'accommoder des substitutions. Ainsi ces systèmes ont été décrits au travers de nombreux binaires tels que $\text{Li}_4\text{XO}_4 - \text{Li}_3\text{YO}_4$ ou $\text{Li}_4\text{XO}_4 - \text{Li}_5\text{AlO}_4$ ($X = \text{Si, Ge, Ti}$ et $Y = \text{P, As, V, Cr}$) [46-48]. Malgré la faible conductivité ionique de ces matériaux (10^{-5} - 10^{-6} S/cm à température ambiante), ceux-ci présentent une haute stabilité thermodynamique vis-à-vis du lithium, y compris face à du lithium fondu, et une excellente conductivité à haute température (300°C), ce qui leur a valu d'être beaucoup étudiés dans les années 80-90 pour une application en tant qu'électrolytes dans les piles thermiques ($\text{Li}_{3,6}\text{Ge}_{0,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$ a d'ailleurs été utilisé par l'armée américaine). D'autres, tels que $\text{Li}_{3,4}\text{Si}_{0,4}\text{V}_{0,6}\text{O}_4$ et $\text{Li}_{3,6}\text{Si}_{0,6}\text{P}_{0,4}\text{O}_4$, ont été utilisés en tant qu'électrolytes dans des microbatteries [48].

3.3.2. Les Thio-LISICON

La famille des Thio-LISICON, dérivés soufrés des LISICON, a été introduite par l'équipe de Kanno au début des années 2000, inspirée par les travaux de Ahn sur Li_4SiS_4 [23, 49-51]. Elle repose sur la substitution de l'ion O^{2-} par un ion plus gros et plus polarisable, l'ion S^{2-} , en vue d'augmenter la mobilité des ions Li^+ . Notons juste que l'usage de soufre pose le problème de leur manipulation sous atmosphère contrôlée, en raison de leur sensibilité à l'air et à l'humidité. Les Thio-LISICON sont également isostructuraux du composé γ - Li_3PO_4 et présentent la même prédisposition aux substitutions. Comme le montre la **Figure I.10**, la substitution $\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{S}^{2-}$ permet, dans le meilleur des cas, de gagner deux ordres de grandeur sur la conductivité ionique (i.e. système $\text{Li}_3\text{PCh}_4 - \text{Li}_4\text{SiCh}_4$, $\text{Ch} = \text{O, S}$) et même d'obtenir des

composés concurrençant fortement les électrolytes liquides organiques conventionnels (*i.e.* $\text{LiPF}_6 + \text{Carbonates}$: $\sim 1 \times 10^{-2} \text{ S/cm}$).

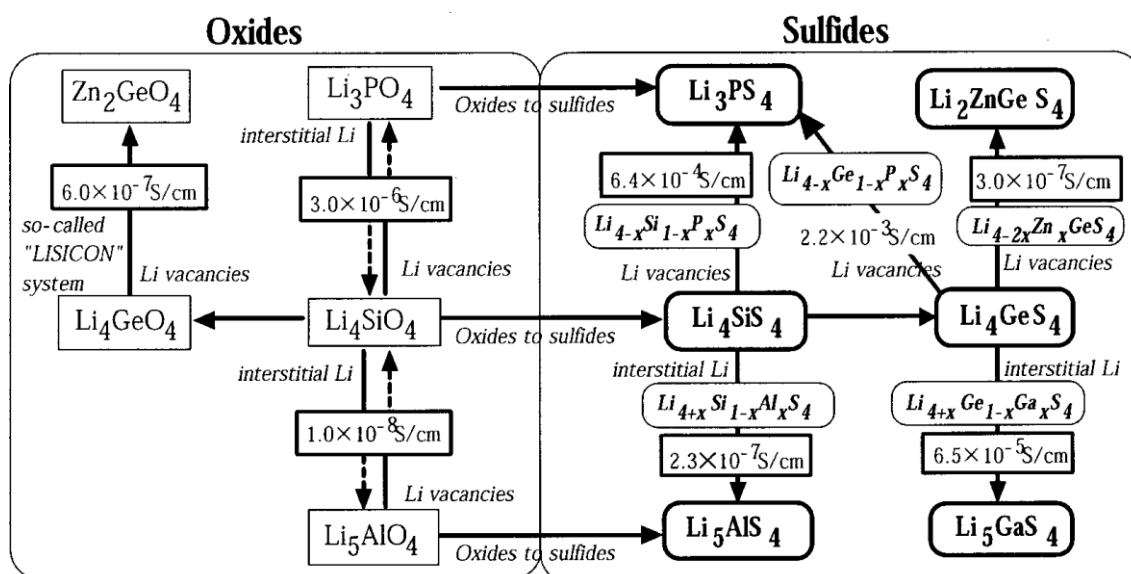


Figure I.10. Tableau comparatif de la conductivité des LISICON et de leurs homologues soufrés. [23]

La solution solide $\text{Li}_4\text{GeS}_4\text{-Li}_3\text{PS}_4$, a été la plus étudiée car elle présente le plus grand intérêt d'un point de vue structural et électrochimique [23]. Comme on peut le voir sur la Figure I.11a, l'étude des paramètres de maille du composé $\text{Li}_{4+x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ en fonction du taux de substitution, a permis de mettre en évidence trois domaines distincts correspondant à trois tendances d'évolution de ces paramètres. Ces trois régions, I ($0 \leq x \leq 0.6$), II ($0.6 < x < 0.8$) et III ($0.8 \leq x \leq 1$), ont été reprises par Hayashi *et al.* sous le nom de Thio-LISICON analogue I, II ou III [52]. La mesure de la conductivité en fonction du taux de substitution x montre que celle-ci augmente jusqu'à un maximum de $2,2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ pour la composition $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$ ($x = 0,75$, région II), avant de diminuer lors du passage vers la région III (Figure I.11b). Le composé $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$ présente une excellente stabilité électrochimique vis-à-vis du Li (Figure I.11c) et donnera lieu, par la suite, à plusieurs applications en tant qu'électrolyte dans les batteries Li-ion dites « Tout-Solide ».

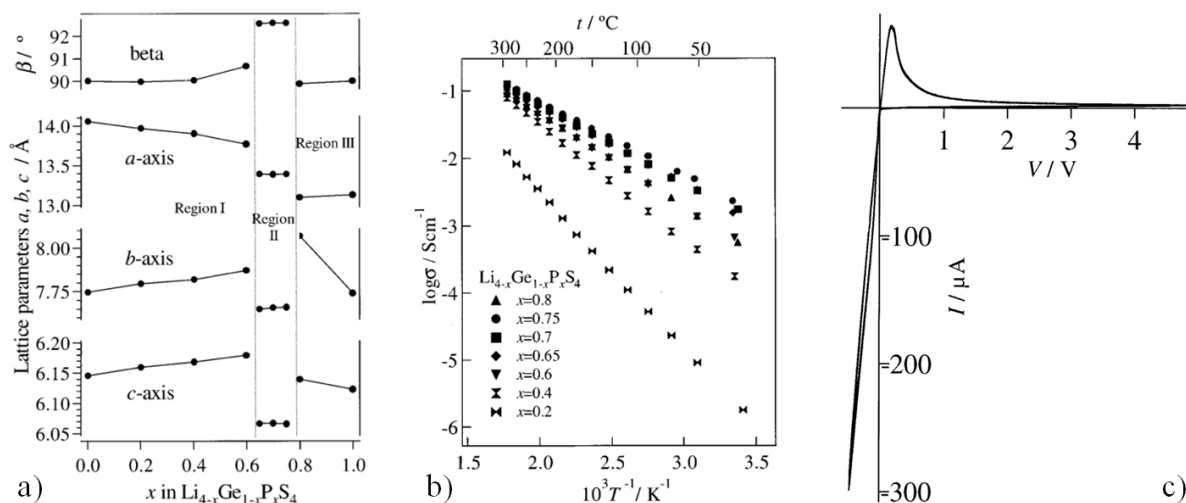


Figure I.11. (a) Paramètres de maille et (b) conductivité ionique en température entre 25 et 300°C de $\text{Li}_{4+x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ en fonction de x . (c) Stabilité électrochimique de $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$ enregistrée à 1 mV/s dans une cellule $\text{Li} / \text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4 / \text{acier}$. [23]

Récemment, l'équipe de Kanno a bouleversé le milieu des conducteurs ioniques en présentant un électrolyte solide dont la conductivité ionique est supérieure à celle d'un électrolyte liquide conventionnel [17]. Le composé $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (ou $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ avec $x=0.66$) présente une conductivité de $12 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ à 298 K avec une énergie d'activation de 24 kJ/mol, ainsi qu'une stabilité vis-à-vis du lithium jusqu'à 5 V. Ces propriétés de conduction sont équivalentes à celles présentées par un électrolyte liquide organique et en plus, comme on peut le voir sur la **Figure I.12a**, ce matériau présente des propriétés de conductivité très intéressantes dans des conditions d'utilisation extrêmes ($0,1 \text{ S/cm}$ à $+100^\circ\text{C}$ et 10^{-5} S/cm à -100°C) où il supplante largement les électrolytes liquides (**Figure I.2**).

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ présente une structure tridimensionnelle consistant en des tétraèdres ($\text{Ge}_{0,5}\text{P}_{0,5}\text{S}_4$), PS_4 , LiS_4 et des octaèdres LiS_6 (**Figure I.12b**), la diffusion des ions lithium se faisant le long de l'axe c mais également dans les plans ab [53, 54].

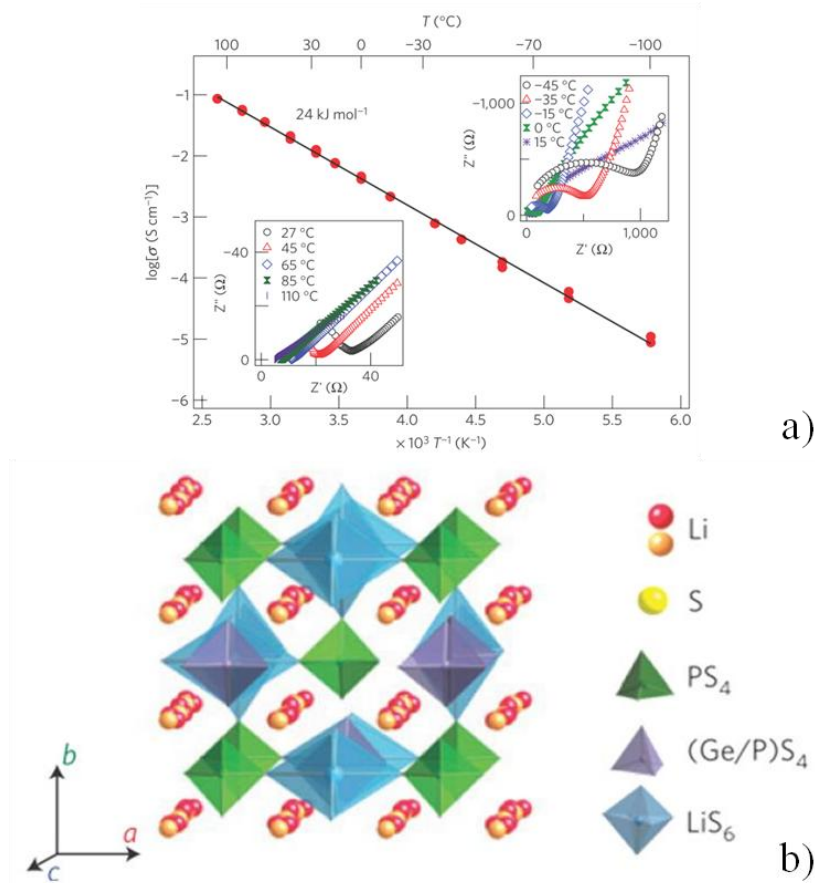


Figure I.12. (a) Conductivité ionique du $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ en fonction de la température entre -45 et $+110^\circ\text{C}$. (b) Structure cristallographique de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [17].

Sitôt son annonce faite, ce matériau a suscité l'intérêt de nombreux groupes et notamment celui de Ceder au MIT (Massachusetts Institute of Technology) [53]. Des calculs DFT (Density Functionnal Theory) et de dynamique moléculaire ont mis en évidence deux phénomènes d'oxydation (décomposition en GeS_2 , S et P_2S_5) et de réduction (décomposition en Li_2S , Li_3P et $\text{Li}_{15}\text{GeS}_4$) à la surface du composé à haut et bas potentiel respectivement. C'est d'ailleurs cette décomposition qui permet au composé $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, grâce à la formation d'une couche de passivation, d'être stable jusqu'à 5 V.

Cependant, l'utilisation de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ en tant qu'électrolyte solide pose encore deux problèmes. Tout d'abord le germanium utilisé pour sa synthèse est extrêmement cher (1855 €/kg au 28/06/13, source: <http://bourse.lesechos.fr>), ce qui le disqualifie pour une application industrielle. Néanmoins, Toyota a présenté en 2012 un scooter électrique équipé d'un prototype de Batterie « Tout-Solide » composé de 18 cellules en parallèle pour un potentiel de 28V [55]. Le deuxième problème de ce composé est l'utilisation de soufre qui, en

cas d'exposition à l'air, peut dégager du sulfure d'hydrogène H₂S, toxique à forte concentration.

Dans le but de résoudre ces deux problèmes, Ong *et al.* ont procédé à une étude DFT de la famille de composés Li_{10±x}MP₂Ch₁₂ (M= Ge, Si, Sn, P ou Al et Ch= O, S et Se) et déterminé leurs conductivités ioniques et leurs énergies d'activation, valeurs regroupées dans le **Tableau I.1** [21].

Tableau I.1. Synthèse des conductivités ioniques des composés Li_{10±x}MP₂Ch₁₂ [21]

Composé	E _a (eV)	Conductivité (mS/cm)
Li ₁₀ GeP ₂ S ₁₂	0,21 ± 0,04	13
Li ₁₀ GeP ₂ O ₁₂	0,36 ± 0,05	0.03
Li ₁₀ GeP ₂ Se ₁₂	0,19 ± 0,04	24
Li ₁₀ SiP ₂ S ₁₂	0,20 ± 0,03	23
Li ₁₀ SnP ₂ S ₁₂	0,24 ± 0,03	6
Li ₁₁ AlP ₂ S ₁₂	0,18 ± 0,06	33
Li ₉ P ₃ S ₁₂	0,26 ± 0,09	4

La substitution du germanium par du silicium ou de l'aluminium conduit à une conductivité, certes théorique, largement supérieure à celle de Li₁₀GeP₂S₁₂ (*i.e.* multipliée par 2 pour Li₁₀SiP₂S₁₂) pour un coût des matières bien inférieur. L'incroyable conductivité de 33 mS/cm (trois fois supérieure à celle d'un électrolyte liquide) de Li₁₁AlP₂S₁₂ peut être attribuée à l'augmentation de la concentration d'ions lithium dans la structure. En ce qui concerne la substitution de l'anion, l'utilisation d'un ion encore plus gros et plus polarisable tel que le sélénium, conduit à une augmentation de la conductivité, mais son caractère toxique le disqualifie pour une application industrielle.

3.4. Les verres et vitrocéramiques conducteurs ioniques

3.4.1. Les influences

Les verres conducteurs à base d'oxydes, tels que le système Li₂O-SiO₂-Al₂O₃ [56], ont été étudiés pendant de nombreuses années, mais leur trop faible conductivité à température ambiante a drastiquement freiné leur intérêt, et ces derniers ont cédé la place aux verres et vitrocéramiques à base de soufre.

Dans les années 80, plusieurs groupes français tiennent le haut de l'affiche en ce qui concerne les verres conducteurs ioniques à base de soufre et vont être à l'origine de nombreux systèmes qui seront repris, et améliorés, par des équipes du monde entier. A Besançon, l'équipe de Mercier a initié les travaux sur le binaire $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ [24], travaux qui ont été repris près de 20 ans plus tard par l'équipe d'Hayashi à Osaka et qui ont conduit à la synthèse de l'électrolyte permettant la fabrication des Batteries « Tout-Solide » les plus performantes à l'heure où nous écrivons ces lignes. Le composé $60\text{Li}_2\text{S}-40\text{P}_2\text{S}_5$ (en pourcentage massique) obtenu par trempe du verre entre deux rouleaux présente une conductivité de 10^{-4} S/cm à 298 K. Cette conductivité peut être portée à un maximum de 10^{-3} S/cm en ajoutant au système du Li, qui est un formateur de réseau bien connu, à hauteur de 45% massique, comme on peut le voir sur la **Figure I.13**.

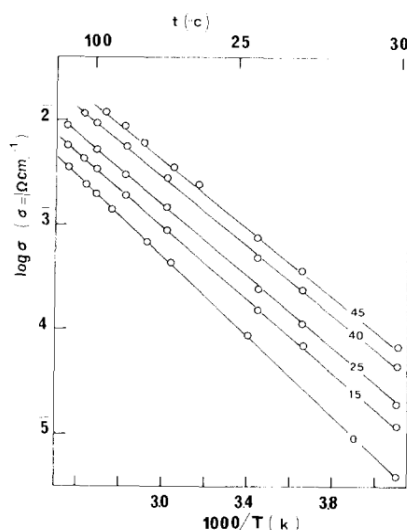


Figure I.13. Influence de la température sur la conductivité ionique du système $(1-x) (60\text{Li}_2\text{S}-40\text{P}_2\text{S}_5) - x \text{LiI}$ [24]

Néanmoins, cette augmentation de conductivité se fait au détriment de sa stabilité électrochimique, qui ne dépasse pas les 2,6 V [24]. Le système $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ a été repris en 2013 et a conduit à un maximum de 2×10^{-3} S/cm (à 298 K) dans la vitrocéramique de composition $95(80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5) - 5 \text{LiI}$ [57].

A peu près à la même époque, l'équipe de Ménétrier à Bordeaux s'est intéressée au système $\text{Li}_2\text{S}-\text{B}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ qui présente une conductivité de 10^{-3} S/cm à 298 K [58, 59].

Du côté de Montpellier, Pradel et Ribes travaillent sur les systèmes $\text{Li}_2\text{S}-(\text{Ge}, \text{Si})\text{S}_2-\text{LiI}$ [60, 61] avec une conductivité légèrement plus faible de 8×10^{-4} S/cm.

Au niveau international, la bibliographie de ces verres est majoritairement dominée par le groupe de Kennedy de l'université de Santa Barbara, jusqu'au début des années 90. Inspirée par les groupes français, l'équipe a présenté des études très complètes de conductivité, de propriétés électrochimiques et structurales sur un très grand nombre de systèmes tels que $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SiS}_2$ [62], $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-LiX}$ (X= Br, Cl ou I) [63] ou $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-B}_2\text{S}_3$ [64].

3.4.2. L'avènement des groupes japonais

Au début des années 90, les équipes des laboratoires japonais d'Osaka, et notamment celle des Professeurs Tatsumisago et Minami, se sont penchées sur les systèmes $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ et $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, et ont instauré une formidable force de travail qui perdure encore aujourd'hui.

Le premier électrolyte vitreux à base de soufre étudié au Japon fut un oxysulfure dans le système $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ par Kondo et Takada [65, 66] (Takada qui a rejoint par la suite l'équipe de Kanno et ses Thio-LISICON). Les verres $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ et $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ présentent certes une conductivité plus faible que leurs homologues avec LiI, $6,9 \times 10^{-4}$ S/cm à 298 K, mais présentent la particularité d'être stables jusqu'à 5 V. Cette conductivité a ensuite été optimisée jusqu'à un maximum de $1,4 \times 10^{-3}$ S/cm, ce qui a permis l'assemblage de la première Batterie « Tout-Solide » utilisant des matériaux d'électrode positive à haut potentiel tels que LiCoO_2 [67], présentée **paragraphe 3.2.2.**

Après une collaboration avec Kondo sur les verres au Li_3PO_4 , l'équipe de Tatsumisago a ajouté les LISICON Li_4SiO_4 et Li_4GeO_4 au système $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$ [68-70]. Le système $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ est le plus prometteur avec une conductivité de 10^{-3} S/cm à 298 K et une excellente stabilité vis-à-vis du lithium. Cet électrolyte sera également testé et validé dans une Batterie « Tout-Solide », présentée **paragraphe 3.2.2.**

Au début des années 2000, Morimoto *et al.* ont choisi de remplacer la traditionnelle synthèse par trempe du verre fondu par une nouvelle méthode plus énergétique : la mécanosynthèse [70-72]. Cette technique, fondée sur un broyage énergétique des précurseurs Li_2S , SiS_2 et Li_4SiO_4 dans une jarre en alumine avec des billes de même nature, permet d'aboutir en seulement 10h (triangles sur la **Figure I.14**) à un verre présentant exactement les mêmes propriétés qu'un verre obtenu par trempe (croix sur la **Figure I.14**). Cette nouvelle voie de synthèse, plus simple, marque un tournant dans les recherches menées par le groupe.

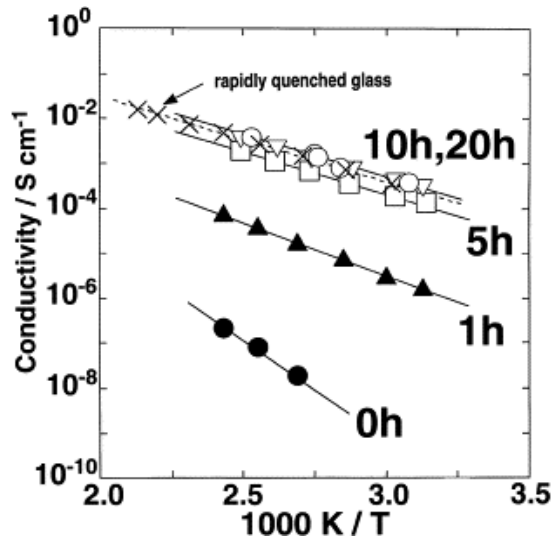


Figure I.14. Impact du temps de broyage sur la conductivité ionique du $\text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4$. [73]

Fort de cette nouvelle voie de synthèse, Hayashi a alors commencé à travailler sur le système $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ développé par Mercier et a ainsi initié douze ans de résultats sur ce binaire.

L'étude du verre $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ obtenu par mécanosynthèse a permis de déterminer un maximum de conductivité à 10^{-4} S/cm pour la composition $75\text{Li}_2\text{S-25P}_2\text{S}_5$ (en pourcentage massique), comme présenté **Figure I.15a**. La mise en évidence d'une vitrocéramique encore plus conductrice dans le système $80\text{Li}_2\text{S-20P}_2\text{S}_5$, amène Hayashi et son équipe à utiliser cette composition pour les applications en batteries [74]. En effet, le traitement thermique de cette composition au-delà de sa température de cristallisation entraîne la précipitation d'une phase iso-structurale de celle de $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$, appelée « Thio-LISICON analogue II » [75] qui contribue largement à l'augmentation de la conductivité, comme on peut le voir **Figure I.15b et c**. Cette nouvelle vitrocéramique présente une conductivité élevée égale à $7,2 \times 10^{-4}$ S/cm (à 298 K), portée à 10^{-3} S/cm par modification des conditions expérimentales. Dans le cas de la composition $75\text{Li}_2\text{S-25P}_2\text{S}_5$, la cristallisation du « Thio-LISICON analogue III » ne contribue pas à une augmentation de la conductivité.

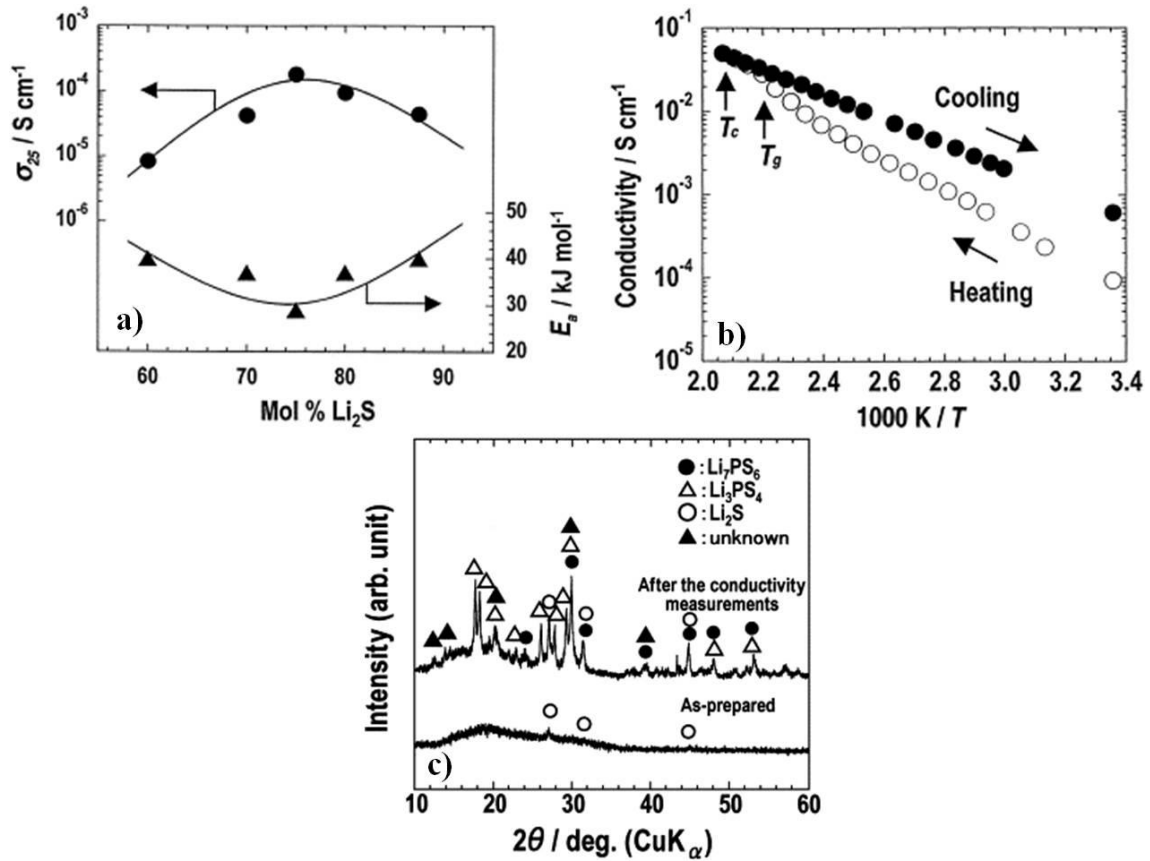


Figure I.15. Principaux résultats de l'étude du verre $(100-x)\text{Li}_2\text{S}-x\text{P}_2\text{S}_5$. (a) Conductivité en fonction de x . (b) Conductivité en fonction de la température pour la composition $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$. (c) Diagramme de diffraction des rayons X avant et après l'étude en température [74].

Du fait de la similarité entre les verres à base de $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ et les Thio-LISICON, la vitrocéramique de composition $\text{Li}_3\text{PS}_4-\text{Li}_4\text{SiS}_4$ a été préparée par broyage mécanique suivi d'un traitement thermique, et a présenté une conductivité deux fois supérieure à son homologue céramique [52].

La différence de conductivité entre une céramique et la vitrocéramique correspondante tient dans leur mise en forme radicalement opposée. En effet, une vitrocéramique peut être décrite comme des particules cristallisées baignant dans une matrice amorphe du verre de même composition, assurant ainsi un réseau continu dans tout le matériau. Cette matrice vitreuse, facilement déformable, permet une percolation optimale des particules cristallisées plus conductrices, réduisant drastiquement les résistances aux joints de grains. Comme le montre la **Figure I.16**, les verres soufrés comme dans le système $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ (a) présentent une excellente compacité en comparaison avec les céramiques comme $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (b), et ce même après un simple pressage à froid. De plus, cette matrice peut assurer une interface

favorable entre l'électrolyte et l'électrode lors de son utilisation en batterie, mais peut également supporter les expansions volumiques des différents matériaux d'électrode.

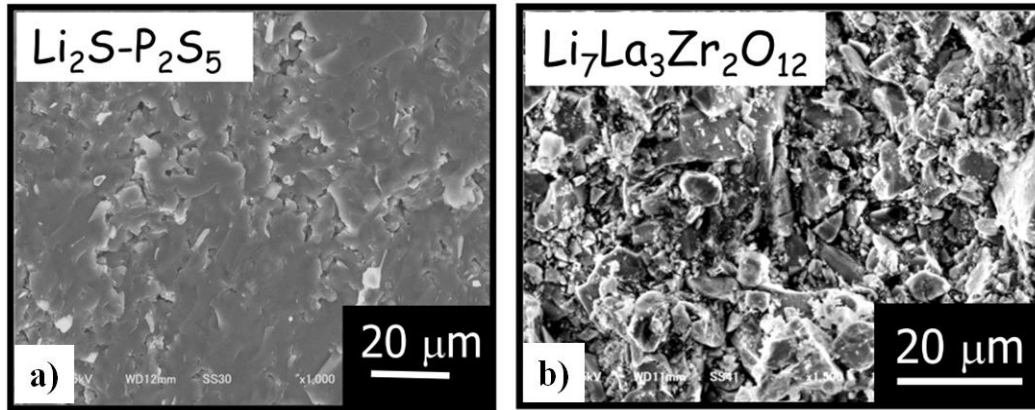


Figure I.16. Images MEB d'une coupe transverse de pastille pressée à froid d'un verre $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ (a) et du grenat $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (b) [12]

La découverte d'un « Super Cristal » $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ dans le système $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, **Figure I.17a**, va une fois de plus relancer l'étude de ce prolifique binaire [76, 77]. En effet la vitrocéramique de composition $70\text{Li}_2\text{S-}30\text{P}_2\text{S}_5$ présente une conductivité de $3,2 \times 10^{-3}$ S/cm après précipitation de la phase $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$. Malgré cette très haute conductivité, la vitrocéramique présente, comme on peut le voir sur la **Figure I.17b**, une réactivité aux alentours de 2 V due à l'oxydation des ions S^{2-} dans la structure. Ce phénomène d'oxydation a pu être limité grâce à l'addition de P_2S_3 [78], P_2O_5 [79, 80] ou GeS_2 [81], entraînant également une augmentation de la conductivité ionique du composé.

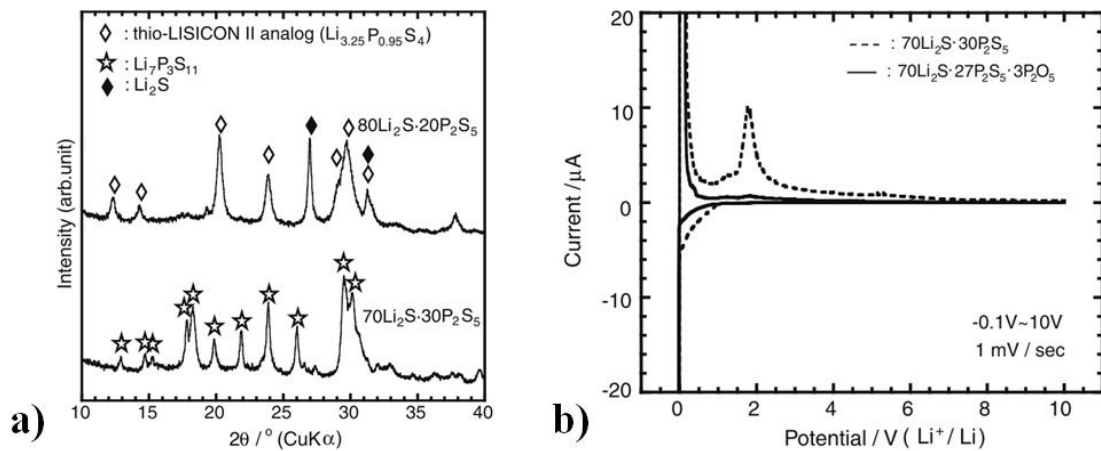


Figure I.17. (a) Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda\text{Cu K}\alpha$) des vitrocéramiques dans le système $(100-x)\text{Li}_2\text{S-xP}_2\text{S}_5$. (b) Stabilité électrochimique de la vitrocéramique $70\text{Li}_2\text{S-}30\text{P}_2\text{S}_5$ (droite). [80]

3.4.3. Les conducteurs sodium-ion

Dans le milieu des conducteurs ioniques vitreux à base de soufre, les précurseurs des synthèses n'étant pas légion, il est naturel que les systèmes sodium présentent de nombreuses similitudes avec les systèmes lithium. Ainsi, parmi les systèmes les plus performants, on retrouve $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2$, $\text{Na}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ou encore $\text{Na}_2\text{S-GeS}_2\text{-GaS}_3$ [60, 82]. Les conductivités ioniques de ces matériaux s'étendant de 10^{-8} à 10^{-5} S/cm, comme on peut le voir sur la **Figure I.18**.

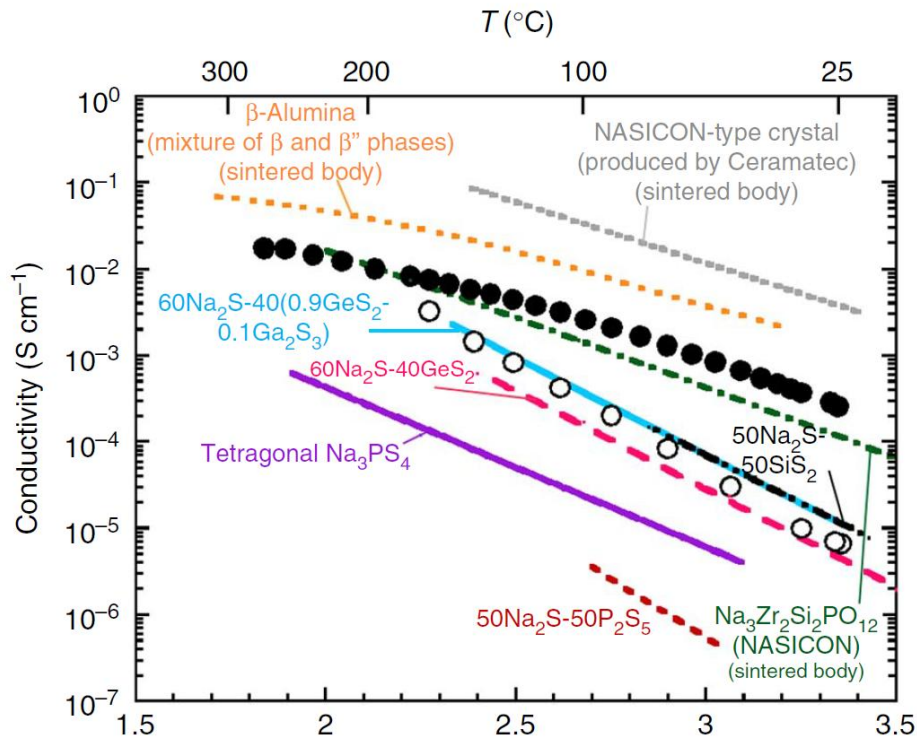


Figure I.18. Récapitulatif des conductivités ioniques des céramiques et vitrocéramiques conductrices sodium. (○) Verre $75\text{Na}_2\text{S-25P}_2\text{S}_5$. (●) Vitrocéramique Na_3PS_4 traité à 270°C . [83]

En 2012, l'équipe d'Hayashi transpose sa maîtrise du système $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ au système $\text{Na}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, et plus particulièrement au composé Na_3PS_4 [83]. Comme illustrée sur la **Figure I.19**, l'ortho-thiophosphate de sodium Na_3PS_4 cristallise dans une maille quadratique organisée autour de tétraèdres PS_4^{3-} . A haute température, une contraction de ces tétraèdres entraîne une transition de phase vers une symétrie cubique présentant une plus grande conductivité [84]. C'est cette symétrie cubique qu'Hayashi *et al.* ont identifié après traitement thermique du verre de composition $75\text{Na}_2\text{S-25P}_2\text{S}_5$ à 270°C . La vitrocéramique Na_3PS_4 cubique présente à température ambiante une conductivité égale à 2×10^{-4} S/cm, faisant de ce système le meilleur conducteur ionique de sa catégorie.

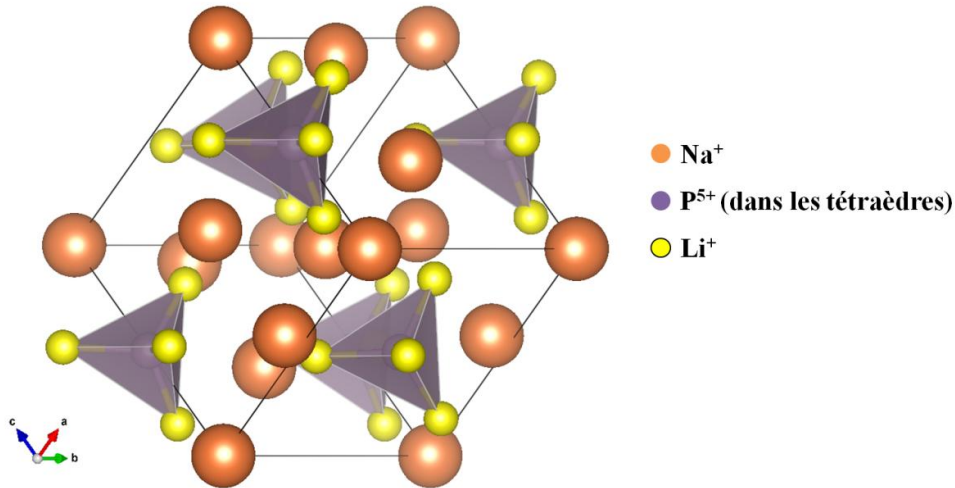


Figure I.19. Structure cristallographique de Na_3PS_4 . Groupe d'espace : $P -42_1c$, $a=6,9520(4)$ Å et $c=7,0757(5)$. Å [84]

Néanmoins, cette phase cubique apparaît comme métastable. En effet, le recuit du verre à une température de 420°C entraîne la cristallisation de la phase quadratique, réduisant la conductivité de la céramique à 1×10^{-6} S/cm. Cette instabilité est observable sur la courbe de conductivité en fonction de la température présentée **Figure I.18** qui, à partir de 150°C , présente une rupture de pente laissant supposer une modification des propriétés de conduction, peut-être initiée par une transition de phase cubique-quadratique.

3.5. Les Argyrodites : une nouvelle famille d'électrolytes lithium.

L'origine des Argyrodites remonte à la fin du XIX^{ème} siècle avec la découverte du composé Ag_8GeS_6 dans les mines de Himmelsfurst en Allemagne [85]. L'origine du terme Argyrodite vient du grec Arghyrodés signifiant « qui contient de l'argent ». L'étude de ces composés n'a cependant été initiée qu'à la fin des années 70. Les Argyrodites, tout comme les Grenats et les NASICON, présentent un large choix de composition et en 1979 Kuhs *et al.* ont établi la formule générale suivante de cette famille de matériaux [86]:

Avec :
 A = Cu, Ag, Li
 B = Ge, Si, Al, P
 Ch = O, S, Se, Te
 X = Cl, Br, I

Les premières Argyrodites conductrices d'ions lithium $\text{Li}_{7-x}\text{PCh}_{6-x}\text{X}_x$ ($\text{Ch} : \text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ et I) furent présentées en 2008 par l'équipe de Deiseroth [87]. Ces composés ont été obtenus par réaction à l'état solide d'un mélange Li_2S , P_2S_5 et LiX en tube scellé sous vide à 550°C pendant 7 jours. Au terme de ce traitement thermique, les composés chlorés et bromés ont montré une conductivité ionique de l'ordre de 10^{-4} S/cm suggérant une utilisation possible de cette nouvelle famille de composés comme électrolyte solide dans les Batteries « Tout-Solide » Li-ion.

Les composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) s'organisent selon un réseau Cubique-Face-Centré d'anions X^- dans lequel des tétraèdres $(\text{PS}_4)^{3-}$ occupent 100% des sites octaédriques et les ions S^{2-} occupent 50% des sites tétraédriques (**Figure I.20a**). Pour la suite de la description les anions halogénures seront notées X1, les ions S^{2-} formant les tétraèdres seront notés S1 et les ions S^{2-} dans les sites tétraédriques seront notés S2. Les cations Li^+ sont répartis dans deux positions différentes, notées Li1 et Li2, au sein de polyèdres formés par deux anions X^- , deux soufres S1 et un soufre S2, comme illustré dans la **Figure I.20b**. La répartition aléatoire des ions lithium est à l'origine de la haute conductivité ionique de ces composés, celle-ci se faisant par saut d'un polyèdre à un autre. De plus, l'occupation simultanée des deux positions est exclue dans un polyèdre.

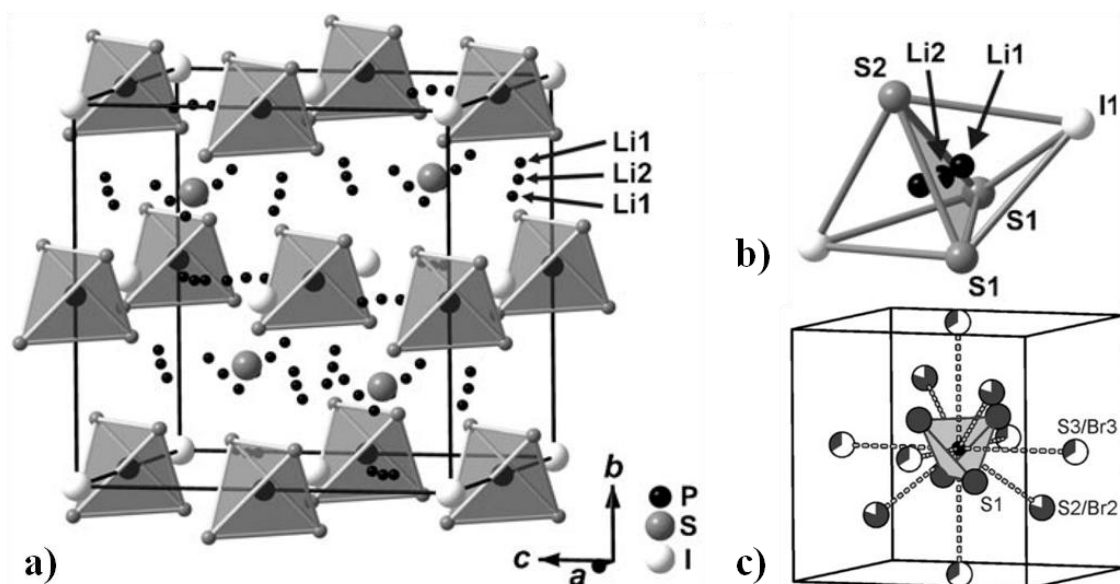


Figure I.20. (a) Structure cristalline du $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$. (b) Répartition des ions Li^+ dans les polyèdres I_2S_3 . (c) Substitutions S/X ($\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) dans les sites X1 et S2.

Dans le cas des composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, deux substitutions sont possibles entre les ions Br^- ou Cl^- et les ions S^{2-} sur les sites S2, donnant lieu à la notation X2, et sur les

sites X1, donnant lieu aux notations S3 et X3 (**Figure I.20c**). La substitution d'ions S^{2-} par des ions halogénures plus électronégatifs entraîne une forte délocalisation de la charge au sein des polyèdres permettant une plus grande mobilité des ions Li^+ contribuant à faire de ces composés de bons conducteurs ioniques.

L'absence de substitutions S/I dans le composé Li_6PS_5I peut être expliquée par une trop grande différence de rayons ionique entre I^- (220 pm) et S^{2-} (184 pm) comparés aux anions Cl^- (181 pm) et Br^- (196 pm).

En 2012, Rao a présenté une étude *in-situ* de diffraction des neutrons sur le composé Li_6PS_5Cl qui a mis en évidence l'impact des substitutions S^{2-}/Cl^- sur la conductivité [88]. L'étude a été menée sur un mélange $Li_2S-P_2S_5-LiCl$ broyé mécaniquement pendant 20 heures dans une jarre en agate avec 15 billes en agate de 10 mm de diamètre [89]. Le diagramme de diffraction de la poudre obtenue après broyage a montré que le composé s'est amorphisé pendant le broyage et seuls des pics de faible intensité correspondant aux phases Li_2S et $LiCl$ sont observables.

Entre 25 et 80°C des clusters de Li_7PS_6 se forment au sein de la poudre amorphe qui vont entraîner une cristallisation du composé à partir de 150°C, température à laquelle disparaissent les pics de Li_2S . A 190°C, les pics correspondant au $LiCl$ commencent à disparaître au profit de la formation de la phase $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$ comme on peut le voir **Figure I.21a**. La phase Li_6PS_5Cl est obtenue à partir de 450°C, température à laquelle l'échantillon commence à s'amorphiser ou fondre. Lors du refroidissement, le composé se stabilise dans une composition $Li_{6,4}PS_{5,4}Cl_{0,6}$. La **Figure I.21b** montre qu'entre 200 et 450°C les sites Cl2 sont peu à peu occupés jusqu'à atteindre un taux d'occupation de 50%, et ce taux est porté à 64% après refroidissement. Il apparaît dans cette étude que les stœchiométries sont fortement influencées par les rampes de chauffe et de refroidissement utilisées.

En ce qui concerne les mesures de la conductivité ionique, au vu de la **Figure I.21c**, on peut noter que celle-ci suit la teneur en chlore dans le composé $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$. Ainsi, le composé chauffé à 250°C, et donc possédant le plus fort taux en chlore, présente la plus grande conductivité ionique, à savoir $1,1 \times 10^{-3}$ S/cm.

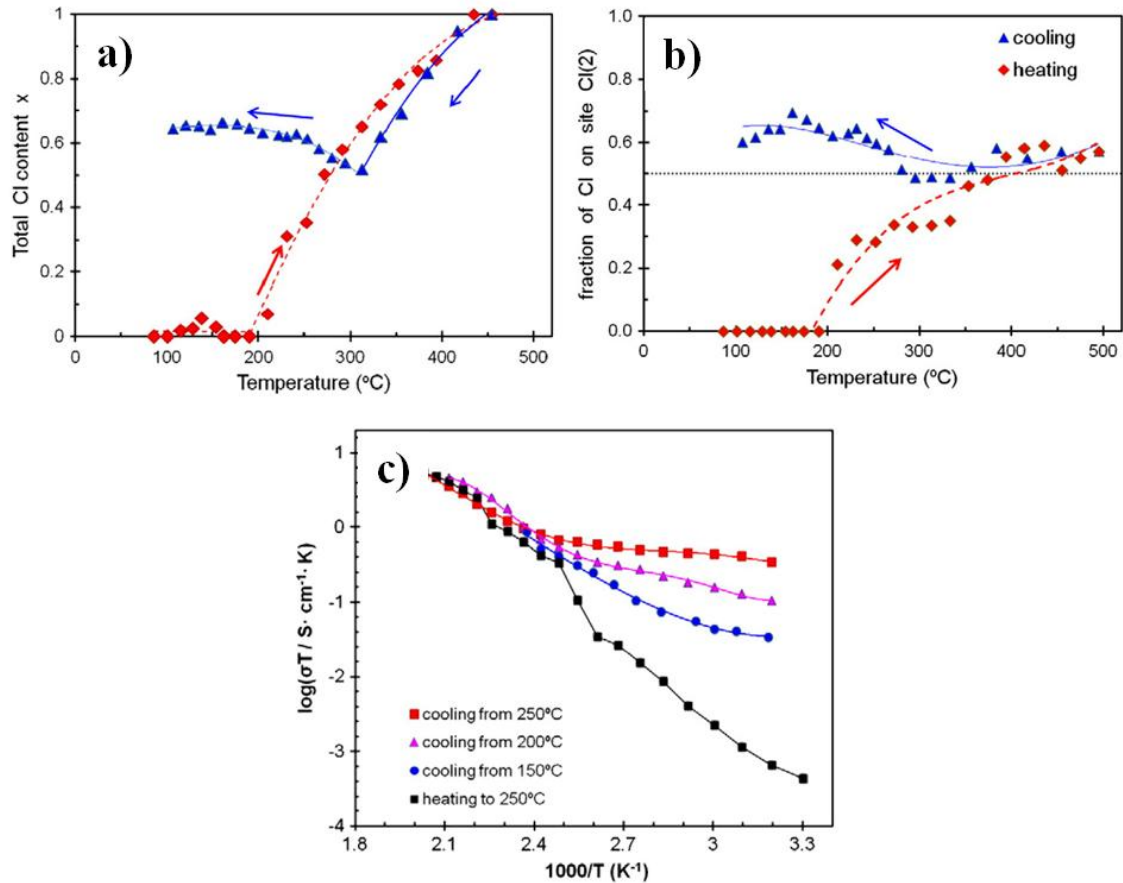


Figure I.21. (a) Evolution de la teneur en chlore en fonction de la température. (b) Evolution de la répartition des ions Cl⁻ dans les sites Cl1 et Cl2. (c) Courbe de conductivité en fonction de la température pour différentes températures de recuit. [88]

3.6. Autres systèmes

3.6.1. Les hydrures complexes

Le premier, et le plus connu, des exemples de conducteur ionique à base d'hydrure est le borohydrure de lithium $LiBH_4$ [22] qui présente, à 113°C, une transition de phase orthorhombique (phase basse température BT) vers une phase hexagonale (phase haute température HT), lui permettant de gagner 3 ordres de grandeur sur sa conductivité, celle de la phase HT étant de 10^{-3} S/cm à 118°C. La stabilisation de la phase HT à température ambiante a été longuement étudiée et l'ajout de LiI semble avoir résolu ce problème [90]. En effet, le composé $3LiBH_4 \cdot LiI$ (25 %mol de LiI) ne subit aucune transition de phase entre 25 et 120°C, et présente une conductivité de 10^{-4} S/cm à 298 K (10^{-8} S/cm pour $LiBH_4$ pur). La **Figure I.22** présente l'impact de l'ajout d'halogénure de lithium sur la conductivité ionique du système $LiBH_4$.

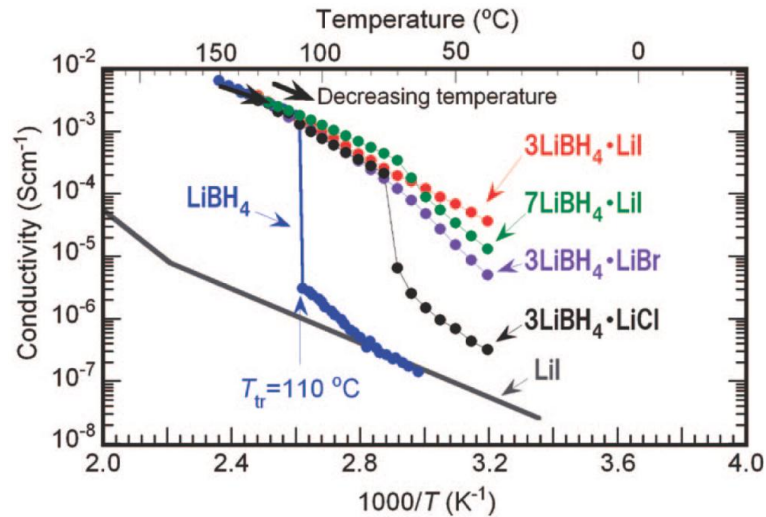


Figure I.22. Conductivité ionique en fonction de la température des composés LiBH_4 , Li et $\text{LiBH}_4\text{-LiX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ et I). [90]

Récemment, Ley *et al.* ont également montré une conductivité de 3×10^{-4} S/cm à température ambiante pour la famille de composés $\text{LiM}(\text{BH}_4)_3\text{Cl}$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Gd}$) [91].

La deuxième famille d'hydrures à base de $\text{Li}(\text{NH}_2)$ a également vu sa conductivité augmenter grâce à l'insertion de LiI conduisant à une conductivité de 10^{-5} S/cm à 298 K pour le composé $\text{Li}_3(\text{NH}_2)_2\text{I}$, au lieu de 3×10^{-9} S/cm [92].

3.6.2. L'oxynitride de phosphore et de lithium ou LiPON

Le LiPON de formule $\text{Li}_{3-x}\text{PO}_4\text{-N}_x$ (avec $x \sim 0.2$) peut être présenté comme une structure $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ avec un déficit en lithium [93]. Ce matériau, qui présente une conductivité de 3×10^{-6} S/cm à 298 K et une stabilité électrochimique comprise entre 0 et 5,4 V, est un électrolyte solide incontournable dans les microbatteries sous forme de couches minces [94]. L'étude de la composition $\text{Li}_3\text{P}_2\text{N}_{1.2}$, obtenue par pulvérisation cathodique, a montré que l'incorporation d'azote dans la structure vitreuse permet une très nette augmentation de la conductivité. Cette propriété a, par ailleurs, largement contribué à faire de ce matériau l'électrolyte de référence pour les batteries en couches minces.

4. La technologie Batterie « Tout-Solide »

Dans cette partie nous verrons l'utilisation des composés vu précédemment en tant qu'électrolytes dans des Batteries « Tout-Solide ». Après un bref historique de la technologie des microbatteries en couches minces qui ont été les premières batteries utilisant un électrolyte solide, nous nous attarderons sur les batteries construites autour des électrolytes vitreux et vitrocéramiques. Le but de cette partie est de présenter les verrous technologiques qui se sont posés aux équipes travaillant sur ces systèmes et comment celles-ci ont pu passer outre ces problèmes, afin que nous puissions à notre tour assembler des Batteries « Tout-Solide » performantes. Seront également présentés des travaux plus récents menés sur une nouvelle génération de batteries utilisant un électrolyte céramique, dont certaines ont été assemblées au laboratoire.

4.1. Les batteries type « Couches Minces » et les Microbatteries

L'histoire des batteries en couches minces commence en 1982 lors de l'annonce par la société japonaise Hitachi d'une « Batterie Tout-Solide en couches minces ». Cette batterie, de dimension 4x4 mm, était composée d'une couche de TiS_2 déposée par CVD ($1 \sim 3,7 \mu m$), d'une couche de LISICON $Li_{3,6}Si_{10,6}P_{0,4}O_4$ déposée par pulvérisation cathodique ($2 \sim 4 \mu m$) et d'une couche de Li obtenue par évaporation sous vide ($2 \sim 4 \mu m$). Cet assemblage délivrait une tension de 2,5 V pour une densité de courant comprise entre 3 et $16 \mu A/cm^2$ [95].

La **Figure I.23** présente le schéma simplifié d'une microbatterie en couches minces.

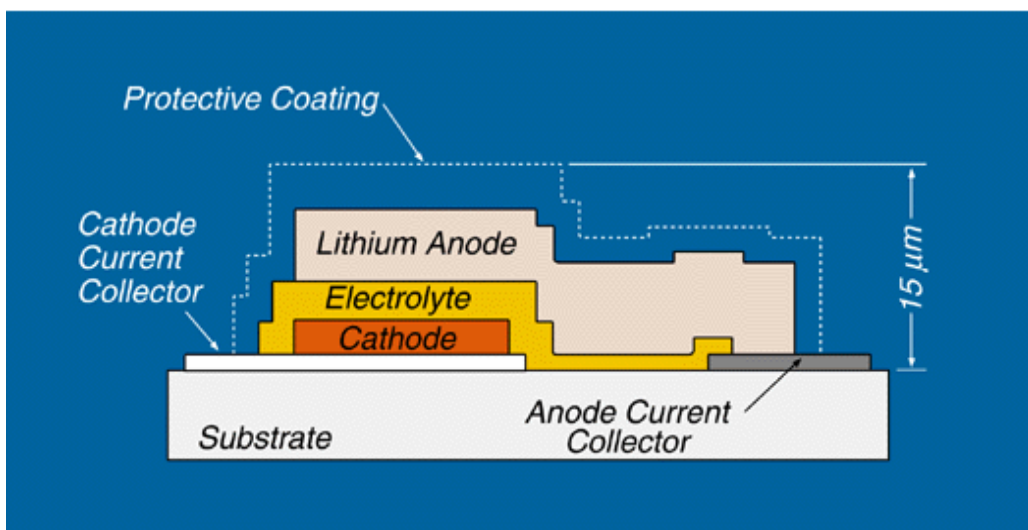


Figure I.23. Schéma d'une microbatterie. [96]

Cette technologie fut rapidement reprise par des groupes américains tels qu'Ever-Ready et Bellcore, qui ont remplacé le LISICON par des verres de chalcogénures tels que $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ ou $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ [97, 98]. En France, les équipes de Ribes et Levasseur qui s'étaient illustrées par leurs synthèses de verres et vitrocéramiques conductrices (voir paragraphe **2.4.1**) ont utilisé cette expertise pour l'assemblage de microbatteries [99, 100]. Notons que les travaux de Levasseur ont permis au Laboratoire de Chimie de Bordeaux (désormais ICMCB) de devenir une référence en matière de microbatteries.

La découverte du LiPON par les équipes de l'Oak Ridge National Laboratory aux Etats-Unis va relancer la dynamique de cette technologie et permettre une augmentation considérable des performances. Comme nous l'avons vu dans la partie **2.5**, le LiPON (ou $\text{Li}_{3-x}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$) est un verre présentant une conductivité de 2×10^{-6} S/cm à 298 K, une stabilité électrochimique jusqu'à 5,4 V et qui peut facilement être obtenu sous forme de couches minces par pulvérisation [93, 94]. L'utilisation de cet électrolyte permet d'élargir le nombre de combinaisons anode/cathode ce qui, par la suite, permet l'augmentation de la tension (de 2 à 5 V), de la densité de courant (jusqu'à 1 mA/cm²) et de la rétention de capacité (30000 cycles reportés pour LiCoO_2) des batteries en couches minces [101, 102].

De nombreuses recherches ont été menées pour remplacer le lithium à l'anode, son utilisation engendrant des problèmes de sécurité, du fait d'un risque de fusion lors de l'assemblage des circuits imprimés des composants électroniques de la batterie. [103-105].

Il apparaît dans la littérature que la technologie des microbatteries permet un gain substantiel sur les performances de certains matériaux d'électrode, en comparaison avec les batteries conventionnelles utilisant un électrolyte liquide. C'est le cas par exemple pour le silicium. En effet, l'équipe de Pecquenard *et al.* a récemment proposé une batterie Li / LiPONB / Si, présentant une rétention de capacité remarquable sur 1500 cycles, associée à une efficacité coulombique proche des 100% [106]. L'auteur explique que ces excellentes propriétés électrochimiques, comparées à celles des batteries conventionnelles utilisant un électrolyte liquide organique, sont en partie induites par la technologie «Tout-Solide». Il rapporte, par exemple, que l'utilisation d'un électrolyte solide permet de limiter les réactions à l'interface avec l'électrode (*i.e.* la SEI) et que la forte adhésion du silicium avec le LiPONB prévient la formation de fissures dues aux variations de volume.

Paradoxalement, la dimension des microbatteries, qui est leur plus grande qualité, est également leur plus grand problème. En effet, comme l'a reporté Dudney en 2005 [107], les densités d'énergie et de puissance des microbatteries sont limitées par l'épaisseur et la composition de l'électrode positive, comme illustré **Figure I.24**. Du fait de la grande diffusion du lithium dans ses feuillets, LiCoO_2 permet l'assemblage des microbatteries présentant les plus hautes densités de puissance et d'énergie (1 mW/cm^2 pour 1 mWh/cm^2).

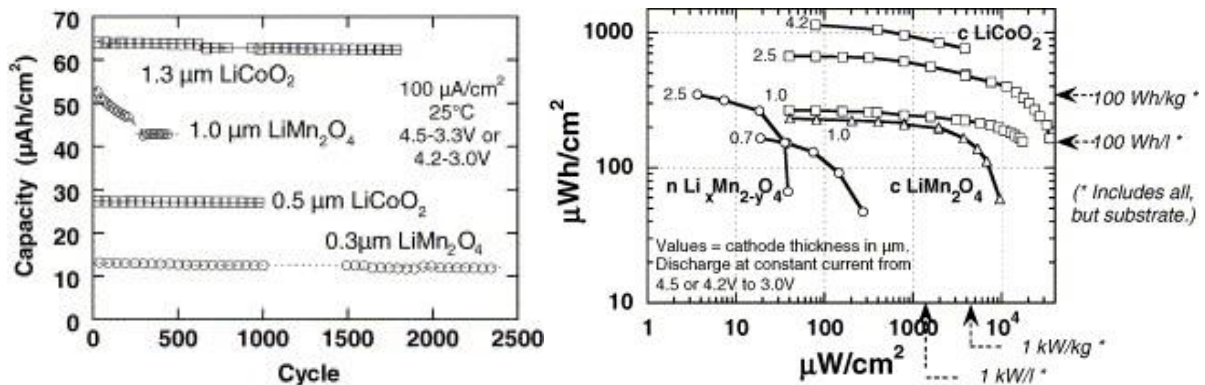


Figure I.24. Influence du matériau de cathode et de l'épaisseur de l'électrode sur les performances d'une microbatterie : rétention de capacité (gauche) et densité de puissance et d'énergie (droite) [107].

4.2. Les Batteries « Tout-Solide » Monolithiques Vitrocéramiques

Les microbatteries en couches minces que nous avons vues précédemment sont constituées d'une succession de couches extrêmement fines ($1\text{-}2 \mu\text{m}$). La capacité délivrée par la batterie est directement proportionnelle à l'épaisseur des électrodes qui, si elle devient trop importante, entraîne une augmentation significative des résistances internes et donc une plus grande polarisation, conduisant à terme à une diminution des performances. C'est dans l'objectif de passer des $\mu\text{Ah/cm}^2$ à des mAh/cm^2 que de nombreux groupes ont commencé à travailler sur des Batteries « Tout-Solide » dites monolithiques, constituées de couches de plusieurs centaines de microns d'épaisseur.

4.2.1. Les premières Batteries « Tout-Solide »

Dans les années 80, les groupes français qui initièrent les travaux sur les verres conducteurs, vont également développer les premières Batteries « Tout-solide ».

En 1984, Ménétrier a rapporté la première Batterie « Tout-Solide » 100% inorganique, s'appuyant sur les résultats de Knutz *et al.* avec le nitrure de lithium Li_3N [59, 108]. Comme on peut le voir sur la **Figure I.25**, la batterie consiste en un empilement d'une couche d'électrode TiS_2 , d'une couche de l'électrolyte vitreux $\text{Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3\text{-LiI}$ et d'un feuillet d'alliage

Li-Al utilisé comme contre-électrode. L'auteur montre que la capacité délivrée par la batterie peut être augmentée en réalisant une électrode mixte TiS_2 /électrolyte. Cette batterie vérifie d'ores et déjà deux critères nécessaires que l'on retrouvera plus tard pour la réalisation d'une Batterie « Tout-Solide » performante utilisant un électrolyte vitreux et vitrocéramique : l'utilisation d'une électrode mixte et d'un alliage de lithium.

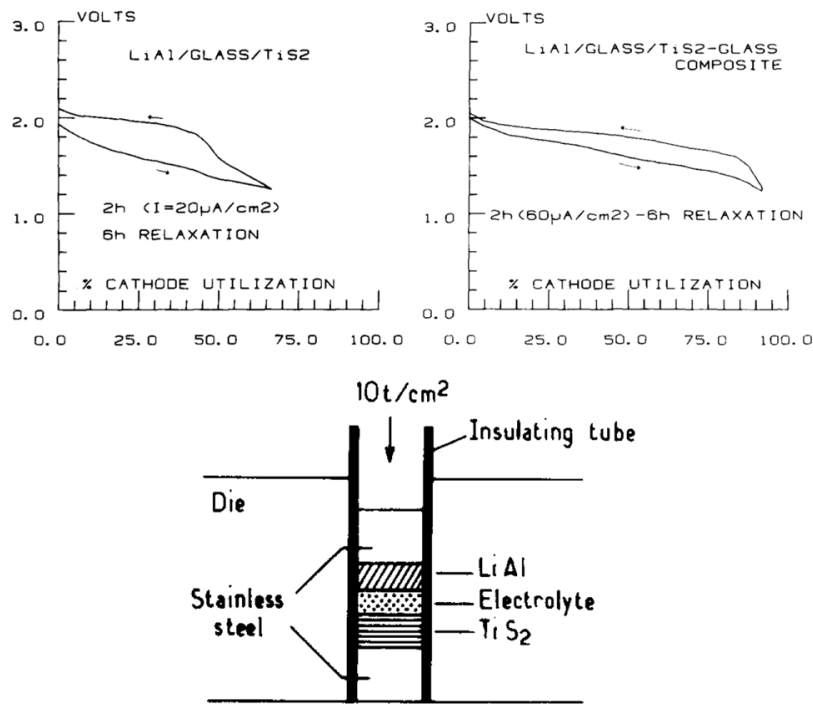


Figure I.25. Courbe de cyclage des batteries Li-Al / $Li_2S-B_2S_3-Li$ / TiS_2 et schéma du dispositif de cyclage [59]

4.2.2. La deuxième génération de Batteries « Tout-Solide »

A la fin des années 90, les travaux des équipes de Takada et de Tatsumisago ont permis l'émergence d'une nouvelle génération de Batteries « Tout-Solide » à haut potentiel [67, 73, 109, 110]. Le matériau d'électrode choisi est $LiCoO_2$, excellent conducteur électronique et ionique, déjà commercialisé dans les accumulateurs Li-ion de Sony.

A cette époque, se sont établis des protocoles d'assemblage et de caractérisation électrochimique des Batteries « Tout-Solide » qui ont perduré jusqu'à aujourd'hui :

- La batterie est réalisée dans une matrice isolante en polycarbonate de diamètre 10 mm, par pressage à froid des couches d'électrode et d'électrolyte. L'épaisseur de la batterie obtenue est de l'ordre du millimètre, soit 100 fois plus qu'une batterie en couches minces. Le schéma du dispositif est présenté **Figure I.26**.

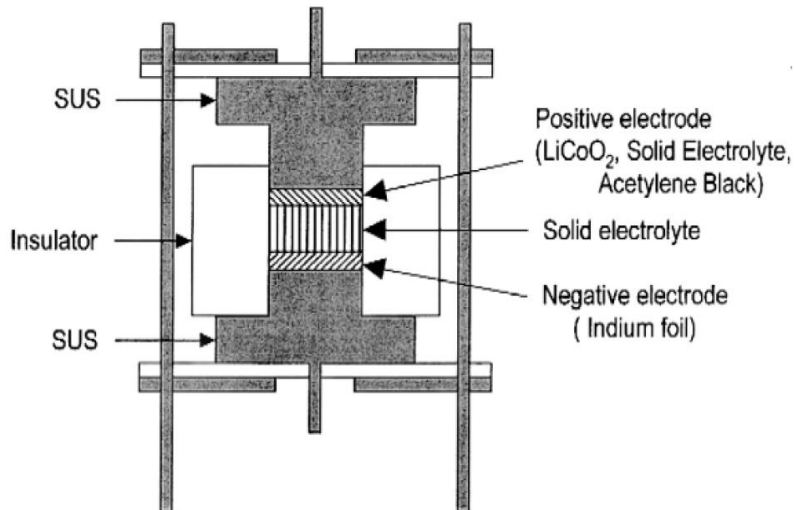


Figure I.26. Schéma d'une Batterie "Tout-Solide", d'après Komiya *et al.* [110]

• Les électrodes, dites composites, sont obtenues par mélange du matériau actif avec l'électrolyte et un additif conducteur. Les proportions de chacun des constituants constituent un paramètre clé influençant fortement les performances des batteries. L'addition d'électrolyte permet d'assurer un bon transport des ions lithium mais également d'optimiser l'interface avec l'électrode. La **Figure I.27** présente les clichés M.E.B des différents constituants d'une batterie [111].

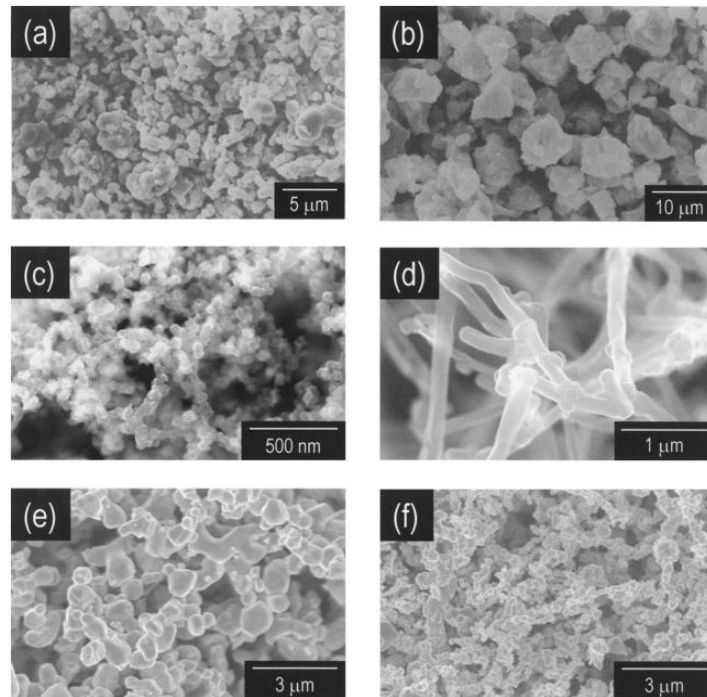


Figure I.27. Clichés M.E.B de LiCoO₂ (a), de l'électrolyte 80Li₂S-20P₂S₅ (b) et de différents additifs conducteurs: noir d'acétylène (c), VGCF (d), TiN (e) et Ni (f) [111].

- La couche séparatrice d'électrolyte devant être suffisamment épaisse pour supporter la mise en forme, et suffisamment fine pour ne pas entraîner une trop forte polarisation, sa masse d'électrolyte a été fixée à 80 mg.

- La contre-électrode utilisée est un alliage indium-lithium. Cet alliage est obtenu spontanément au bout de 12 heures par mise en contact d'un feuillet d'indium et de lithium. Bien que les électrolytes présentent une bonne stabilité face au lithium d'après les tests de stabilité électrochimique, l'utilisation de l'alliage lui a été préférée, mais aucune explication n'a été donnée pour expliquer ce choix [67].

- Un jeu de vis est utilisé afin de maintenir une pression constante lors du cyclage. Cette pression est nécessaire pour permettre un échange optimal des ions lithium aux interfaces.

- Les tests de cyclage sont réalisés à température ambiante et sous une densité de courant de $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ou un de ses multiples. Ces valeurs sont en effet récurrentes dans les articles traitant des Batteries « Tout-Solide » utilisant un électrolyte à base de soufre.

Ces critères ont abouti à l'assemblage de Batteries « Tout-Solide » performantes délivrant des capacités comprises entre 70 et 110 mAh/g à température ambiante [67, 73, 110, 112]. Une courbe de cyclage classiquement obtenue pour le couple $\text{LiCoO}_2 / \text{In-Li}$ est montrée **Figure I.28**.

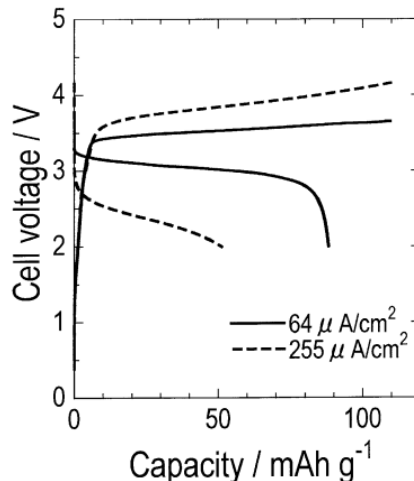


Figure I.28. Courbe de cyclage d'une batterie $\text{LiCoO}_2 / \text{Li}_2\text{S-SiS}_2\text{-Li}_4\text{SiO}_4 / \text{In-Li}$ [110].

Concernant les matériaux d'électrode positive à haut potentiel, très peu de matériaux en dehors de LiCoO_2 ont été testés dans la littérature des Batteries « Tout-Solide ». Nous retrouvons ainsi les spinelles LiMn_2O_4 et $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_4$, qui présentent des rétentions de

capacité de 60-70 mAh/g [113, 114], ainsi que le lamellaire $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, 110 mAh/g [115] pendant une vingtaine de cycles. En outre, le principal argument des Batteries « Tout-Solide » étant la stabilité électrochimique de l'électrolyte, il est étonnant de ne pas trouver d'études sur des matériaux à très haut potentiel tels que LiCoPO_4 , ce qui soulève de nombreuses questions sur la détermination de la stabilité électrochimique de ces électrolytes, questions aux quelles nous tâcherons d'apporter des réponses dans le prochain chapitre.

Du point de vue de l'additif conducteur utilisé dans les électrodes, Mizuno a mis en évidence que l'utilisation des fibres de carbone VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber) permet l'obtention d'une percolation électronique optimale conduisant à de meilleures rétentions de capacité [111]. De plus, des électrodes préparées sans additif conducteur mais avec 70% de LiCoO_2 ont montré d'excellentes performances électrochimiques, LiCoO_2 assurant le transport des électrons [116].

A partir de 2005 et de la découverte de la vitrocéramique $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$, l'équipe d'Hayashi a étudié de nombreux matériaux d'électrode négative, dont certains exemples sont résumés dans le **Tableau I.2**. La plupart des études s'articulent notamment autour des composés M_xS_y ou M_xP_y , le but étant de créer un réseau continu à base de phosphore et de soufre entre l'électrode et l'électrolyte. Parmi ces composés, $\text{Cu}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ s'illustre par une rétention de capacité de 100 mAh/g pendant 2000 cycles [117].

Tableau I.2. Exemple de Matériaux d'électrode négative étudiés en Batterie « Tout-Solide ».

Matériau	Densité de courant	Rétention de Capacité	Référence
SnS-P₂S₅	64 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	400 mAh/g après 70 cycles	[118]
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	64 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	800 mAh/g (1 ^{er}) - 350 mAh/g (20 ^{ème})	[119]
NiS	1.3 mA/cm ²	360 mAh/g pendant 50 cycles	[120]
Cu_xMo₆S_{8-y}	1.28 mA/cm ²	100 mAh/g pendant 2000 cycles	[117]
NiP₂	64 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	600 mAh/g pendant 4 cycles	[121]
Black P	3.8 mA/cm ²	500 mAh/g pendant 150 cycles	[122]
SnP_{0.94}	1.3 mA/cm ²	1000 mAh/g	[123]

Néanmoins, les meilleurs résultats sont obtenus avec le composé $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, matériau de prédilection pour l'électrode négative des Batteries « Tout-Solide ». En effet, ce composé est très étudié dans le domaine des accumulateurs Li-ion car il ne souffre d'aucune expansion

volumique durant les phases d'insertion/désinsertion et peut supporter des régimes de cyclage extrêmement élevés [124]. Ainsi, une rétention de capacité de 140 mAh/g pendant 700 cycles a pu être obtenue pour une batterie utilisant l'électrolyte $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-P}_2\text{S}_3$ [79]. Ce résultat a été obtenu à 100°C et à une densité de courant de 12.7 mA/cm^2 , soit un régime de 1 Li^+ par minute.

Dans la littérature, toutes les Batteries « Tout-Solide » utilisant un électrolyte à base de soufre ont été testées avec une contre-électrode à base d'indium ou d'alliage indium-lithium, bien que les électrolytes se soient révélés stables face au lithium métallique, comme nous l'avons vu dans la partie 2.4.2. Ce n'est qu'en 2012 que Nagao a présenté la réactivité entre l'électrolyte $80\text{Li}_2\text{S-}20\text{P}_2\text{S}_5$ et le lithium [125] au travers de l'étude par cyclage galvanostatique d'une batterie symétrique $\text{Li} / 80\text{Li}_2\text{S-}20\text{P}_2\text{S}_5 / \text{Li}$. La différence de potentiel induite par le passage d'un courant dans la cellule va entraîner le transfert du lithium d'une électrode à l'autre par dissolution puis dépôt. Comme on peut le voir sur la **Figure I.29a**, cette différence de potentiel s'effondre brutalement après une dizaine d'heures, jusqu'à une complète mise en court-circuit de la batterie après trente heures.

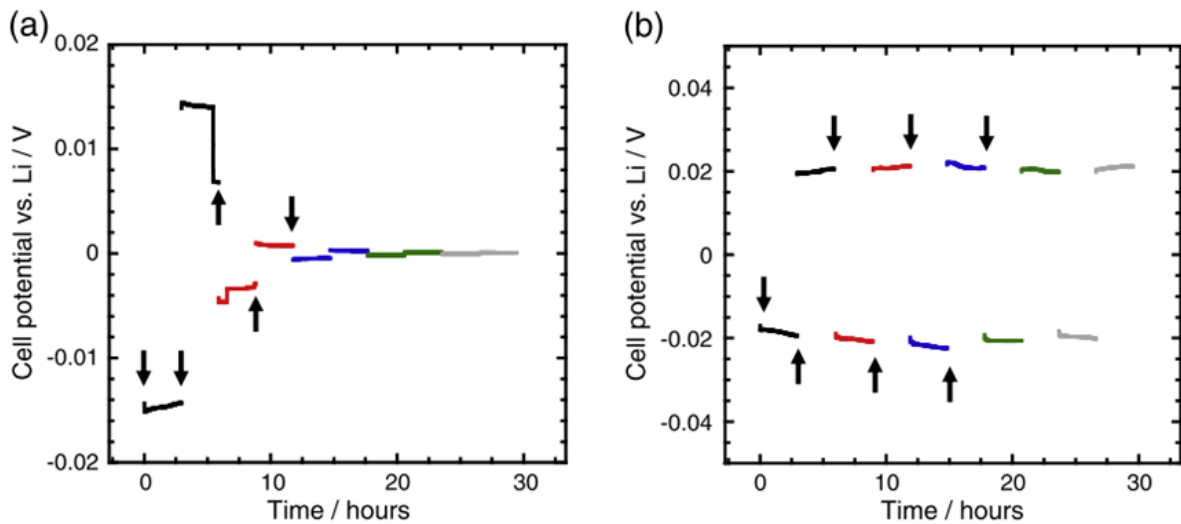


Figure I.29. (a) Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie $\text{Li} / 80\text{Li}_2\text{S-}20\text{P}_2\text{S}_5 / \text{Li}$ et (b) $\text{Li} / \text{Li-PVD} / 80\text{Li}_2\text{S-}20\text{P}_2\text{S}_5 / \text{Li-PVD} / \text{Li}$. [125].

Ce phénomène a pu être limité par dépôt d'une fine couche de lithium par PVD (Physical Vapor Deposition), permettant une surface de contact lithium/électrolyte, et donc une meilleure réversibilité de la dissolution/dépôt comme montré sur la **Figure I.29b**.

Néanmoins, l'auteur n'est pas rentré dans les détails concernant cette brusque chute de potentiel qu'il associe à des micros court-circuit à l'interface entre le lithium et l'électrolyte.

4.2.3. Vers des batteries de hautes performances

Les performances des batteries citées précédemment sont essentiellement dues au fait que les verres et vitrocéramiques à base de soufre sont facilement déformables et permettent d'obtenir d'excellents contacts entre les particules de matière active et l'électrolyte lors de la mise en forme. Les interfaces sont donc la clé de la réalisation d'une Batterie « Tout-Solide » performante, et leur optimisation va permettre l'assemblage de batteries à très haute densité de puissance.

En 2006, l'équipe d'Ohta a mis en évidence la formation d'une couche isolante à la surface de LiCoO_2 lors de la phase de cyclage [126]. L'hypothèse avancée par cette équipe est que la trop grande différence de conductivité électronique entre LiCoO_2 et l'électrolyte solide entraîne une migration des ions Li^+ vers le matériau d'électrode, conduisant de ce fait à une interface appauvrie ioniquement et donc très fortement isolante. On parle ici d'une couche de charge d'espace.

Pour limiter ce phénomène, LiCoO_2 est enrobé par une couche nanométrique de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui sert de tampon. Comme on peut le voir **Figure I.30**, une couche d'enrobage de seulement 5 nm de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, obtenue par réaction sol-gel, permet de réduire la résistance d'un facteur 20, passant de 1000 Ohm à seulement 50 Ohm. Cette résistance est ensuite réduite à une dizaine d'ohms par enrobage d'une couche de 8-12 nm de LiNbO_3 , matériau plus conducteur que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [127].

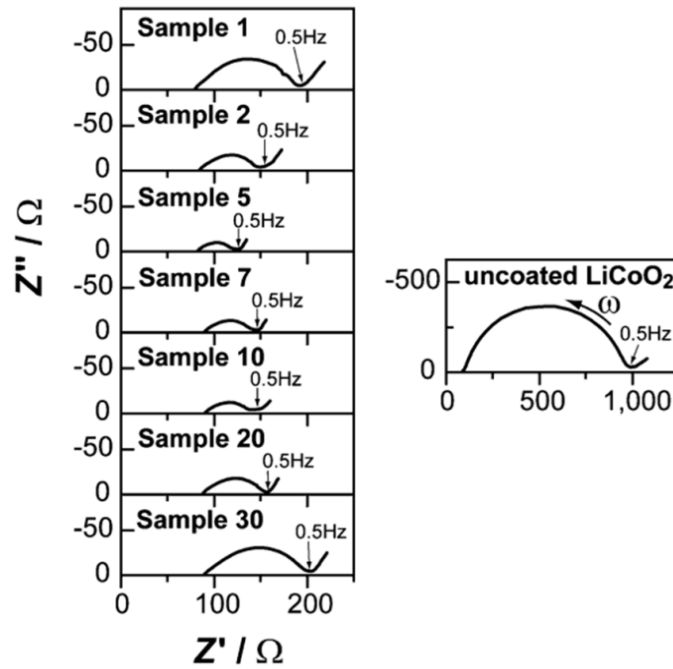


Figure I.30. Représentation de la résistance de la couche de charge d'espace en fonction de l'épaisseur d'enrobage par $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Le numéro de l'échantillon correspond à l'épaisseur en nm.

[126]

Cette couche de charge d'espace a également été observée pour d'autres matériaux d'électrode positive tels que LiMn_2O_4 et $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, et l'enrobage par $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a permis d'en améliorer les performances électrochimiques [115, 128].

En 2009, Sakuda *et al.* ont également étudié cette couche de charge d'espace en choisissant d'enrober les particules de LiCoO_2 par une couche vitreuse de Li_2SiO_3 [129, 130], matériau présentant une excellente conductivité ionique et ne possédant aucun métal de transition susceptible de réagir.

L'analyse par Microscopie Electronique à Transmission de l'interface entre le LiCoO_2 et l'électrolyte $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ a révélé que la migration des ions lithium n'était pas le seul phénomène entraînant la formation d'une couche isolante [131]. Comme on peut le voir sur la **Figure I.31i**, une interdiffusion des éléments Co, P et S s'opère entre le matériau et l'électrolyte, formant une couche interfaciale isolante d'à peu près 100 nm d'épaisseur. L'enrobage des particules de LiCoO_2 par Li_2SiO_3 permet de réduire l'épaisseur de cette couche à une vingtaine de nanomètres (**Figure I.31ii**).

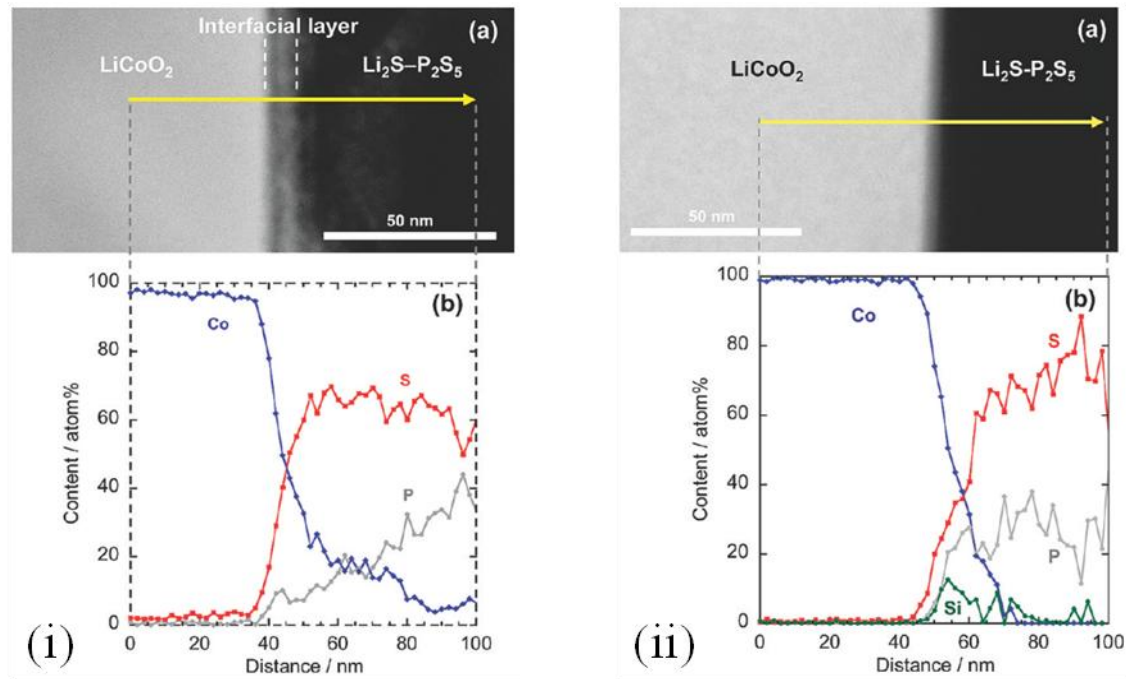


Figure I.31. Cliché en HAADF-STEM et profil EDX de l'interface entre le LiCoO₂ et l'électrolyte Li₂S-P₂S₅ après la première charge sans enrobage (i) et enrobé par Li₂SiO₃ (ii) [131].

L'enrobage de LiCoO₂ par Li₂SiO₃ a permis d'assembler des Batterie « Tout-Solide » présentant de très hautes densités de puissance. Ainsi, une cellule Li₂SiO₃-LiCoO₂/Li₂S-P₂S₅/In-Li a délivré une capacité de 100 mAh/g à 100°C et à une densité de courant de 40 mA/cm², soit un régime de 20C (1 Li⁺ en trois minutes). Cette batterie, a également été testée à -30°C et a délivré une capacité de 60 mAh/g à un régime de C/40 (1 Li⁺ en 40 heures).

L'équipe de Sakuda a également procédé à des tests d'enrobage double-couche sur le LiCoO₂ [132, 133]. En vue de diminuer la proportion d'électrolyte dans l'électrode, et donc d'améliorer la densité d'énergie comme illustré **Figure I.32**, LiCoO₂, préalablement enrobé par du LiNbO₃, est à nouveau enrobé par une couche de Li₂S-P₂S₅. Cette deuxième couche a permis à une batterie contenant 90 % massique de LiCoO₂ de délivrer une capacité de 100 mAh/g à un régime de C/20 (1 Li⁺ en 20 heures).

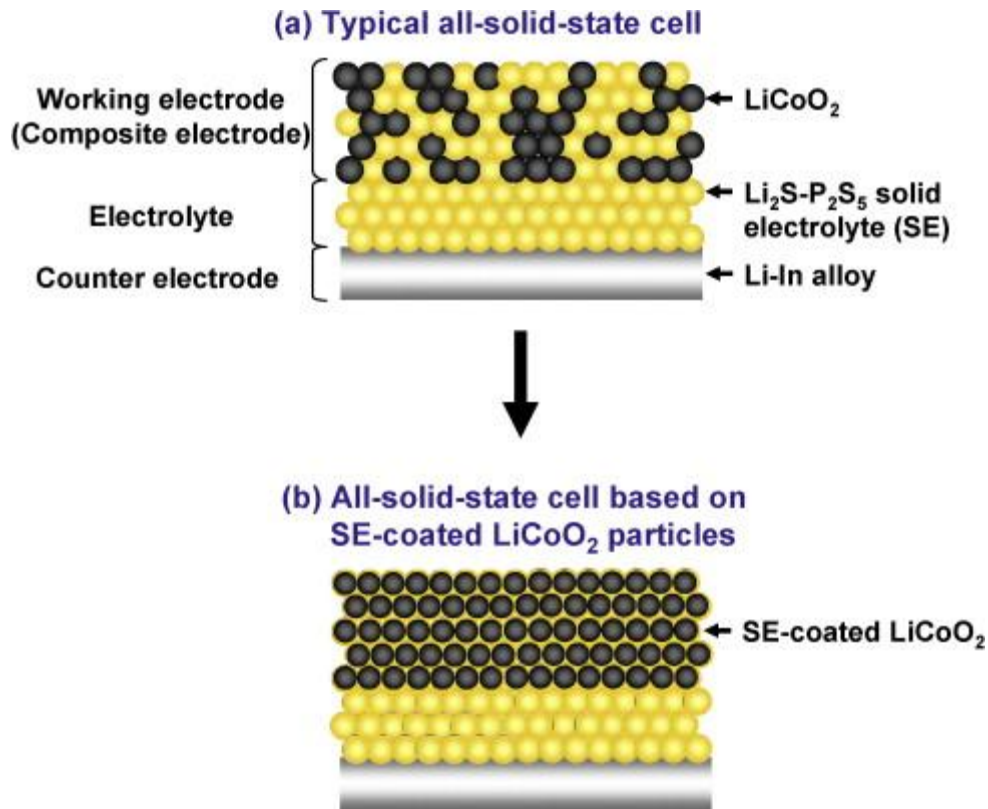


Figure I.32. Schéma d'une Batterie "Tout-Solide" utilisant LiCoO₂ enrobé par un oxyde (a) et LiCoO₂ enrobé par l'électrolyte Li₂S-P₂S₅ (b).

Récemment Hayashi s'est intéressé à une nouvelle voie de mise en forme des Batteries « Tout-Solide » permettant d'améliorer significativement les performances électrochimiques : le Pressage à Chaud [134]. Cette technique consiste à traiter thermiquement une poudre tout en maintenant une forte pression afin d'en améliorer la compacité. Ainsi, ce procédé a permis d'augmenter la conductivité de l'électrolyte en augmentant sa compacité, mais a permis également d'améliorer les interfaces électrode/électrolyte en entraînant une légère fusion de l'électrolyte. La première Batterie « Tout-Solide » complète LiCoO₂/Li₂S-P₂S₅/Li₄Ti₅O₁₂ a ainsi été assemblée, délivrant une capacité de 110 mAh/g de LiCoO₂.

4.3. Les Batteries « Tout-Solide » Monolithiques Céramiques

4.3.1. Electrolytes oxydes et phosphates

Comme nous l'avons vu précédemment, les verres et vitrocéramiques à base de soufre constituent des matériaux de choix quant à la réalisation de Batteries « Tout-Solide » performantes du fait de leur facile mise en forme. Malgré le grand nombre d'électrolytes céramiques, comme les NASICON ou les Grenats, que nous avons pu voir dans la première

partie de ce chapitre, très peu de batteries utilisant ces composés sont reportées. Cela peut être principalement expliqué par la difficulté de préparer des interfaces favorables à la bonne cyclabilité de ces cellules. Néanmoins, quelques groupes ont réussi à développer de nouvelles techniques pour mettre en forme des Batteries « Tout-Solide » Monolithiques Céramiques.

Une avancée majeure dans l'assemblage de ces batteries a été apportée par l'utilisation du Spark Plasma Sintering (SPS), ou Frittage Flash, comme voie de mise en forme. Cette technique a permis la réalisation d'une batterie monolithique, de 1.6 mm d'épaisseur, basée sur une structure « tout-NASICON » et présentant des performances électrochimiques comparables à celles d'une batterie Li-ion conventionnelle utilisant un électrolyte liquide [15].

Cette batterie, dont la courbe de cyclage est présentée **Figure I.33a**, consiste en un empilement symétrique $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3/\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ noté LVP/LAGP/LVP. Ces matériaux ont été choisis en suivant des critères de stabilité thermique, nécessaire pour supporter la mise en forme à 650°C, et de domaine d'activité électrochimique, le LAGP se réduisant en-dessous de 1.8 V. Pour compenser la faible conductivité du LAGP à température ambiante (10^{-4} S/cm), les tests électrochimiques ont été effectués entre 80 et 140°C, températures inenvisageables lorsque l'on utilise un électrolyte organique. Comme on peut le voir sur la **Figure I.33b**, les performances électrochimiques de la Batterie « Tout-Solide » sont tout à fait similaires à son homologue utilisant un électrolyte liquide.

Du fait de l'épaisseur de ces électrodes (300-800 μm), la batterie délivre une capacité surfacique entre 4 et 10 mAh/cm², largement supérieure aux quelques $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ délivrés par une microbatterie. De plus, cette batterie est totalement stable à l'air, ce qui n'est pas le cas des batteries utilisant les électrolytes vitrocéramiques à base de soufre.

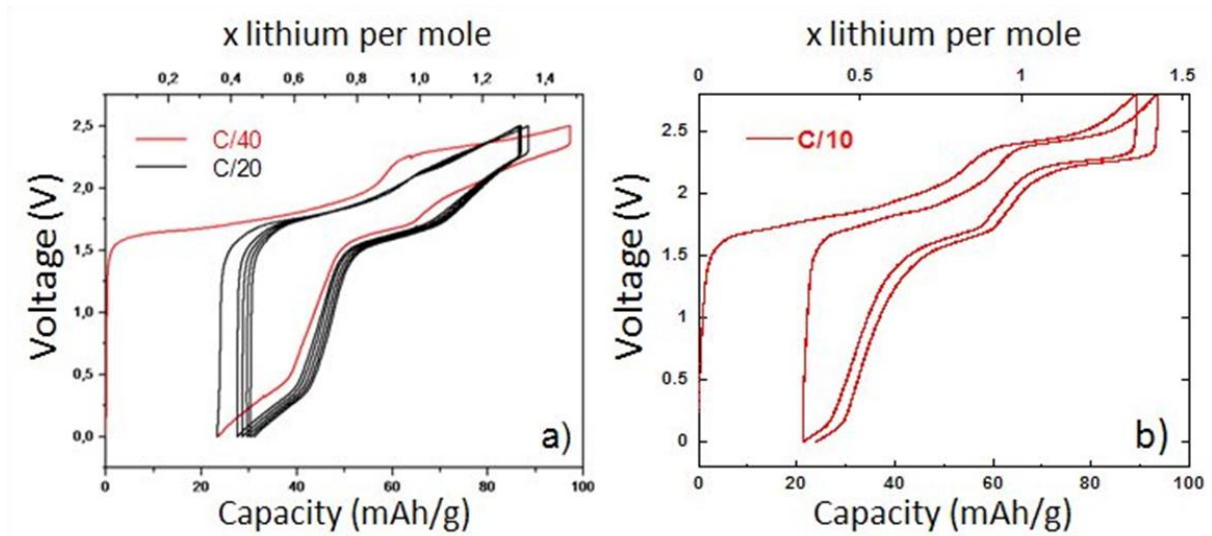


Figure I.33. (a) Courbe de cyclage galvanostatique d'une batterie LVP/LAGP/LVP (assemblée par SPS) à 80°C. (b) Batterie symétrique LVP/LVP utilisant un électrolyte liquide. [15, 135].

Ces résultats prometteurs sont malheureusement soumis au moins à deux verrous technologiques.

Le premier est celui de la réactivité entre les matériaux lors du traitement thermique. En effet, la plupart des électrolytes céramiques nécessitent une densification à très haute température ($\geq 650^\circ\text{C}$) pour atteindre une compacité suffisante nécessaire à une bonne conductivité, ce qui implique de trouver des matériaux d'électrode susceptibles d'être totalement inertes lors de ce traitement.

Le deuxième verrou est celui de la formulation de l'électrode. A l'instar des batteries utilisant des systèmes vitreux ou vitrocéramiques, l'électrolyte constitue ici le squelette de la batterie assurant le maintien des propriétés mécaniques de la batterie lors du cyclage. Une grande partie de la densité d'énergie est donc perdue dans la masse morte que constitue l'électrolyte.

Pour remédier à ces deux problèmes, Ohta a proposé une batterie intermédiaire de « Microbatterie Monolithique » [16]. Pour sa batterie, l'auteur a utilisé le grenat $\text{Li}_{6,75}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{12}$ comme électrolyte, LiCoO_2 comme électrode positive et le lithium comme négative. Pour contourner le problème que pose la densification du grenat à 1200°C , lui permettant d'atteindre $0,8 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ à 298 K, une couche de 500 nm de LiCoO_2 a été déposée par PLD sur une pastille d'électrolyte de 2 mm déjà frittée. L'assemblage a par la suite été traité à 600°C . Comme on peut le voir sur la **Figure I.34**, la batterie présente une excellente rétention de capacité de 125 mAh/g sur 100 cycles à une densité de courant de 3,5

$\mu\text{A}/\text{cm}^2$, soit un régime de C/20 (1 Li^+ en 20 heures). De plus, aucune réactivité n'intervient entre LiCoO_2 et le grenat, et ce même après 100 cycles comme en témoignent les clichés MEB de l'interface électrolyte/électrode.

Bien que la batterie soit très épaisse, il est très difficile de parler ici de batterie monolithique puisque la capacité surfacique délivrée n'est que de $32 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$. Néanmoins cela reste encourageant quant à une application possible de ces électrolytes. D'ailleurs une batterie $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{Li}$ a récemment été assemblée selon le même procédé [136].

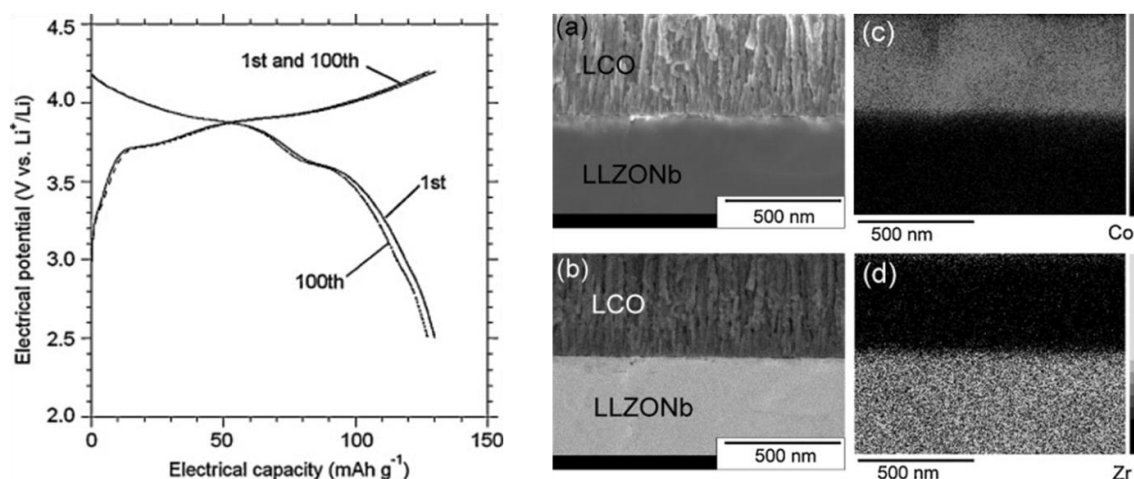
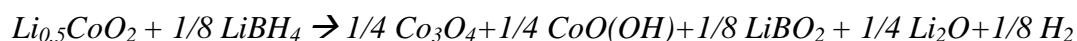


Figure I.34. Courbe de charge/décharge de la batterie $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}/\text{Li}$ (gauche). Clichés MEB de l'interface électrode/électrolyte après 100 cycles (droite). [16]

4.3.2. Electrolyte LiBH_4

Récemment Takahashi a rapporté la première Batterie « Tout-Solide » utilisant un borohydrure comme électrolyte [137]. Cette batterie a été cyclée à 120°C , température à laquelle LiBH_4 présente une conductivité suffisante et utilise une électrode composée de LiCoO_2 et de LiBH_4 dans des ratios massiques 10 pour 1. Cette cellule présente une capacité initiale de $157 \text{mAh}/\text{g}$ qui chute très rapidement à $18 \text{mAh}/\text{g}$ au dixième cycle du fait d'une très forte réactivité de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ avec LiBH_4 . Cette réactivité a été observée par spectroscopie RAMAN et a permis d'établir l'équation de réactivité suivante :



Cette réactivité a pu être limitée grâce à la fabrication d'une électrode en couches minces composée d'une couche de LiCoO_2 et d'une couche de Li_3PO_4 venant la protéger de LiBH_4 . La courbe de cyclage de cette batterie est présentée **Figure I.35**.

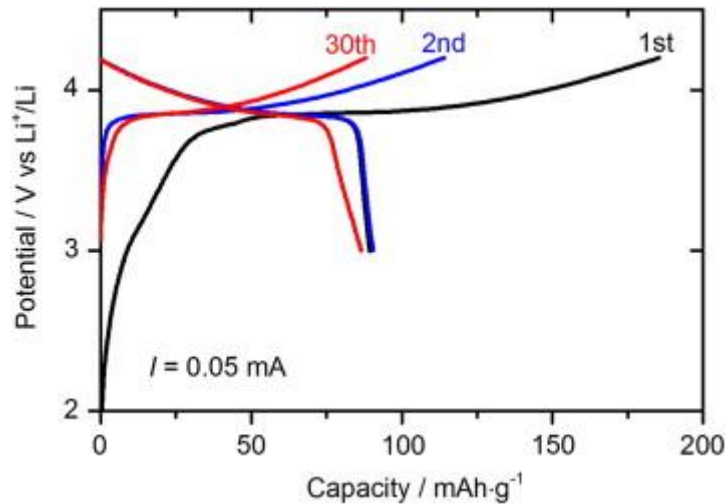


Figure I.35. Courbe de cyclage d'une batterie composée de $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_3\text{PO}_4/\text{LiBH}_4/\text{Li}$, à 0,05 mA et à 120°C . [137]

4.3.3. Electrolytes Argyrodites lithium.

L'étude de ces phases étant relativement récente, seul deux exemples de Batteries « Tout-Solide » utilisant les composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I) comme électrolyte solide sont rapportés.

La première Batterie « Tout-Solide » a été rapportée par Stadler en 2010, en collaboration avec Deiseroth, et utilisait $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ comme électrolyte solide [138]. L'électrode composite de cette cellule consistait en un mélange 70/30 (% massique) de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ enrobé de carbone (c-LTO) et d'électrolyte. La contre-électrode utilisée était un alliage Li-Al (0.4 V vs Li^+/Li^0) et le schéma de la cellule est présenté **Figure I.36a**. Les premiers tests effectués à température ambiante ont montré des performances électrochimiques extrêmement faibles, 10 mAh/g de cLTO à un régime de C/10, du fait de la conductivité ionique de l'électrolyte, 1×10^{-4} S/cm. Les capacités délivrées par la batterie ont pu être largement améliorées grâce à l'augmentation de la température de cyclage et 130 mAh/g de cLTO ont pu être obtenus à 75°C (**Figure I.36b**). Néanmoins, la cellule présente une mauvaise rétention de capacité due à l'expansion volumique de la contre-électrode Li-Al au cours du cyclage.

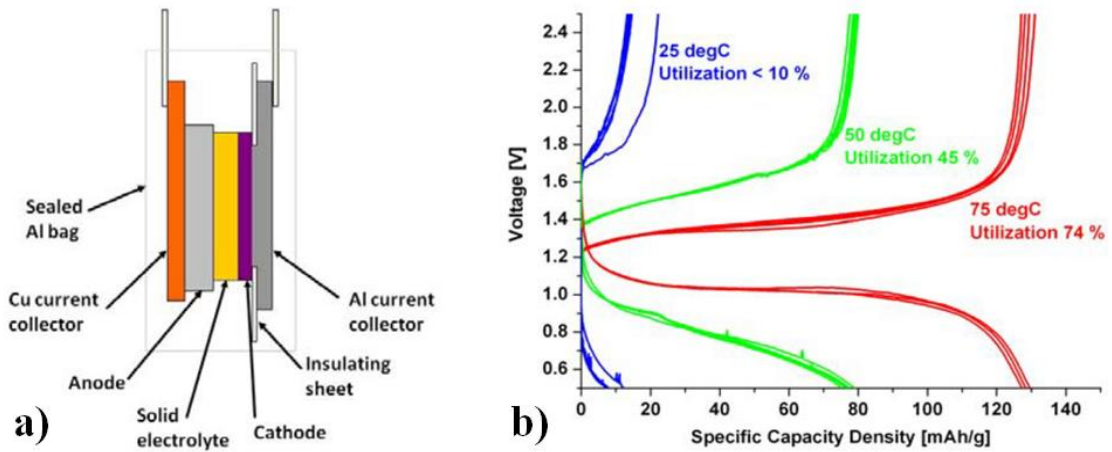


Figure I.36. (a) Schéma de la cellule c-LTO/Li₆PS₅Br/Li-Al utilisée pour les tests de cyclage, le diamètre est de 11 mm pour une épaisseur d'environ 200 μm. (b) Courbe de cyclage galvanostatique de la cellule à 25, 50 et 75°C, à 200 μA/cm² soit un régime de C/10. [138]

La deuxième Batterie « Tout-Solide » a été proposée par Rao et utilisait Li₆PS₅Cl comme électrolyte solide, Li₄Ti₅O₁₂ comme matériau actif et du noir de carbone comme additif conducteur [88]. Au cours de cette étude, Rao a montré que le broyage planétaire des éléments constitutifs de l'électrode composite permettait d'augmenter considérablement la capacité délivrée par la batterie, en comparaison avec un mélange classique en mortier, comme illustré **Figure I.37**. Ainsi une cellule Li₄Ti₅O₁₂/Li₆PS₅Cl/Li a montré une relativement bonne rétention de capacité de 60 mAh/g après 60 cycles à température ambiante. Il s'agit ici du deuxième exemple rapporté de Batterie « Tout-Solide » utilisant le lithium métallique comme contre-électrode.

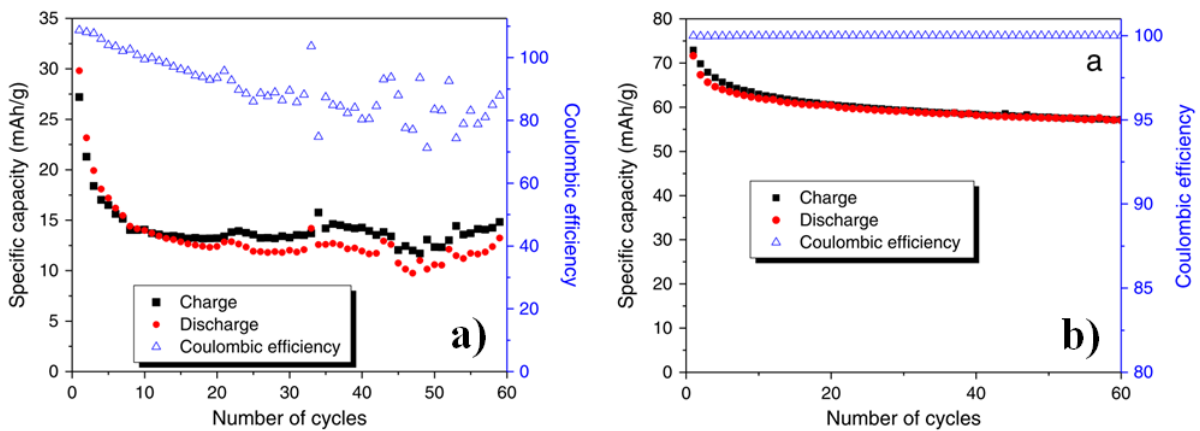


Figure I.37. Courbes de rétention de capacité pour une cellule Li₄Ti₅O₁₂/Li₆PS₅Cl/Li dont l'électrode composite a été préparé par broyage en mortier (a) et broyage planétaire (b) [88]

4.4. Les Batteries Li-S « Tout-Solide »

Comme nous l'avons vu précédemment dans les microbatteries en couches minces, notamment celles utilisant le silicium comme matériau d'électrode, l'usage d'un électrolyte solide permet d'obtenir de meilleures performances avec certains matériaux en comparaison avec les batteries conventionnelles. Ainsi, hormis l'aspect sécuritaire, les Batteries « Tout-Solide » apparaissent comme la solution aux limitations imposées par les électrolytes liquides. C'est dans l'optique de montrer l'intérêt des électrolytes solides que de nombreuses recherches ont été menées sur le système Li-S, système posant aujourd'hui de nombreux problèmes.

Dans la littérature, la technologie lithium-soufre, ou Li-S, apparaît comme une des meilleures alternatives aux batteries Li-ion [7]. Comme l'illustre la **Figure I.38a**, les véhicules électriques équipés des batteries utilisant la technologie Li-S présenteraient une autonomie de 400 km, soit deux fois l'autonomie des véhicules électriques utilisant la technologie Li-ion actuelle. De plus, le coût de ces batteries serait quatre fois moindre, passant de 600\$ à moins de 150\$ le kW/h. Malheureusement, la dissolution de la matière active au cours du cyclage constitue un verrou de taille, qui ne permet pas à cette technologie de répondre aux attentes des industriels à l'heure actuelle. En effet, comme on peut le voir sur la **Figure I.38b**, la réduction du soufre S_8 vers Li_2S passe par la formation de chaînes de polysulfures Li_2S_x ($1 \leq x \leq 8$), solubles dans l'électrolyte, qui se déposent sur la contre-électrode de lithium et entraînent une détérioration des performances électrochimiques. C'est dans le but de limiter ce phénomène de dissolution et donc d'améliorer les propriétés de ces batteries, que ces Batteries « Tout-Solide » Li-S ont été étudiées.

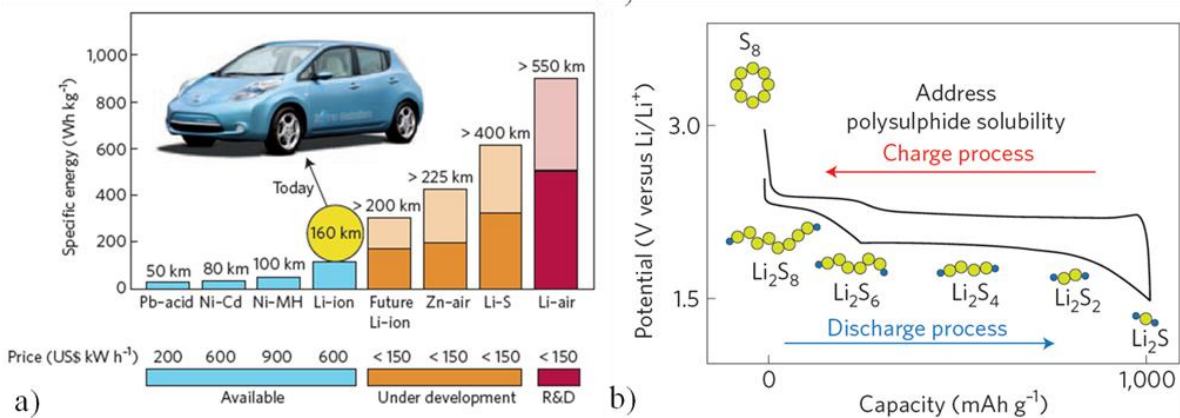


Figure I.38. Vue d'ensemble des différentes technologies de stockage d'énergie pour systèmes embarqués (a). Courbe de charge-décharge typique des batteries Li-S (b).

L'utilisation du soufre élémentaire S_8 , pour une application en Batterie « Tout-Solide » a posé de nombreux problèmes du fait du caractère extrêmement isolant de ce composé ($\sigma=5 \times 10^{-30}$ S/cm). Alors que la plupart des électrodes composites que nous avons vues précédemment sont obtenues par simple mélange au mortier, la préparation des électrodes composites à base de soufre a dû être optimisée. Dans la littérature, deux techniques ont été majoritairement utilisées : le broyage mécanique et le mélange en phase gazeuse.

La première, proposée par Machida [139], puis reprise et améliorée par le groupe d'Hayashi, a été celle du broyage mécanique. Pour compenser la trop faible conductivité du soufre, un mélange S/CuS obtenu par broyage mécanique de soufre et de cuivre a été utilisé dans les premières batteries. Ce dernier, mélangé dans un mortier avec l'électrolyte $80Li_2S/20P_2S_5$ et du noir d'Acétylène, a présenté une excellente rétention de capacité de 650 mAh/g pendant 20 cycles, à une densité de courant de $64 \mu A/cm^2$, fruit de plusieurs mécanismes réactionnels mettant en jeu CuS, S et l'alliage Li_xCuS [140]. Le mélange Li_2S/Cu a également été étudié mais présentait des performances électrochimiques moindres en comparaison avec son homologue utilisant le soufre élémentaire [141].

L'usage de cuivre fut rapidement abandonné, car trop lourd et trop cher, au profit d'un mélange plus classique : matière active, électrolyte et additif conducteur. En 2011 Nagao a présenté une Batterie « Tout-Solide » (Li-In)/S avec des propriétés électrochimiques largement supérieures à celles des batteries utilisant un électrolyte liquide organique [142]. Celle-ci, reposant sur le mélange simultané du soufre, de l'électrolyte $80Li_2S-20P_2S_5$ et du noir d'acétylène par broyage mécanique (25:50:25 respectivement), délivrait une capacité de 1450 mAh/g après dix cycles à une densité de courant de $64 \mu A/cm^2$, comme le montre la **Figure I.39i**.

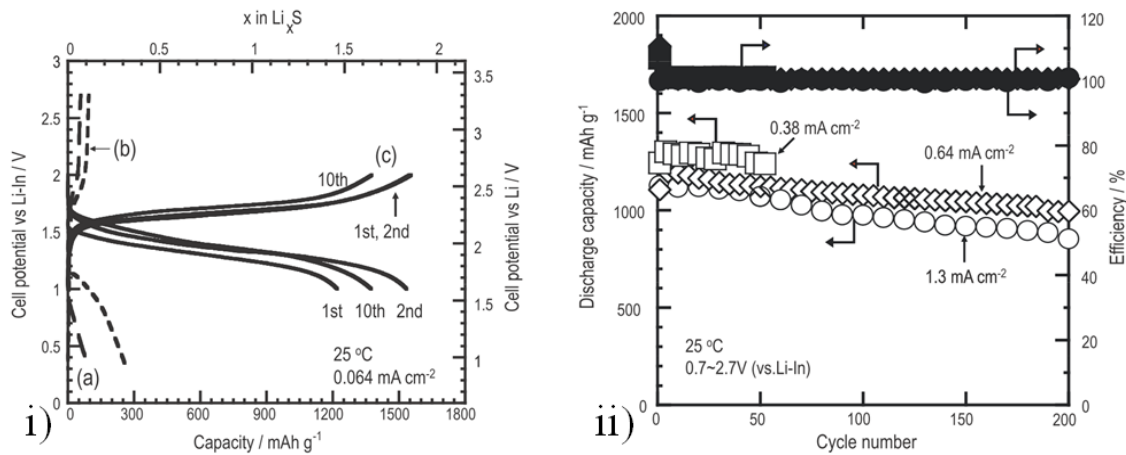


Figure I.39. (i) Influence de la préparation de la composite sur la capacité délivrée : au mortier (a), au mortier + broyeur planétaire (b) et au broyeur planétaire (c). (ii) Rétention de capacité de la composite préparée par broyage mécanique.

Néanmoins, lors de la charge, l'oxydation du Li₂S obtenue par réduction du soufre s'accompagne de l'oxydation du Li₂S contenu dans l'électrolyte. Ce phénomène, observable sur la courbe de cyclage où l'on peut remarquer que la capacité de la première charge est sensiblement supérieure à celle de la première décharge, conduit à une diminution rapide de la capacité par détérioration de l'électrode composite. Comme on peut le voir sur la **Figure I.39ii**, l'augmentation du régime de cyclage a permis de limiter l'oxydation de l'électrolyte et a conduit à une rétention de capacité de 1000 mAh/g pendant 200 cycles à une densité de courant de 1,3 mA/cm². Par ailleurs, il est intéressant de constater que l'allure de la courbe de cyclage de la **Figure I.39i** est sensiblement différente de celle de la **Figure I.38b**, laissant supposer des mécanismes réactionnels différents lors de l'utilisation d'un électrolyte solide dans lequel les polysulfures ne sont pas solubles.

En 2012, Nagao a présenté la première Batterie « Tout-Solide » Li-S, utilisant un dépôt par PVD de lithium pour stabiliser l'interface entre le lithium et l'électrolyte comme nous l'avons vu dans la partie 2.4.2 [125]. Cette batterie a délivré une capacité de 1000 mAh/g pendant 20 cycles à une densité de courant de 64 μA/cm², soit un régime de C/15 (1 Li⁺ en 15 heures).

La deuxième technique de préparation de l'électrode composite fut présentée par le groupe de Kanno et consistait en un mélange Solide-Gaz entre le soufre et un carbone poreux. Le but de cette technique est de mélanger par broyage mécanique le soufre et le carbone, puis

de les traiter thermiquement dans un tube scellé sous vide afin d'évaporer le soufre et d'améliorer l'homogénéité du mélange [143, 144]. Comme l'illustre la **Figure I.40a et b**, l'électrode composite préparée de cette manière présentait une rétention de capacité de 400 mAh/g pendant 5 cycles à une densité de courant de 0.13 mA/cm², en comparaison avec les 40 mAh/g délivrés par la composite préparée par simple broyage planétaire.

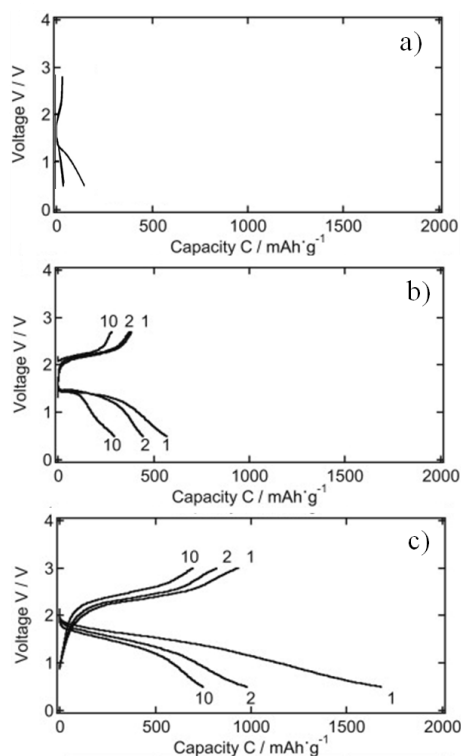


Figure I.40. Courbe de charge/décharge des électrodes composites préparées par broyage mécanique (a) et par mélange gaz-solide : soufre-noir d'acétylène (b) et soufre-CMK 3 (c) [143, 144]

Afin d'améliorer les performances électrochimiques de ces batteries, le noir d'acétylène a été remplacé par le CMK-3, un carbone présentant une structure bidimensionnelle de bâtonnets cylindriques. L'organisation structurale de ce carbone permet des contacts plus intimes entre l'électrolyte et le composite soufre-CMK-3 et donc de meilleures performances électrochimiques comme on peut le voir sur la **Figure I.40c**.

5. Conclusion

Dans cette première partie nous avons pu voir que la famille des conducteurs lithium- et sodium-ion est extrêmement vaste et étudiée depuis près d'un siècle par de nombreuses équipes à l'échelle internationale. Depuis une trentaine d'année, ces conducteurs ioniques ont donné lieu à une nouvelle génération de batteries dite « Tout-Solide » jugées plus sûres comparées aux batteries Li-ion conventionnelle du fait de l'inflammabilité de l'électrolyte, et porteuses de nombreuses promesses. Cette technologie est d'ores et déjà utilisée à l'échelle industrielle au travers des microbatteries, commercialisées notamment par la société STMicroelectronics. Néanmoins, l'augmentation des dimensions de ces batteries en vue d'augmenter leur densité d'énergie et de puissance, pose de nombreux problèmes tels que la polarisation induite par la résistance de l'électrolyte, la formulation d'électrodes composites présentant un réseau de transport électronique et ionique efficace ou encore l'accommodation des variations de volume des matériaux actifs.

Ces nouvelles Batteries « Tout-Solide » qualifiées de Monolithiques, sont en grande partie représentées par les groupes du Professeur Tatsumisago de l'Université d'Osaka et du Professeur Kanno du Tokyo Institute of Technology au travers de leurs travaux sur les électrolytes solides vitreux, vitrocéramiques et céramiques à base de soufre. Ces deux groupes présentent, depuis plus de vingt ans, des batteries toujours plus performantes basées sur des électrolytes solides de plus en plus conducteurs, allant même jusqu'à développer récemment des électrolytes possédant une conductivité ionique supérieure à celle d'un électrolyte organique.

Même si les électrolytes à base de soufre présentent les meilleures performances, il n'en demeure pas moins que leur utilisation reste problématique du fait de la forte réactivité de ces systèmes avec l'humidité. Ainsi, d'importants efforts sont déployés aujourd'hui sur les électrolytes phosphates, comme le NASICON $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$, et oxydes, comme le grenat $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Ces matériaux pouvant présenter des températures de mise en forme élevée (*i.e.* 650°C pour le NASICON et 1200°C pour le grenat), leur application en tant qu'électrolyte solide implique le développement de nouvelles voies d'assemblage telles que le frittage par S.P.S ou le dépôt par PVD.

Le **Tableau I.3** présente une vue d'ensemble des principaux conducteurs ioniques inorganiques que nous avons vus au cours de ce chapitre. Il présente leur conductivité à température ambiante, leur domaine de stabilité et quelques remarques sur leur utilisation en Batterie « Tout-Solide ».

Tableau I.3. Valeurs de conductivité à température ambiante, du domaine de stabilité électrochimique et remarques sur l'application comme électrolyte dans des Batteries « Tout-Solide » des principaux conducteurs lithium inorganiques et comparaison avec un électrolyte liquide organique conventionnel.

Electrolyte	Conductivité à 298 K (mS/cm)	Domaine de stabilité (V)	Remarques	Ref.
$\text{Li}_{6,75}\text{La}_3\text{Zr}_{1,75}\text{Nb}_{0,25}\text{O}_{12}$	0,8	0-5	Pastille densifiée à 1200°C ; dépôt PVD de LiCoO_2	[16]
$\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$	0,1	1,8-5	Mise en forme par SPS à 650°C ; cyclage à 80°C ; utilisation du LVP à 1,8 V	[15]
$\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-X}$	5	0-7	Système de référence dans le domaine des BTS ; nombreux matériaux actifs testés	[78]
$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$	12	0-5	Meilleur conducteur ionique à ce jour ; synthèse délicate	[17]
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	1,1	inconnue	Stable vis-à-vis du lithium comme contre-électrode	[88]
$\text{Li}_{3-x}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$	2×10^{-3}	0-5,4	Electrolyte de référence pour les microbatteries ; 30 000 cycles rapportés avec LiCoO_2	[102]
LiBH_4	0,1	inconnue	Forte réactivité avec LiCoO_2 ; utilisation d'une couche tampon Li_3PO_4	[137]
LP30	~10	0-4.6	Electrolyte liquide organique référence au laboratoire	

Dans la suite de notre exposé nous nous focaliserons sur l'étude de la nouvelle famille d'électrolytes solides présentés au cours de cet état de l'art : les Argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = Cl, Br ou I). Nous verrons ainsi la synthèse de ces composés, leur caractérisations physico- et électrochimiques et bien entendu leur application en tant qu'électrolyte solide dans une Batterie « Tout-Solide ». Nous tacherons ainsi de nous comparer aux autres systèmes cités ci-dessous et montrerons que les argyrodites peuvent être des candidates sérieux en tant qu'électrolytes solides inorganiques.

Chapitre II

Caractérisations physico- et électrochimique des électrolytes solides $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= Cl, Br ou I).

1. Introduction	67
2. Synthèses et Caractérisations des phases $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= Cl, Br ou I)	69
2.1. Paramètres de synthèse	69
2.2. Caractérisations des phases obtenues par broyage mécanique	69
2.2.1. <i>Caractérisation Structurale</i>	69
2.2.2. <i>Evaluation des propriétés de conduction</i>	71
2.2.3. <i>Mesure de la stabilité électrochimique</i>	75
2.3. Etude des composés traités thermiquement	77
2.3.1. <i>Calorimétrie Différentielle à Balayage</i>	77
2.3.2. <i>Influence des paramètres de recuit</i>	77
2.3.3. <i>Conductivité ionique</i>	79
2.3.4. <i>Bilan</i>	81
3. Optimisation de la synthèse de la phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	82
3.1. Evolution de la structure de l'électrolyte au cours du broyage	82
3.1.1. <i>Diffraction des rayons X</i>	82
3.1.2. <i>Microscopie Electronique à Balayage</i>	84
3.1.3. <i>Etude des composés par Résonance Magnétique Nucléaire</i>	85
3.1.4. <i>Bilan</i>	89
3.2. Impact du temps de broyage sur les propriétés de conduction	90
3.3. Caractérisation électrochimique de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ broyé 10h	92
3.3.1. <i>Etude par Voltammétrie cyclique de la stabilité électrochimique</i>	93
3.3.2. <i>Etude par cyclage galvanostatique de la stabilité électrochimique</i>	95
3.3.3. <i>Réactivité vis-à-vis du lithium</i>	99
4. Conclusions	104

1. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons vu de nombreux composés susceptibles d'assurer le rôle d'électrolyte solide dans une Batterie « Tout-Solide », qu'ils soient vitreux ou céramiques. L'état de l'art nous a montré que les composés soufrés présentent pour le moment les meilleures propriétés électrochimiques et ont donné lieu à des batteries de hautes performances [145, 146]. En ce sens nous avons choisi de nous intéresser à une nouvelle famille de composés, les Argyrodites lithium $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = Cl, Br ou I), présentant des propriétés de conduction ionique intéressantes. Cette famille s'inscrit dans la continuité des systèmes vitrocéramiques $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ d'Hayashi et de $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ de Kanno, celle-ci étant obtenue à partir des précurseurs Li_2S , P_2S_5 et LiCl .

Dans la littérature, seules deux équipes ont majoritairement travaillé sur ces composés, celle de Deiseroth en Allemagne [87] et celle de Rao à Singapour [89]. La première synthèse, établie par Deiseroth en 2008, consistait en une réaction à l'état solide en tube scellé sous vide à 550°C pendant 7 jours. Les céramiques obtenues après ce traitement présentaient des conductivités ioniques de l'ordre de 10^{-4} S/cm pour $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, et de seulement 10^{-7} S/cm pour $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$.

La durée de cette synthèse, relativement longue, a été considérablement diminuée par Rao grâce à une étape préliminaire de broyage planétaire, consistant en un broyage de 20 heures dans une jarre en agate, suivi d'un traitement thermique à 550°C pendant 5 heures. Cette synthèse en deux étapes, d'une durée de seulement 25 heures, a permis une augmentation significative de la conductivité de 0,1 à 7×10^{-3} S/cm pour $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ par exemple [89].

L'objectif de ce second chapitre est d'étudier en détails les propriétés structurales, de conductivité et de stabilité électrochimique des composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = Cl, Br ou I) préparés selon le procédé en deux étapes établi par Rao, en vue de leur intégration dans une Batterie « Tout-Solide ».

Ainsi, seront évaluées dans un premier temps les propriétés structurales, de conductivité et de stabilité électrochimique des trois composés après l'étape de broyage mécanique. Par la suite nous étudierons l'impact d'un traitement thermique sur les propriétés structurales et de conduction de nos électrolytes, et constaterons que cette étape ne contribue pas à une amélioration des performances des Argyrodites.

Notre étude montrera que $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ est la phase la plus intéressante et nous tâcherons d'optimiser ses performances en évaluant l'impact des paramètres de broyage sur les propriétés de ce composé. Dès lors que nous aurons isolé les paramètres idéaux de préparation de la phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, nous évaluerons sa stabilité électrochimique par une étude couplée de spectroscopie d'impédance et de cyclage galvanostatique avant d'observer son comportement face à une électrode en lithium métallique.

2. Synthèses et Caractérisations des phases Li₆PS₅X (X= Cl, Br ou I)

2.1. Paramètres de synthèse

Les trois composés Li₆PS₅Cl, Li₆PS₅Br et Li₆PS₅I ont été synthétisés par broyage planétaire à partir des précurseurs Li₂S (Sigma Aldrich, 98%), P₂S₅ (Sigma Aldrich, 99%) et LiX (X= Cl, Br ou I) (Acros Organics, 99%) selon l'équation de réaction suivante :



L'étape de broyage planétaire a été réalisée sur une masse totale de précurseur de 1 g, les réactifs étant en proportion stœchiométrique, avec 15 billes de broyage en zircone (ZrO₂) de 10 mm de diamètre, dans une jarre de broyage en zircone de 45 ml. La synthèse a été effectuée à une vitesse de 600 tours par minute pendant vingt heures, avec une Pulverisette 7 de Fritsch. Du fait de la réactivité des précurseurs avec l'air, les jarres de broyage ont été remplies puis fermées hermétiquement en boîte-à-gant sous atmosphère d'argon, avant d'être transférées dans le broyeur. Le principe de la synthèse par broyage planétaire est présenté en **annexe 1**.

Le traitement thermique des poudres obtenues après broyage planétaire a été réalisé sur des pastilles de 200 mg densifiées à froid sous une pression de 375 MPa, dans un creuset en alumine (Al₂O₃) introduit dans un autoclave scellé sous argon. L'autoclave a ensuite été placé dans un four tubulaire et traité à 550°C pendant 5 heures.

2.2. Caractérisations des phases obtenues par broyage mécanique

2.2.1. Caractérisation structurale

Comme nous pouvons le voir sur la **Figure II.1**, les diagrammes de diffraction des Rayons X des trois Argyrodites préparées par broyage planétaire présentent des pics caractéristiques des composés Li₆PS₅Cl, Li₆PS₅Br et Li₆PS₅I, mais extrêmement larges. L'affinement Le Bail de ces diagrammes de diffraction a permis de décrire ces composés dans une maille cubique de groupe d'espace F-43m [147], avec des paramètres de maille égaux à 9,8397(4), 9,9689(4) et 10,1490(7) Å pour les phases chlorée, bromée et iodée respectivement. Ces paramètres sont en accord avec ceux donnés par les fichiers de la base de données ICSD (Li₆PS₅Br: n°418488, Li₆PS₅I: n°418489, Li₆PS₅Cl: n°418490). De plus, comme on pouvait s'y attendre, l'augmentation des paramètres de maille, et donc du volume de ces trois composés (V_{Cl} = 953 Å³, V_{Br} = 991 Å³ et V_I = 1045 Å³), est directement liée à l'augmentation du rayon ionique des halogènes. Enfin, l'étude de la largeur des pics de

diffraction a permis, d'après l'équation de Scherrer [148], d'évaluer la taille des cristallites à environ 15 nm pour les trois composés. Notons également que le fond continu très élevé laisse présager l'existence d'une phase amorphe dans les trois cas.

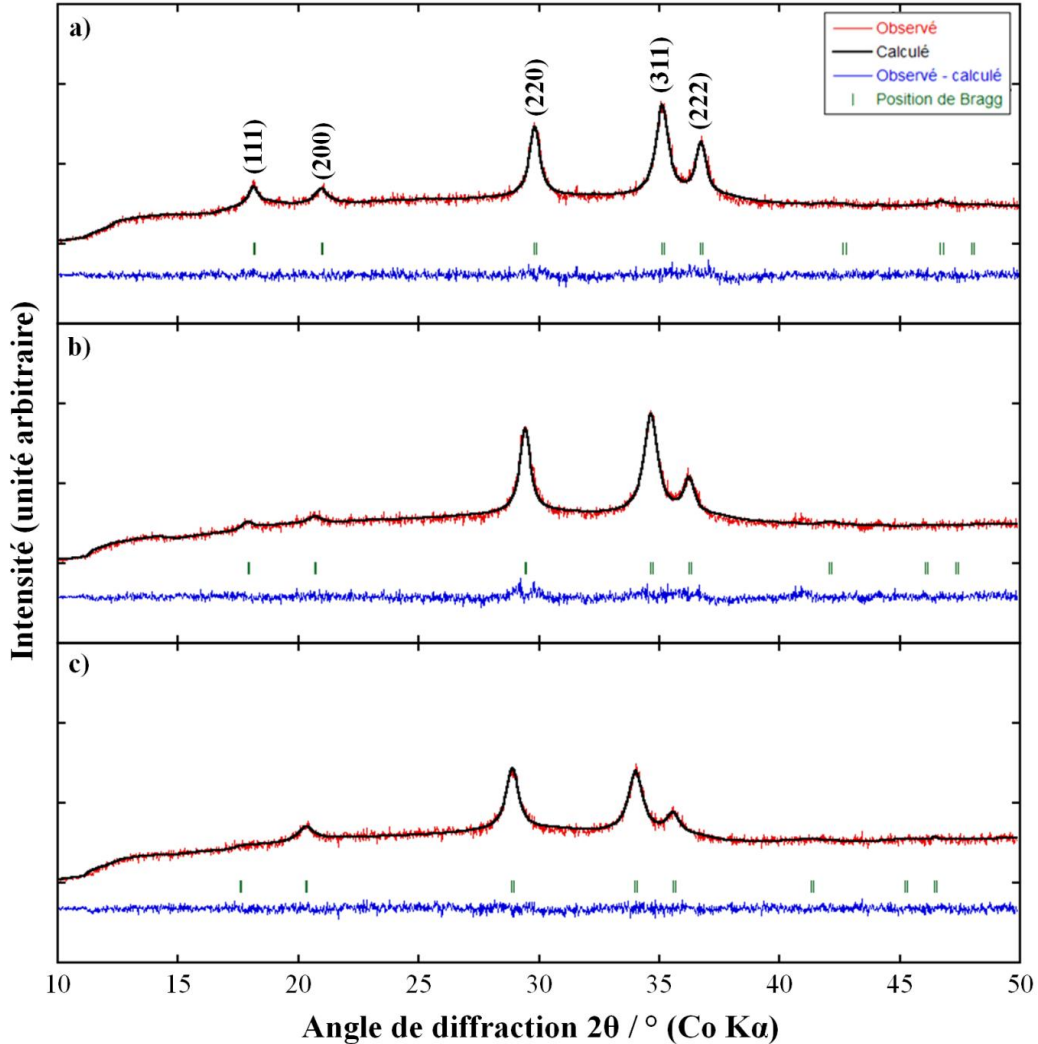


Figure II.1. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\lambda(\text{CoK}\alpha) = 1,7905 \text{ \AA}$) des composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (a) (F-43m, $a = 9,8397(4) \text{ \AA}$), $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (b) (F-43m, $a = 9,9689(4) \text{ \AA}$) et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ (c) (F-43m, $a = 10,1490(7) \text{ \AA}$) préparés par broyage planétaire.

Cette première caractérisation montre que les Argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = Cl, Br ou I) se forment spontanément pendant le broyage, quelle que soit la nature de l'halogène, et sans aucun traitement thermique, ce qui n'avait jamais été reporté. Nous sommes bien ici dans un exemple de mécanosynthèse et non dans un simple « broyage mécanique ».

En 2011, l'équipe de Rao a rapporté une synthèse des composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= Cl, Br ou I) utilisant un broyage mécanique de vingt heures des précurseurs suivi d'un traitement thermique de 5h à 550°C [89]. La différence entre cette synthèse et la nôtre vient de la différence d'énergie mise en jeu lors de l'étape de broyage. En effet, Rao *et al.* ont effectué leur broyage dans une jarre en agate contenant 15 billes de 10 mm de diamètre également en agate, soit une masse totale de billes de 13,9 g. Dans notre cas, nous avons utilisé une jarre de zircone et 10 billes en zircone, soit une masse totale de 29,8 g. Lors du broyage mécanique, l'énergie mise en jeu lors des chocs billes/billes et billes/parois, au cours desquels le phénomène de mécanosynthèse opère, est directement liée à la masse et au nombre de ces billes, ainsi qu'à la vitesse de rotation. Bien que la vitesse de rotation ne soit pas indiquée dans l'article de Rao, on peut déduire que l'utilisation de billes en zircone, plus dense que l'agate, a permis un broyage plus énergétique, conduisant à la synthèse de la phase Argyrodite pour les trois composés.

De plus, un article récent de Rao [88] a montré que lors du traitement thermique de $\text{Li}_2\text{S}/\text{P}_2\text{S}_5/\text{LiCl}$, préparé par broyage mécanique, le composé $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ se forme à partir de seulement 80°C et devient totalement cristallisé à partir de 150°C. L'énergie mise en jeu dans un broyage mécanique étant directement dissipée sous forme de chaleur, des études ont montré que la température au sein d'une jarre de broyage peut atteindre facilement 100°C [149], laissant supposer une température au sein même de la poudre beaucoup plus élevée. De ce fait, la synthèse de l'Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ par broyage mécanique est tout à fait envisageable, pour peu que le broyage soit suffisamment énergétique.

2.2.2. Evaluation des propriétés de conduction

2.2.2.1. Conductivité ionique

La conductivité ionique des composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ synthétisés par broyage mécanique a été évaluée par Spectroscopie d'Impédance Electronique, dans une gamme de fréquence allant de 200 kHz à 10 mHz. Les mesures ont été effectuées sur des pastilles de 10 mm de diamètre et d'environ 1 mm d'épaisseur, densifiées à froid à une pression de 375 MPa. Deux électrodes de carbone, bloquantes aux ions lithium, ont ensuite été posées de part et d'autre de la pastille, le tout étant ensuite inséré dans une matrice en polycarbonate et maintenu sous pression par deux plongeurs en acier. Le schéma de la cellule est illustrée **Figure II.2a**. Du fait de la réactivité des Argyrodites avec l'air, les mesures ont toutes été effectuées sous atmosphère d'argon.

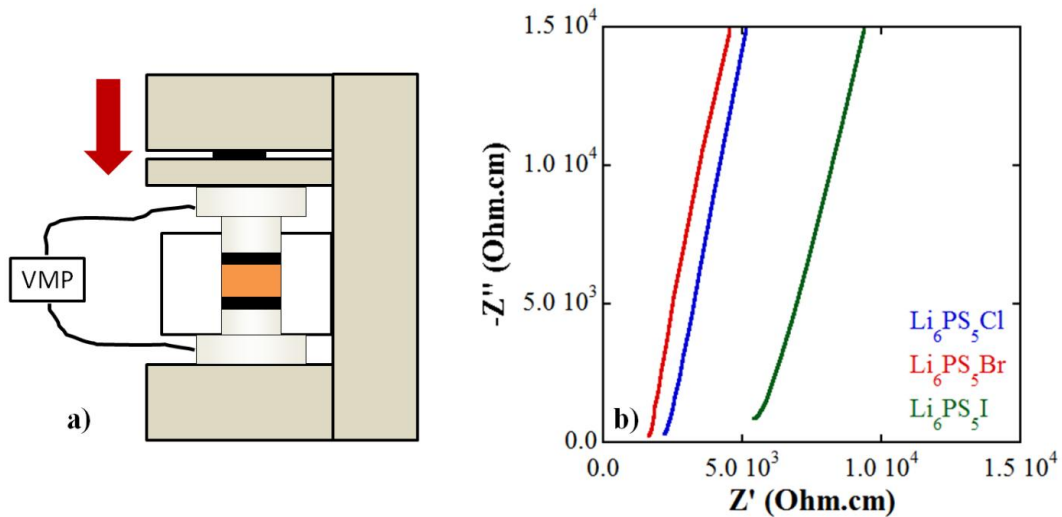


Figure II.2. (a) Schéma de la cellule de mesure de Spectroscopie d'Impédance. (b) Diagrammes de Nyquist des composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = Cl, Br ou I) préparés par broyage planétaire, à 298 K.

Comme le montre les diagrammes de Nyquist présentés **Figure II.2b**, seule la droite de Warburg est observée pour chacun des composés. En effet, le demi-cercle apparaissant à plus hautes fréquences, caractéristique de ce genre de mesure et traduisant la conductivité ionique, n'a pu être enregistré avec notre appareil de mesure. Au regard de la littérature, il apparaît qu'une fréquence de 15 MHz est nécessaire pour décrire la totalité du demi-cercle. Néanmoins, des études antérieures menées au laboratoire ont montré que la résistance du composé peut être évaluée par croisement d'une régression linéaire de la droite de Warburg avec l'axe des abscisses. Ainsi, nous avons pu évaluer la conductivité ionique de nos composés à $6,2 \times 10^{-4}$, $4,6 \times 10^{-4}$ et $1,9 \times 10^{-4}$ S/cm pour les phases chlorée, bromée et iodée respectivement. Il est important de préciser que la valeur de conductivité ionique mesurée prend en compte la contribution du grain et des joints de grains de nos électrolytes, mais également la contribution résistive inhérente à la cellule de mesure.

Nous avons résumé dans le **Tableau II.** les valeurs des conductivités ioniques rapportées par Deiseroth [87] et Rao [89], ainsi que nos propres résultats, pour les phases $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$. En ce qui concerne les phases à base de chlore et de brome, les conductivités ioniques que nous avons mesurées sont deux à cinq fois supérieures à celle de Deiseroth et plus de vingt fois supérieures à celle rapportées par Rao après broyage planétaire. Compte tenu de ces résultats et des valeurs obtenues par Rao sur les phases traitées thermiquement, nous pouvons avancer l'hypothèse que la conductivité de nos composés est assurée par les particules d'Argyrodite cristallisées présentes.

Tableau II.1. Synthèse des conductivités ioniques obtenues pour les différentes études menées par Deiseroth [87], Rao [89] et nous-mêmes.

	Deiseroth	Rao Après broyage planétaire	Rao Après traitement thermique	Notre étude
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$	3×10^{-4} S/cm	$3,3 \times 10^{-5}$ S/cm	2×10^{-3} S/cm	$6,2 \times 10^{-4}$ S/cm
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$	1×10^{-4} S/cm	$3,2 \times 10^{-5}$ S/cm	7×10^{-3} S/cm	$4,6 \times 10^{-4}$ S/cm
$\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$	4×10^{-7} S/cm	$2,2 \times 10^{-4}$ S/cm	5×10^{-7} S/cm	$1,9 \times 10^{-4}$ S/cm

A contrario, il apparait que dans le cas de la phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, la conductivité ionique de $1,9 \times 10^{-4}$ S/cm mesurée soit assurée par la partie amorphe de composition $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$. En effet, si l'on considère les coefficients stœchiométriques de chaque précurseur, il est possible d'écrire $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ sous la forme $75(83,3\text{Li}_2\text{S}-16,7\text{P}_2\text{S}_5)-25\text{LiI}$, ce qui est proche de la formule du verre de Mercier [24] $75(66\text{Li}_2\text{S}-33\text{P}_2\text{S}_5)-25\text{LiI}$, ou celui de Ujiie, $80(80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5)-20\text{LiI}$ [57], tous deux présentant une conductivité ionique supérieure à 10^{-3} S/cm à température ambiante.

2.2.2.2. Energie d'activation

L'énergie d'activation d'un conducteur ionique peut être déterminée à partir de l'équation d'Arrhenius suivante :

—

- | | | | |
|------------|--|--------------|------------------------------|
| σ : | Conductivité ionique (S/cm) | σ_0 : | Terme pré-exponentiel (S/cm) |
| E_a : | Energie d'activation (J/mol) | T : | Température (K) |
| R : | Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) | | |

Afin de déterminer l'énergie d'activation des Argyrodites synthétisées par broyage mécanique, nous avons réalisé une série de mesures entre 25 et 150°C et représenté leur conductivité en coordonnées d'Arrhenius, comme on peut le voir sur la **Figure II.3**. Dans cette représentation, l'énergie d'activation correspond à la pente de ces droites. A partir de ces données, nous avons calculé une énergie d'activation de 0,31, 0,48 et 0,34 eV pour les phases chlorée, bromée et iodée respectivement. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles rapportées dans la littérature, classiquement comprises entre 0,2 et 0,27 eV [17, 81].

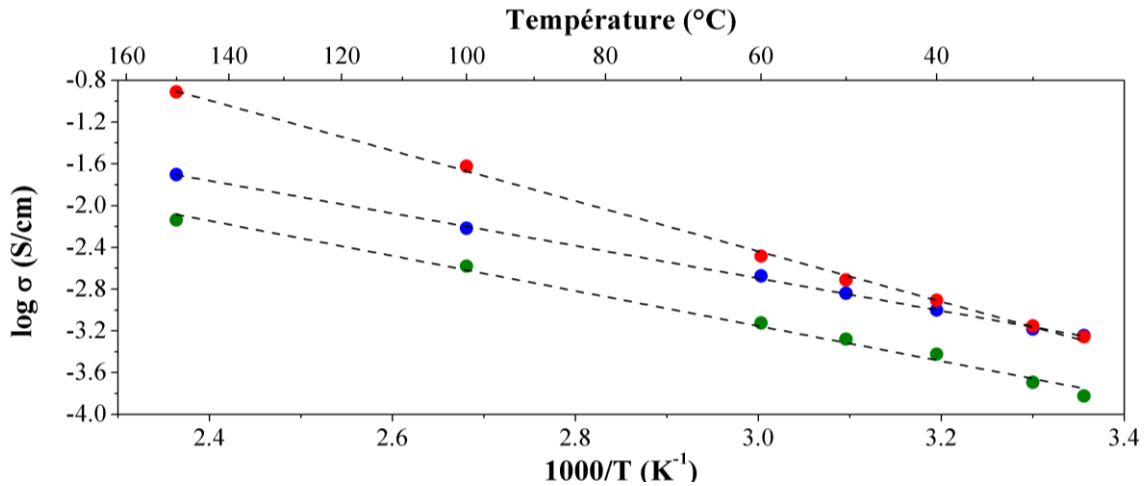


Figure II.3. Représentation en coordonnées d'Arrhenius de la conductivité ionique des composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (bleu), $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (vert) et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ (rouge) préparés par broyage planétaire mesurée entre 30 et 150°C sous argon.

2.2.2.3. Conductivité électronique

La conductivité électronique de nos composés a été évaluée par polarisation Hebb-Wagner pour les trois phases [150]. Cette technique consiste à appliquer une différence de potentiel à une cellule acier/électrolyte/lithium, et de mesurer le courant inhérent à la conductivité électronique afin de déterminer la résistance de l'électrolyte par application de la loi d'Ohm. La **Figure II.4** présente les courbes de polarisation du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ à $\Delta V = 3,5$ et 5,5 V.

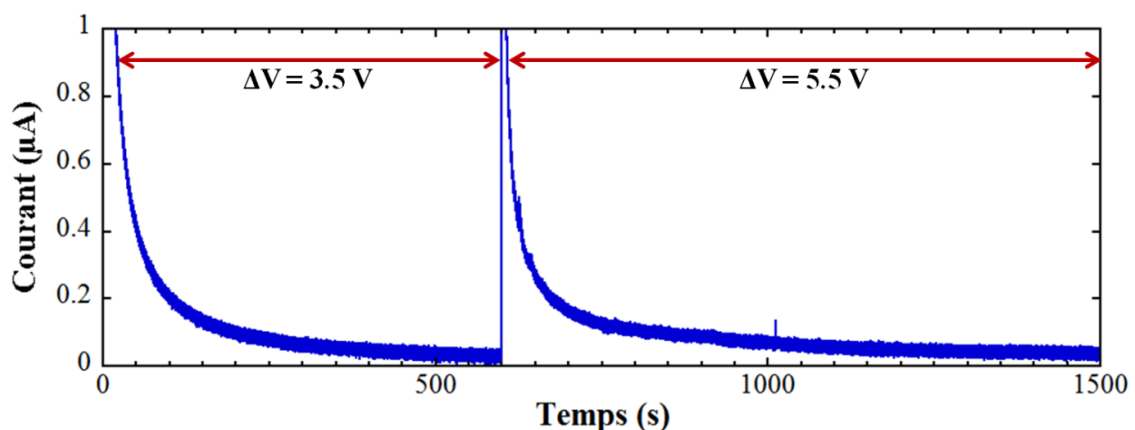


Figure II.4. Courbe de polarisation Hebb-Wagner d'une cellule acier / $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ / Li.

Dans les premières minutes de la polarisation, le courant diminue rapidement, traduisant le transfert des ions lithium vers l'électrode de lithium. Celui-ci se stabilise par la

suite traduisant la conduction des électrons dans l'électrolyte. Le signal extrêmement bruité de la polarisation s'explique par le fait que la mesure du courant, proche du nano-ampère, est à la limite de détection de l'appareil utilisé. Néanmoins, nous avons pu déterminer une conductivité électronique de $6,4 \times 10^{-9}$ S/cm pour $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, $2,6 \times 10^{-8}$ S/cm pour $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ et $2,4 \times 10^{-8}$ S/cm pour $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$.

2.2.3. Mesure de la stabilité électrochimique

Une mesure incontournable quant à la validation d'un conducteur ionique en tant qu'électrolyte solide, est celle de sa stabilité électrochimique, généralement évaluée par voltammétrie cyclique sur une cellule acier/électrolyte/Li. La mesure consiste à imposer un potentiel à la cellule et mesurer les courants d'oxydation ou de réduction résultant des phénomènes redox mis en jeu dans le composé. Les mesures de stabilité entre -0.5 et 7 V (vs. Li^+/Li^0) de nos trois composés synthétisés par broyage planétaire sont présentées **Figure II.5**.

Au premier abord, les courbes de voltammétrie cyclique enregistrées pour nos composés ne présentent qu'un seul phénomène redox inhérent au lithium métallique. En effet, le courant de réduction observé en dessous de 0 V correspond au dépôt du lithium résultant de la réaction $\text{Li}^+ + e^- \rightarrow \text{Li}$. La réaction complémentaire, correspondant à la dissolution du lithium selon la réaction $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + e^-$, est observée lorsque le potentiel augmente à nouveau et dépasse 0 V. Hormis ces deux réactions, aucune autre activité redox n'est observée sur le voltammogramme et ce jusqu'à une tension de 7 V.

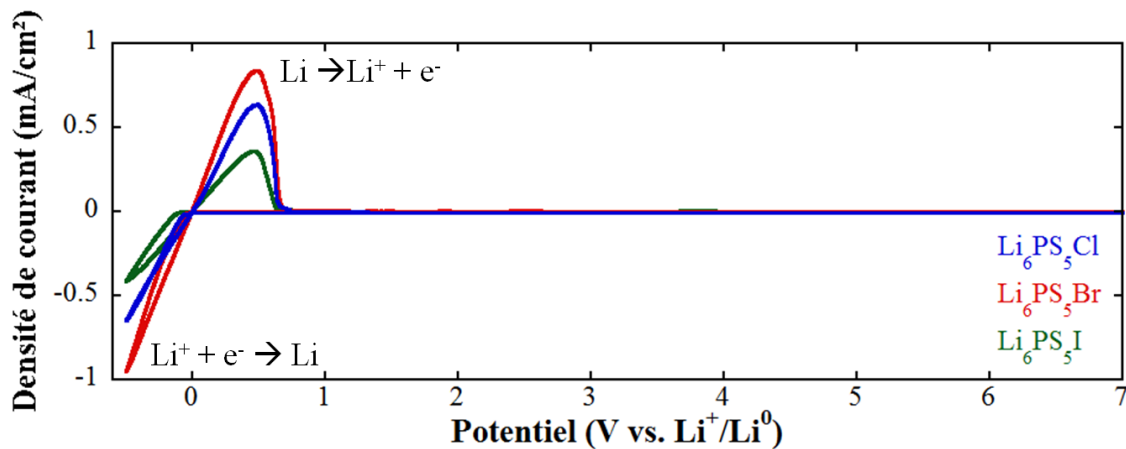


Figure II.5. Courbe de stabilité électrochimique des composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= Cl, Br ou I)

Lorsqu'on effectue un zoom à l'échelle des $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, il apparait que nos composés ne sont plus si stables, comme le montre la **Figure II.6**.

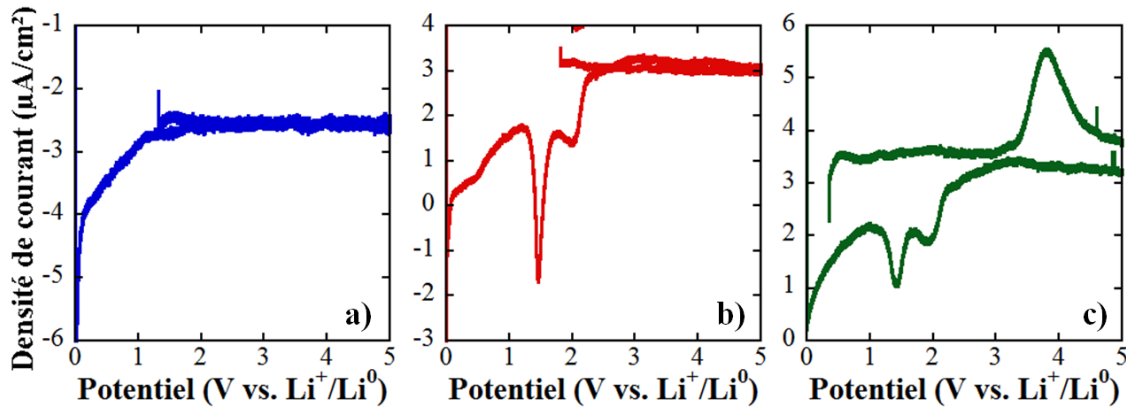


Figure II.6. Zoom à l'échelle du $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, des courbes de stabilité électrochimique des phases $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$, (a) X = Cl, (b) X = Br et (c) X = I.

Dans les cas de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$, deux pics de réduction sont observés à 1,5 et 2 V. L'instabilité de la phase bromée avait déjà été rapportée par Stadler en 2010 [138], mais seulement en-dessous de 1 V et dans le cas de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ totalement cristallisé. Un recuit de la poudre, en vue d'augmenter la cristallinité de notre électrolyte, serait donc une solution pour améliorer la stabilité de l'électrolyte. Néanmoins l'instabilité de ce composé à des potentiels inférieurs à 1 V mis en évidence par Stadler le disqualifie pour une application Batterie « Tout-Solide », c'est pourquoi nous n'avons pas caractérisé la phase après traitement thermique.

Des pics similaires sont observés pour $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, accompagnés d'un pic d'oxydation à 4V. Ce composé présentant dans la littérature une conductivité extrêmement faible ($\sim 10^{-7}\text{S}/\text{cm}$), il n'a jamais été testé en tant qu'électrolyte solide et aucune courbe de stabilité électrochimique n'a donc été publiée. En revanche, la stabilité des verres $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$, a été plusieurs fois reportée [24, 57, 151]. L'iodure de lithium est connu pour être un excellent modificateur de réseaux permettant d'augmenter considérablement la conductivité de ce type de verres, mais sa présence entraîne également une forte instabilité à des potentiels supérieurs à 3,5 V. Dans notre cas, à l'instar de la conductivité, c'est donc la phase amorphe $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiI}$ présente dans notre électrolyte qui va en limiter la stabilité. Ce composé est donc également écarté en tant qu'électrolyte solide.

La phase chlorée $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ présentant une excellente stabilité électrochimique a donc été retenue comme électrolyte pour notre étude en Batterie « Tout-Solide ».

2.3. Etude des composés traités thermiquement

D'après l'étude menée par Rao [89], la conductivité ionique des Argyrodites obtenues après broyage mécanique peut être drastiquement augmentée grâce à un traitement thermique. Nous verrons ici les différents recuits effectués sur les composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ et leur impact sur les propriétés structurales et de conductivité.

2.3.1. Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

Les courbes DSC enregistrées jusqu'à 500°C sont présentées **Figure II.7**. Comme on peut le voir, la trace DSC des ces composés montre des pics exothermiques très larges et de très faible intensité entre 100 et 400°C pour $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, et un pic endothermique en dessous de 400°C pour $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ puis plus rien au dessus. Ces courbes ne présentent aucun changement de pente suffisamment exploitable pour en déduire une température de transition vitreuse.

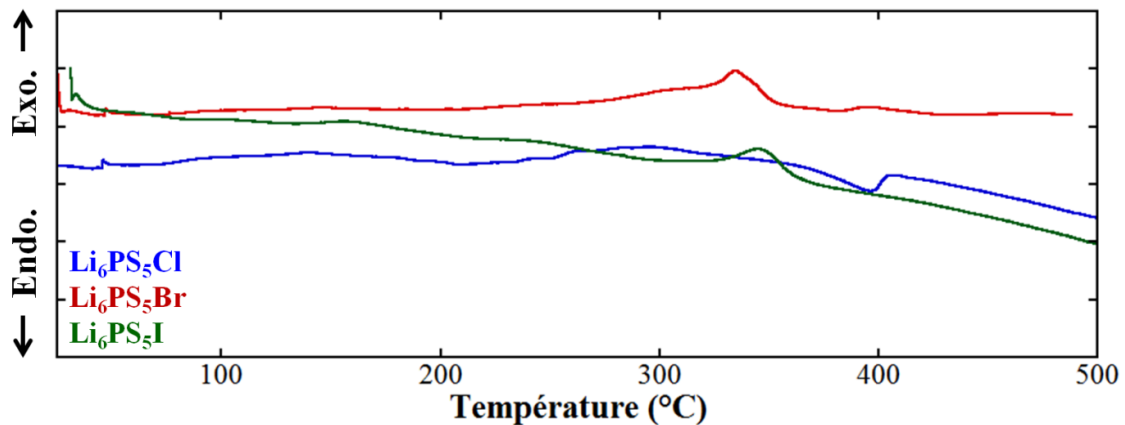


Figure II.7. Traces DSC des composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= Cl, Br ou I) préparés par broyage planétaire durant 20 heures.

2.3.2. Influence des paramètres de recuit

Du fait de l'absence de phénomène physique clairement observable sur les traces DSC des trois phases $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X= Cl, Br ou I), nous avons choisi d'effectuer nos traitements thermiques à 550°C pendant 5 heures comme suggéré par les travaux de Rao [89]. La **Figure II.8** présente les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres obtenues après traitement thermique en appliquant différentes rampes de chauffe : 10 et $25^\circ\text{C}/\text{min}$ en four classique et $100^\circ\text{C}/\text{min}$ par SPS. Les autres phases réagissant de la même manière au

traitement thermique, nous avons choisi ici de ne traiter que la phase chlorée afin de ne pas alourdir la figure et le texte.

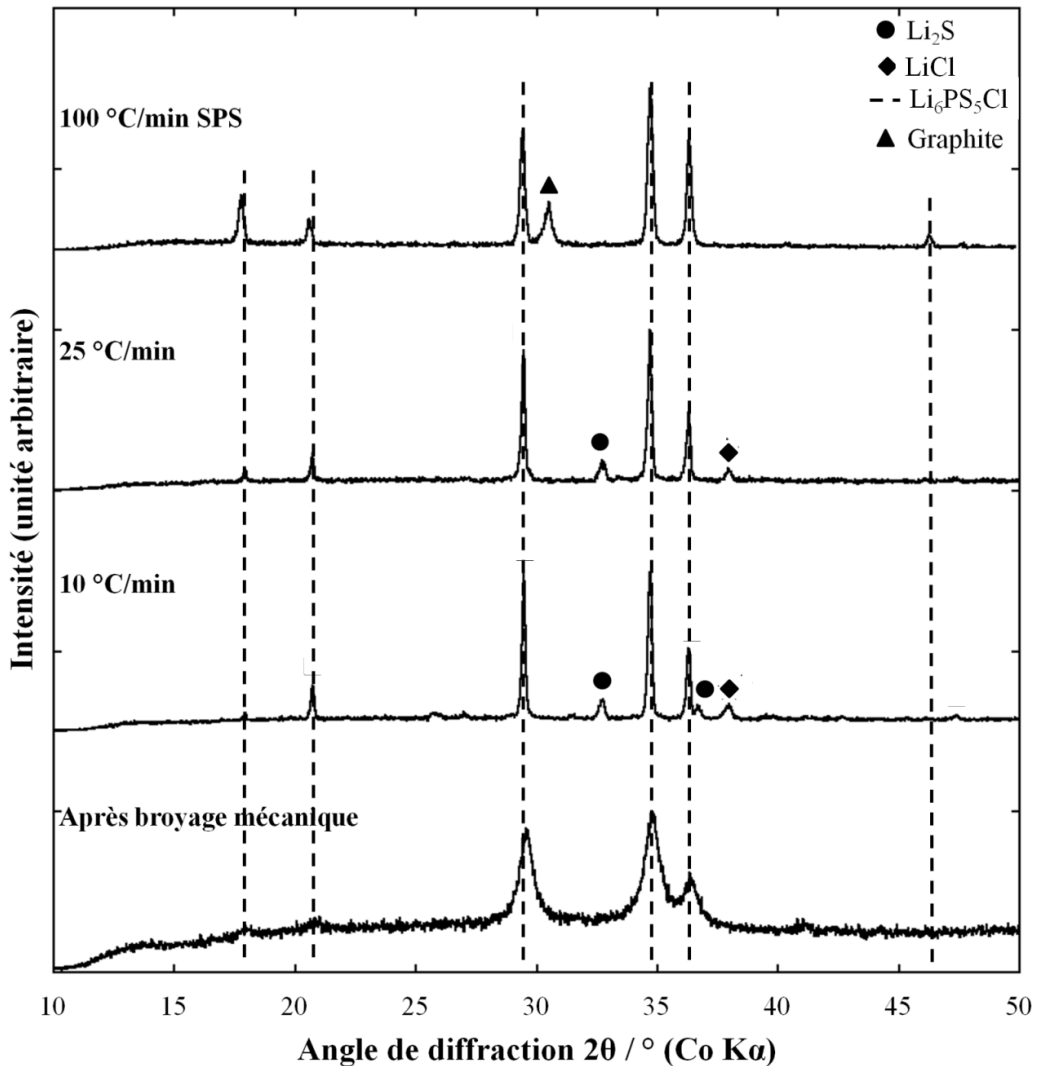


Figure II.8. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\lambda(\text{CoK}\alpha) = 1.7905 \text{ \AA}$) de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ obtenue après broyage planétaire (a), après traitement thermique à 550°C à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (b) et $25^\circ\text{C}/\text{min}$ (c), et après traitement par S.P.S à 400°C à $100^\circ\text{C}/\text{min}$ (d).

Comme nous pouvons le voir, le premier traitement thermique réalisé avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, entraîne une augmentation de la taille des cristallites ($\sim 90 \text{ nm}$), se traduisant par une augmentation de l'intensité et un rétrécissement de la largeur des pics de la phase, mais également la cristallisation des précurseurs Li_2S et LiCl . Au fur et à mesure de nos investigations, et grâce aux mesures de conductivité présentées dans la partie suivante, il est apparu que P_2S_5 , dont la température de fusion n'est que de 288°C , est extrudé hors de la pastille au cours du traitement. De ce fait, une inhomogénéité de composition se forme dans la

pastille et entraîne une cristallisation isolée des précurseurs Li_2S (●) et LiCl (◆), au lieu de participer à la formation de la phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$.

Lorsque nous augmentons la rampe à **25°C/min**, nous voyons une légère diminution de la quantité de Li_2S , notamment par la disparition progressive du pic à 38°. Ce résultat montre que la fusion du P_2S_5 peut être limitée, à condition que le traitement thermique soit suffisamment rapide.

Le troisième traitement thermique que nous avons effectué, est un traitement thermique par frittage flash ou S.P.S. (*Spark Plasma Sintering*). Le principe de cet appareil est présenté en **annexe 2**. Le bénéfice de l'utilisation du S.P.S pour notre étude est double. D'un côté il va nous permettre d'atteindre des rampes de température bien plus élevées sans dépassement excessif de la température de consigne, et d'un autre côté il va permettre le confinement de la pastille dans la matrice de graphite, limitant ainsi le fluage du P_2S_5 . La matrice de carbone contenant notre poudre a été chauffée selon une rampe de 100°C/min jusqu'à une température de 400°C seulement, le composé fondant au-delà. La température a été maintenue pendant 10 min avant d'être ramenée à température ambiante. Le traitement a été effectué sous une pression de 50 MPa et sous atmosphère d'argon. Comme nous pouvons le voir sur la **Figure II.8**, le composé obtenu après traitement au S.P.S. ne présente aucune trace d'impureté, mis à part le signal du graphite (▲) résultant du Papyex® utilisé lors du traitement.

2.3.3. Conductivité ionique

Afin d'évaluer l'impact du traitement thermique, et donc l'augmentation de la cristallinité, sur les propriétés de conduction, nous avons réalisé des mesures de Spectroscopie d'Impédance sur chacun des composés après 5 heures de recuit à 550°C pour les deux rampes et à 400°C pendant 10 minutes par SPS.

Comme expliqué précédemment, nous avons pu observer par Spectroscopie d'Impédance le fluage du P_2S_5 en dehors de la pastille et son dépôt à la surface. En effet, les mesures de conductivité effectuées sur les pastilles prises directement après recuit présentaient une composante purement capacitive, traduisant une résistance extrêmement importante au-delà de la gamme de détection de l'appareil, supérieure à 100 MΩ. Ces mesures ont permis de mettre en évidence la formation d'une couche isolante à la surface de la pastille pendant le traitement thermique, induite par la fusion et le fluage du P_2S_5 . Afin de mesurer

plus proprement la conductivité des différents composés, nous les avons broyées dans un mortier en agate et mis à nouveau sous forme de pastille à froid à 375 MPa.

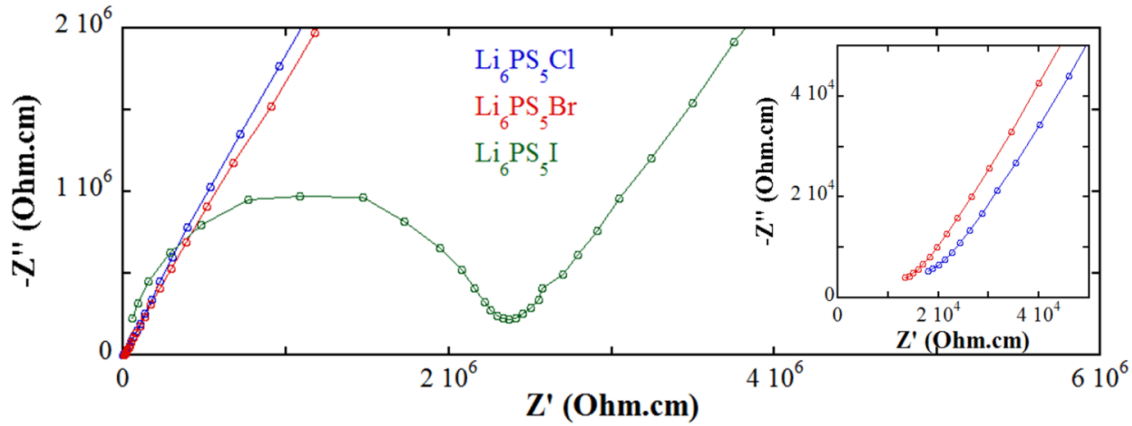


Figure II.9. Diagrammes de Nyquist des composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ après traitement à 550°C pendant 5h sous argon.

D'après les diagrammes de Nyquist présentés **Figure II.9**, les phases $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ne présentent aucune augmentation significative de conductivité et ce, malgré l'augmentation de la taille des cristallites de la phase Argyrodite et la présence de précurseur cristallisé. De plus, les mesures de conductivité donnent les mêmes résultats pour les recuits dans un four classique à 550°C , quelque soit la rampe appliquée. Deux explications peuvent être apportées :

- Concernant l'influence de la présence d'impuretés dans l'électrolyte après traitement thermique, nous pouvons conclure que ces dernières sont en trop petite quantité pour perturber la percolation ionique assurée par les particules d'Argyrodite ;
- Pour ce qui est de l'augmentation de la taille des cristallites, il est important de préciser que la poudre obtenue après traitement thermique est beaucoup moins malléable que celle obtenue après broyage planétaire, et donc plus difficile à mettre en forme. De ce fait, l'augmentation intrinsèque de la conductivité de l'Argyrodite est contrebalancée par la trop faible compacité de la pastille ($\sim 65\%$).

Cette hypothèse est vérifiée par le traitement du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ par frittage flash à 400°C . En effet, suite au traitement thermique, la pastille présente un aspect totalement vitrifié et une couleur vert émeraude, traduisant une densification quasi-totale du composé. La conductivité ionique mesurée sur cette pastille est de $5,4 \times 10^{-3}$ S/cm à 298 K et chute à

$4,2 \times 10^{-4}$ S/cm lorsque celle-ci est broyée au mortier. La poudre blanche obtenue après broyage se met très difficilement en forme, et conduit à une pastille extrêmement fragile, d'où la faible conductivité ionique mesurée. En ce qui concerne le composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$, on remarque que le traitement thermique entraîne une brutale diminution de sa conductivité à 10^{-7} S/cm, comparable aux valeurs rapportées par Deiseroth et Rao [87, 89]. Ce résultat valide notre hypothèse quant à la bonne conductivité ionique de la phase amorphe $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiI}$.

2.3.4. Bilan

A ce point de l'étude des phases Argyrodites lithium synthétisées par broyage mécanique, nous pouvons conclure que le composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ constitue le meilleur choix pour une application en tant qu'électrolyte dans une Batterie « Tout-Solide », du fait de sa grande stabilité électrochimique. Nous avons également vu dans la partie précédente qu'un traitement thermique ne permet pas d'augmenter la conductivité ionique du composé, et entraîne une dégradation des propriétés mécaniques de l'électrolyte qui se répercuteraient sur les performances de la batterie. De ce fait, nous avons choisi de ne synthétiser notre électrolyte que par broyage mécanique et de nous focaliser sur les paramètres de mécanosynthèse, notamment sur les temps de broyage, afin d'optimiser la conductivité ionique de l'Argyrodite chlorée $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$.

3. Optimisation de la synthèse de la phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

L'objectif de cette partie est l'optimisation des paramètres de synthèse de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et son impact sur les propriétés du composé. Cette partie s'articule donc autour d'une étude *ex-situ* des propriétés structurales et électrochimiques des poudres obtenues pour des temps de broyage allant de 1 à 20 heures. Seront ainsi développés au cours de cette étude l'évolution de la structure cristalline de l'électrolyte, caractérisée par diffraction des rayons X et par Résonance Magnétique Nucléaire des noyaux de lithium-7 et de phosphore-31, et son influence sur les propriétés de conduction ionique.

Après avoir présenté les paramètres optimaux de synthèse isolés, nous approfondirons la notion de stabilité électrochimique via une étude couplée de Spectroscopie d'Impédance et de cyclage galvanostatique. Enfin, nous terminerons par l'étude de la stabilité de l'interface électrolyte/lithium, dernière caractérisation avant l'application en Batterie « Tout-Solide » que nous verrons dans le prochain chapitre.

3.1. Evolution de la structure de l'électrolyte au cours du broyage

3.1.1. Diffraction des rayons X

Afin d'évaluer l'impact du temps de broyage sur la structure cristalline, nous avons enregistré les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres obtenues après 1, 2, 5, 10 et 20 heures de broyage. Il s'agit ici de cinq broyages indépendants et non d'une seule et même jarre dans laquelle nous aurions prélevé de la poudre à chaque temps de broyage. Nous verrons par la suite l'importance de maintenir une rotation continue tout au long du broyage.

La **Figure II.10** présente les diagrammes RX des poudres obtenues après différents temps de broyage.

- Nous pouvons observer qu'après seulement 1 heure de broyage, P_2S_5 est totalement amorphe puisque ces pics ne sont plus observables, et le signal de LiCl est extrêmement faible. Li_2S quant à lui est beaucoup plus difficile à amorphiser et nécessite 20 heures de broyage avant de disparaître totalement du diagramme.
- A partir de 5 heures de broyage nous voyons apparaître les pics de la phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et disparaître ceux du LiCl . Néanmoins il n'est pas possible d'être certain de l'absence de LiCl à 35° , ce pic se confondant avec celui de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$.

- Entre 5 et 20 heures, nous voyons une augmentation de l'intensité des pics de la phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, traduisant une augmentation de la taille des cristallites, et une diminution de l'intensité des pics du Li_2S .
- Après 20h de broyage il n'y a plus de trace des précurseurs, à l'instar des diagrammes enregistrés sur les poudres que nous avons étudiées précédemment. Néanmoins, l'aspect macroscopique des poudres et leur facilité à se mettre en forme, laisse supposer la présence d'une matrice amorphe dans ces échantillons.

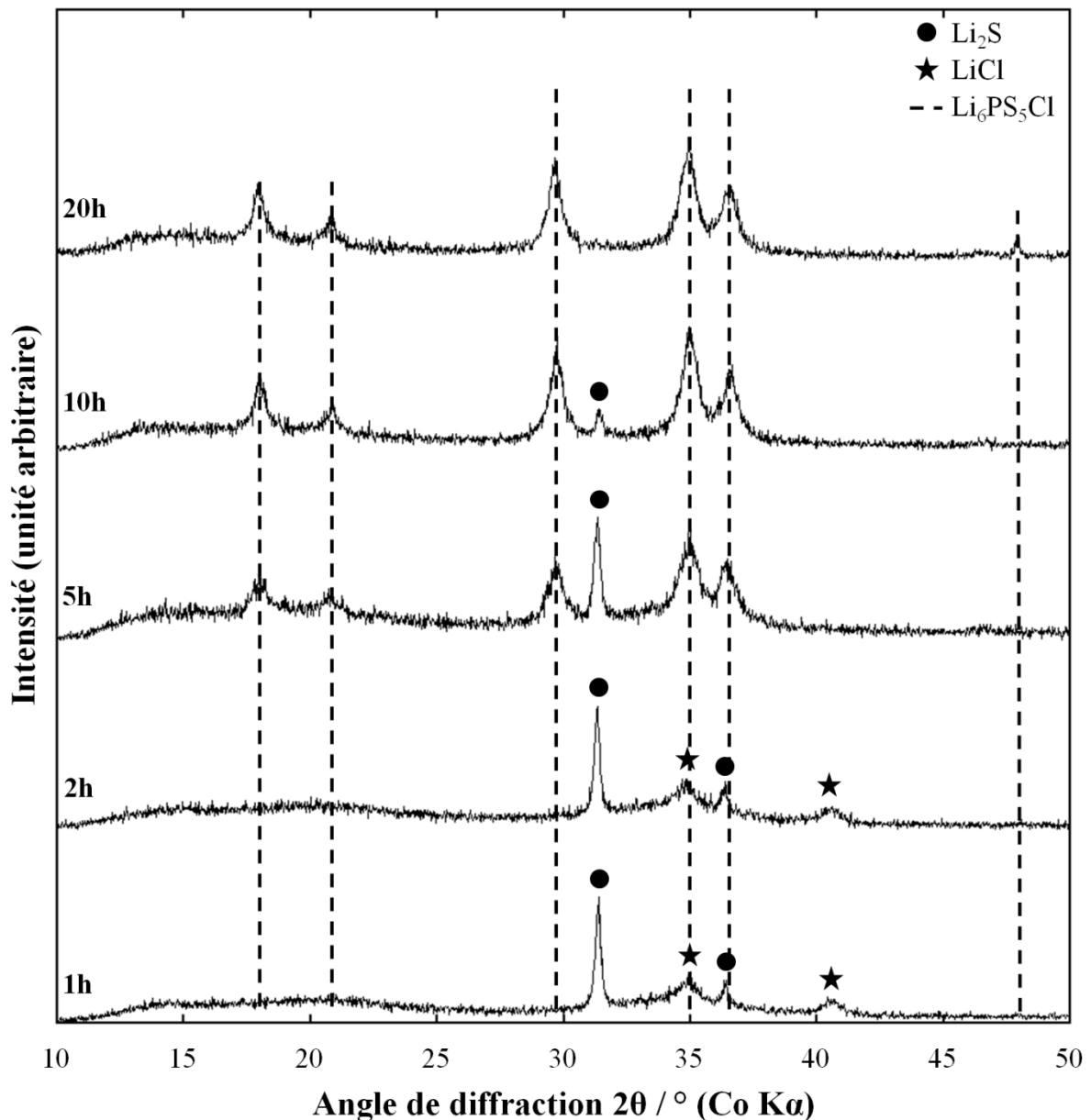


Figure II.10. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\lambda(\text{CoK}\alpha) = 1.7905 \text{ \AA}$) du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ broyé pendant 1, 2, 5, 10 et 20 heures.

La couleur des poudres évolue également avec le temps de broyage. En effet, la couleur jaune caractéristique du pentasulfure de phosphore P_2S_5 s'éclaircit progressivement au cours du broyage, traduisant la présence de la phase Argyrodite, de couleur blanche.

3.1.2. Microscopie Electronique à Balayage

Les différents échantillons obtenus après différents temps de broyage ont également été caractérisés par Microscopie Electronique à Balayage.

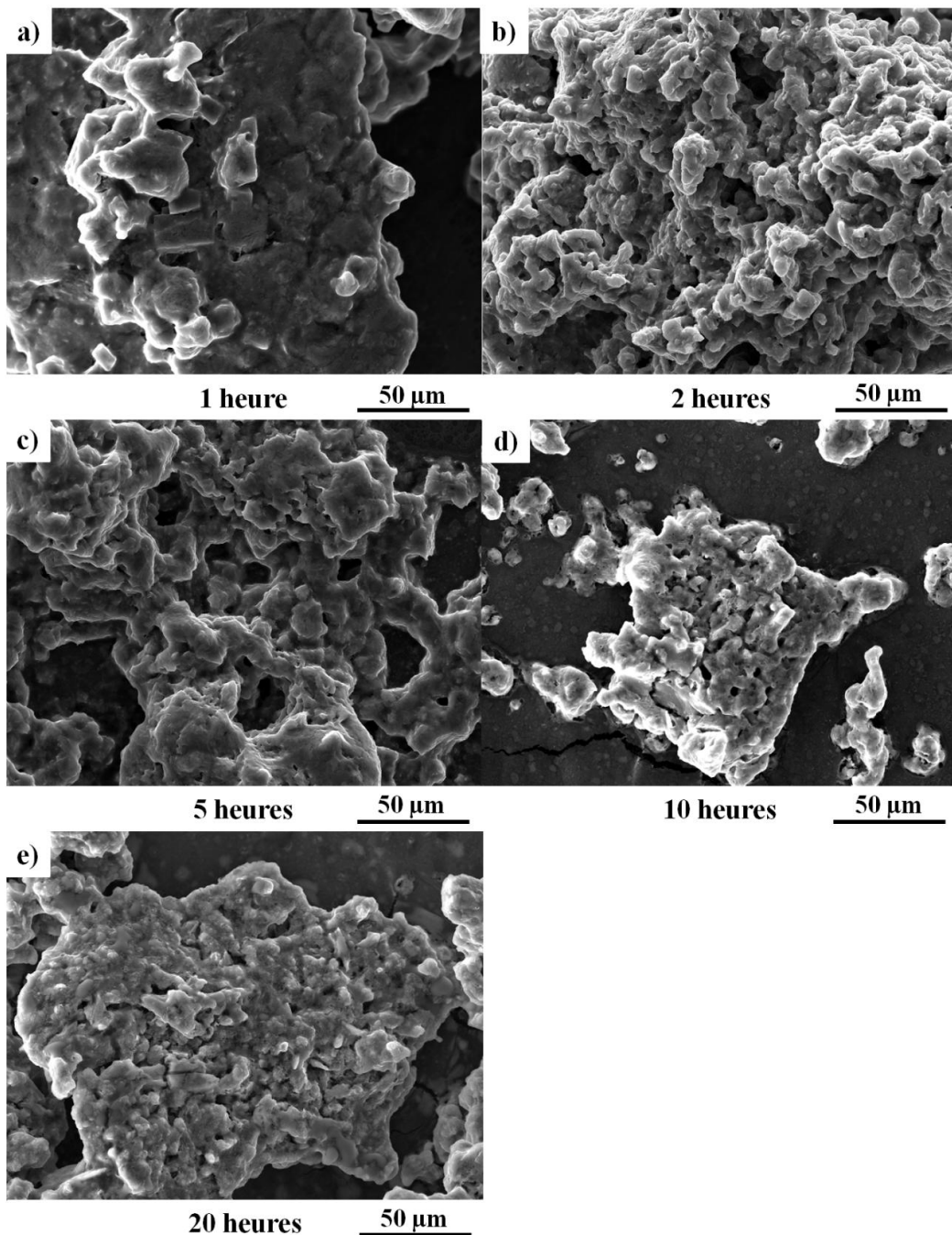


Figure II.11. Clichés M.E.B. du $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ broyé 1h (a), 2h (b), 5h (c), 10h (d) et 20h (e)

Au regard des clichés présentés **Figure II.11**, il est très difficile de tirer une information bien précise quant à l'évolution de la structure des électrolytes au cours du broyage. En effet, après seulement une heure de broyage, le composé s'organise en une masse extrêmement compacte au sein de laquelle il est impossible de différencier les particules les unes des autres. Cette organisation évolue peu au cours du broyage.

Néanmoins, ces clichés illustrent bien l'étroit enchevêtrement de la matrice amorphe avec les particules de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, responsable de la facile mise en forme de ce composé et de sa haute conductivité ionique.

3.1.3. Etude des composés par Résonance Magnétique Nucléaire

La trop faible cristallinité de nos composés rendant inefficace l'étude par diffraction des rayons X, nous avons eu recours à une technique de caractérisation insensible à cet état : la Résonance Magnétique Nucléaire. Se focalisant uniquement sur l'environnement de l'atome considéré, cette technique présente l'intérêt de permettre la caractérisation aussi bien de la phase amorphe que de la phase cristallisée.

Les échantillons ont été mesurés dans un rotor en zircone de 1.3 mm de diamètre, à une fréquence de 100 kHz, sur un Spectromètre de 750 MHz et à température ambiante. Les mesures ont été réalisées par Elodie SALAGER à la plateforme RMN-TGIR (Très Grands Instruments de Recherche) à Orléans.

3.1.3.1. RMN du ^7Li

La **Figure II.12** présente les spectres du ^7Li (en bleu foncé) des poudres obtenues après différents temps de broyages. A l'instar des diffractogrammes de rayons X, les spectres RMN enregistrés pour les composés broyés une et deux heures présentent les raies caractéristiques de Li_2S (en rouge) et de LiCl (en noir) à 2,5 et -1 ppm respectivement. Un troisième pic (en vert) est également présent à 0,6 ppm, traduisant la formation d'une nouvelle phase, non observée par diffraction des rayons X, au cours du broyage.

A la fin des années 80, de nombreuses études RMN ont été menées par Eckert sur le système $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, sous forme amorphe et cristallisée [152, 153]. Il a ainsi été reporté, pour le ^7Li , des déplacements chimiques allant de 0,4 à 0,66 ppm pour les verres $x\text{Li}_2\text{S}-(100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ en fonction de x. Afin de vérifier que ce pic à 0,6 ppm correspond à un verre $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, nous avons préparé un mélange $83,3\text{Li}_2\text{S}-16,7\text{P}_2\text{S}_5$, correspondant à la stœchiométrie de l'Argyrodite sans LiCl , par broyage planétaire pendant une heure dans des conditions

similaire à celle de l'Argyrodite. Comme nous pouvons le voir sur les **Figure II.12a, b et c**, les spectres présentent des déplacements chimiques similaires confirmant le caractère vitreux de notre électrolyte dans les premières heures du broyage. Il existe néanmoins un léger décalage entre les deux pics probablement induit par la présence de LiCl, ce dernier agissant certainement comme un modificateur de réseau, comme LiI.

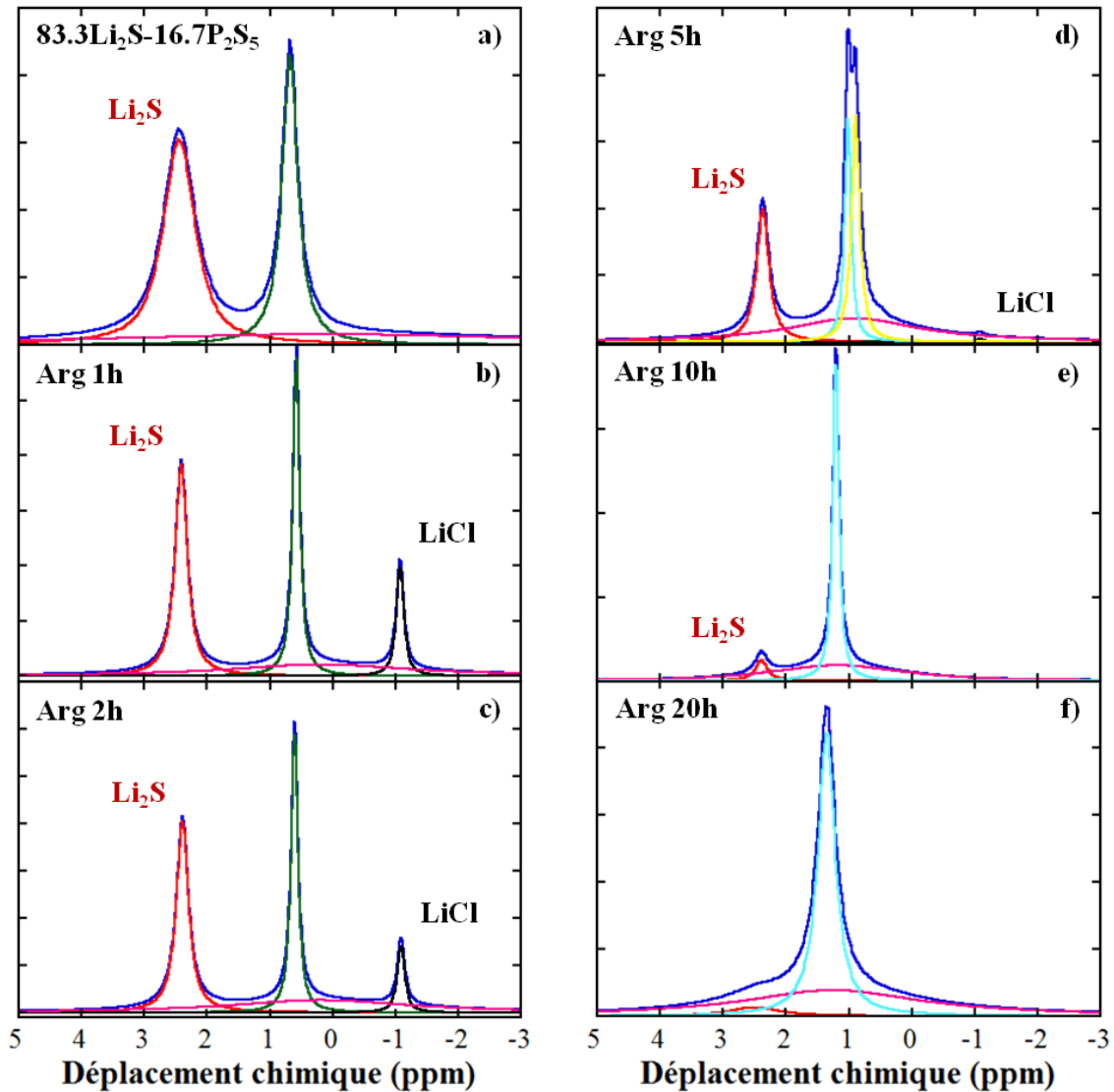


Figure II.12. Spectres RMN du ^7Li pour le mélange $83.3\text{Li}_2\text{S}-16.7\text{P}_2\text{S}_5$ broyé 1h (a) et pour le $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ broyé 1h (b), 2h (c), 5h (d), 10h (e) et 20h (f)

De plus, la trace DSC du $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ broyé pendant une heure, présenté **Figure II.13**, nous montre deux pics de cristallisation à 210 et 250°C, précédé d'une transition vitreuse à 180°C. Le premier pic à 210°C correspond à la cristallisation de la phase vitreuse $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiCl}$, comme observé par Tatsumisago sur le verre $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ [154]. Bien que nous

n'ayons pas pu identifier le deuxième pic de cristallisation, celui-ci devant correspondre à la cristallisation de LiCl , il est clair que pendant les deux premières heures du broyage, notre électrolyte consiste en un verre de composition $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$.

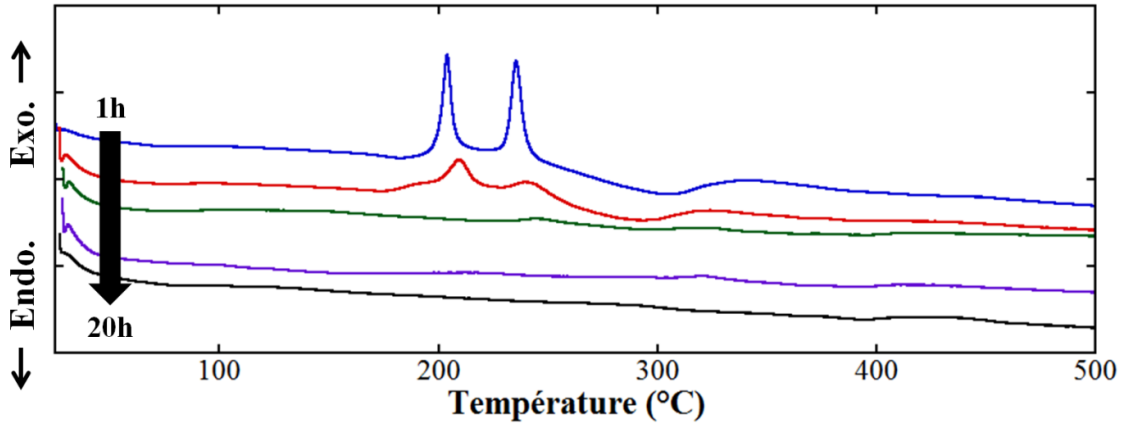


Figure II.13. Trace DSC des composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ en fonction du temps de broyage enregistré entre 25 et 500°C à 10°C/min sous argon.

A partir de cinq heures de broyage les spectres RMN ainsi que le tracé DSC se modifient drastiquement. Pour ce qui est des tracés DSC, les intensités des pics chutent radicalement et nous ne sommes plus en mesure d'observer une quelconque transition vitreuse ni de cristallisation. Concernant les spectres RMN, nous retrouvons toujours le signal du Li_2S et ce même après 20 heures de broyage, bien que celui-ci ne soit plus détecté par diffraction des rayons X après 10 heures. De même, nous pouvons constater que LiCl ne disparaît complètement qu'entre 5 et 10 heures de broyage.

A partir de cinq heures de broyage un nouveau pic (en bleu clair) apparaît avec un déplacement chimique compris entre 1 et 1,2 ppm, trop important pour être assimilé au verre $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$. Au vu des résultats apportés par la diffraction des rayons X, ce pic semble correspondre à la phase Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ cristallisée. Dans la littérature, les spectres RMN rapportés pour les Argyrodites Li_7PS_6 et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ présentent un déplacement chimique très proche de 1 ppm [153, 155], nous permettant de valider notre hypothèse. Malheureusement, du fait qu'aucune étude RMN du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ n'ait été reportée dans la littérature, nous ne pouvons apporter ici une explication quant à l'évolution du déplacement chimique de ce pic au cours du broyage.

Pour terminer cette étude, notons que sur chacun des spectres présentés **Figure II.12**, nous pouvons observer une contribution très large de faible intensité (en rose) traduisant la

présence au sein de l'électrolyte d'une autre phase très désordonnée, et différente du verre $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$ ou de l'Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$. De plus, le déplacement continu du signal de cette phase de 1 vers 1,3 ppm, laisse supposer une évolution de sa structure au cours du broyage jusqu'à une structure très proche de celle de l'Argyrodite, mais beaucoup plus désordonnée.

3.1.3.2. RMN du ^{31}P

Au sein de la structure Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, des substitutions Cl/S^{2-} sont susceptibles d'entraîner une modification de l'environnement du lithium et donc de son déplacement chimique [87]. Ces substitutions ont été observées par Deiseroth au travers de l'étude des tétraèdres $\text{PS}_{4-x}\text{Cl}_x^{(3-x)-}$ ($0 \leq x \leq 1$), présents dans la structure, par RMN du ^{31}P . En effet, le spectre de la phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ présente trois contributions à 85,1, 83,6 et 81,6 ppm, attestant du désordre au sein de la structure comme illustré **Figure II.14b**.

Il apparaît donc que la RMN du ^{31}P serait en mesure d'apporter une explication à l'évolution du déplacement chimique du pic de l'Argyrodite observé par RMN du ^7Li et de clarifier la nature de la phase désordonnée. Les différents spectres obtenus sur nos poudres sont présentés **Figure II.14a**.

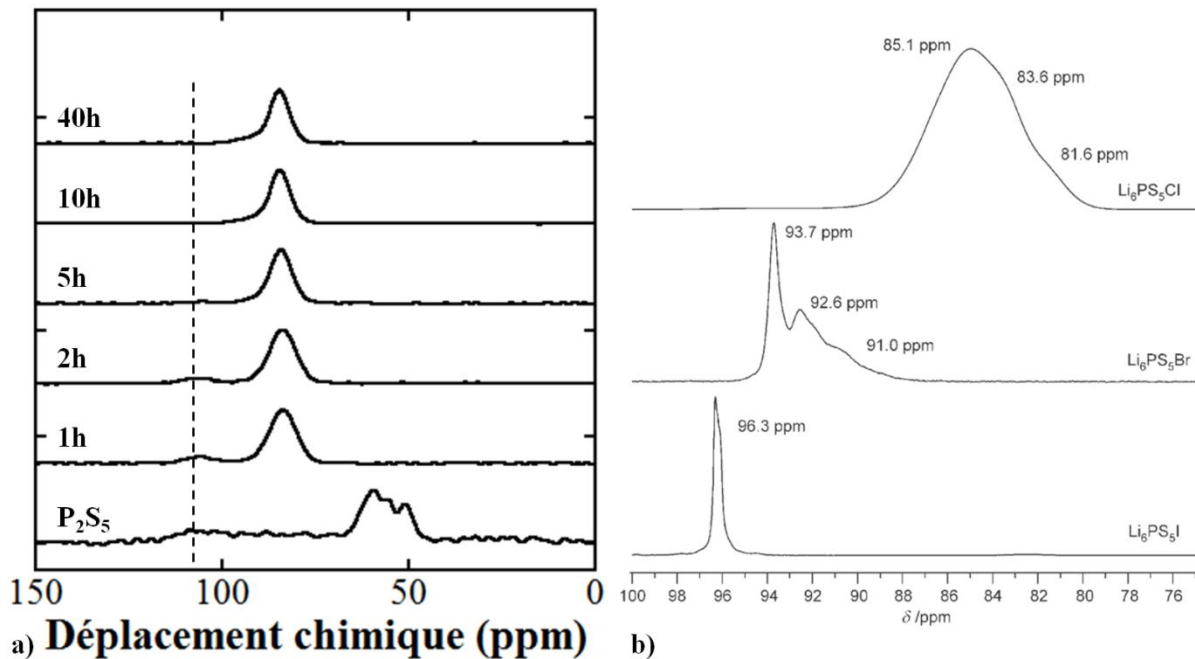


Figure II.14. (a) Spectres RMN du ^{31}P du P_2S_5 et du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ à différent temps de broyage.

(b) Spectre RMN du ^{31}P rapportés par des composés $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X=Cl, Br ou I) Deiseroth [87]

Comme nous l'avions déjà observé par diffraction des rayons X, le signal du P_2S_5 disparaît dès la première heure de broyage. Dans la littérature, P_2S_5 est décrit comme un mélange de P_4S_x ($5 \leq x \leq 10$) et de S_8 [156] et il semble qu'un de ces sulfures de phosphore, signalé par le pic à 110 ppm, subsiste pendant les cinq premières heures de broyage.

En 1990, l'étude par RMN du ^{31}P menée par Eckert sur les verres de $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ et l'Argyrodite Li_7PS_6 a montré que ces deux systèmes présentent des déplacements chimiques similaires : entre 89,8 et 83 ppm en fonction de la teneur en Li_2S , et à 86,6 pour l'Argyrodite [153]. De ce fait, l'observation d'un pic à 83,5 et 83,8 ppm après une et deux heures de broyage vient, une fois de plus, confirmer la nature vitreuse de notre électrolyte au début du broyage. Au-delà de ce temps de broyage, nous retrouvons les déplacements chimiques annoncés par Deiseroth pour le composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ [155]. Néanmoins, l'évolution du déplacement chimique de ces pics, passant de 84,2 à 84,6 ppm, ne semble pas suffisante pour traduire une modification sensible des tétraèdres PS_4^{3-} et donc expliquer l'évolution du pic observé par RMN du ^7Li . Concernant l'identification de la phase amorphe inconnue, l'absence de multiples contributions semble indiquer que notre structure est très peu désordonnée, à l'inverse de celle présentée par Deiseroth. Néanmoins cette phase présentant un signal extrêmement faible en RMN du ^7Li , il est possible que son signal soit ici masqué par celui de l'Argyrodite.

3.1.4. Bilan

Au terme de cette étude, nous pouvons décrire une partie des changements structuraux survenant au sein de la poudre au cours du broyage planétaire.

L'analyse des tracés DSC et des spectres RMN du ^7Li et ^{31}P , nous permet d'affirmer qu'au cours des deux premières heures de broyage, l'électrolyte présente une structure vitreuse de composition $x\text{Li}_2\text{S}-y\text{P}_2\text{S}_5-z\text{LiCl}$. Au fur et à mesure du broyage ce verre cristallise progressivement dans une structure Argyrodite de formule $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$. L'observation des pics correspondant aux précurseurs Li_2S , LiCl et P_2S_5 tout au long du broyage, indique que les compositions de nos phases vitreuses et cristallisées diffèrent de la stœchiométrie du $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$, sans pour autant nous permettre de les évaluer avec exactitude.

Enfin, il apparaît qu'une autre phase, très désordonnée, soit présente tout au long du broyage au vu des spectres RMN du ^7Li . La structure de cette phase évolue progressivement au cours du broyage jusqu'à présenter un déplacement chimique similaire à celui de l'Argyrodite. Néanmoins, aucune de nos analyses n'a permis d'en isoler la nature exacte.

Notons, que la RMN du ^{35}Cl , nous permettrait probablement de lever en partie le voile sur cette phase inconnue, grâce à une étude 2D avec les noyaux de lithium.

3.2. Impact du temps de broyage sur les propriétés de conduction

Nous avons vu dans l'étude précédente que l'électrolyte subit au cours du broyage de nombreux changements structuraux passant d'une structure vitreuse à une structure cristalline, au sein d'une gamme de composition plutôt étendue. De ce fait, il est plus que probable que ces changements structuraux s'accompagnent d'une évolution des propriétés de conduction, et c'est ce que nous allons voir au cours de cette partie avec l'évaluation de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation associée des différents composés obtenus au cours du broyage.

Les valeurs de conductivité ionique calculées d'après les diagrammes de Nyquist obtenus par mesure de Spectroscopie d'Impédance sur les poudres d'électrolyte après différents temps de broyage, compris entre 1 et 20 heures, ainsi que les énergies d'activation associées sont présentées **Figure II.15**.

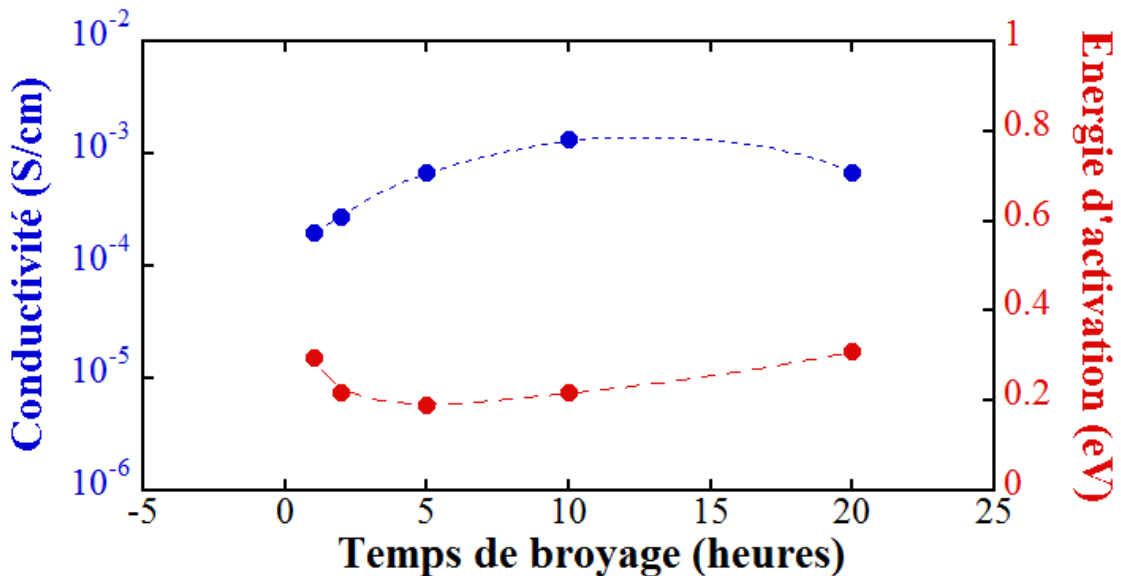


Figure II.15. Représentation de la conductivité ionique et de l'énergie d'activation en fonction du temps de broyage du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

Comme on peut le voir, le profil d'évolution des valeurs de conductivité ionique présente une forme en cloche avec un maximum de $1,33 \times 10^{-3}$ S/cm et une énergie d'activation de 0,22 eV après 10 heures de broyage.

Après une et deux heures de broyage, l'électrolyte présente une conductivité de l'ordre de 2×10^{-4} S/cm avec une énergie d'activation comprise entre 0,22 et 0,30 eV. Les valeurs de conductivité sont en accord avec celles rapportées par Tatsumisago sur les verres $x\text{Li}_2\text{S}-(100-x)\text{P}_2\text{S}_5$ [154], confirmant la structure vitreuse de notre électrolyte. En revanche les énergies d'activation sont légèrement plus faible que dans les verres $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$, ce phénomène pouvant être attribué au désordre induit par la présence de LiCl au sein du verre. La cristallisation de la phase Argyrodite à partir de 5 heures de broyage, est accompagnée d'une forte augmentation de la conductivité ionique de 2 à 6×10^{-4} S/cm avec une énergie d'activation de 0,19 eV, illustrant la haute conductivité ionique de l'Argyrodite rapportée par Rao [89]. La conductivité continue à augmenter jusqu'à 10 heures de broyage et diminue au-delà, et l'énergie d'activation continue à augmenter et atteint 0.31 eV après 20 heures de broyage, se rapprochant de la valeur calculé par Rao, 0,35 eV pour la phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ [89].

Au vu de l'étude structurale menée précédemment, plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'évolution de la conductivité ionique.

Une première hypothèse est que celle-ci soit liée à la modification de la composition de la phase $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$. En effet, Rao a montré dans son étude *in-situ* de diffraction des neutrons que la conductivité ionique de l'Argyrodite est dépendante de la stœchiométrie en chlore et de sa répartition au sein de la structure cristalline, comme nous l'avons vu dans le premier chapitre [88]. Les spectres de RMN du ^7Li des composés broyés entre 5 et 20 heures montrent une augmentation du déplacement chimique du pic correspondant à la phase Argyrodite, traduisant une modification de l'environnement du lithium due à un enrichissement en chlore. L'étude de Rao a montré que les atomes de chlore, au cours du traitement thermique, se répartissent entre les sites Cl1, plus stables thermodynamiquement, et les sites Cl2, par substitution avec les ions S^{2-} , induisant une perturbation de l'environnement du lithium et donc une augmentation de la conductivité. Compte tenu de ces données, il est envisageable que le désordre apporté par la mécanosynthèse favorise la répartition des ions Cl^- au sein des sites Cl2, entraînant une augmentation de la conductivité ionique. Au-delà de 10 heures de broyage, les ions Cl^- vont peu à peu se répartir au sein des sites Cl1, plus stables, et donc entraîner une diminution de la conductivité.

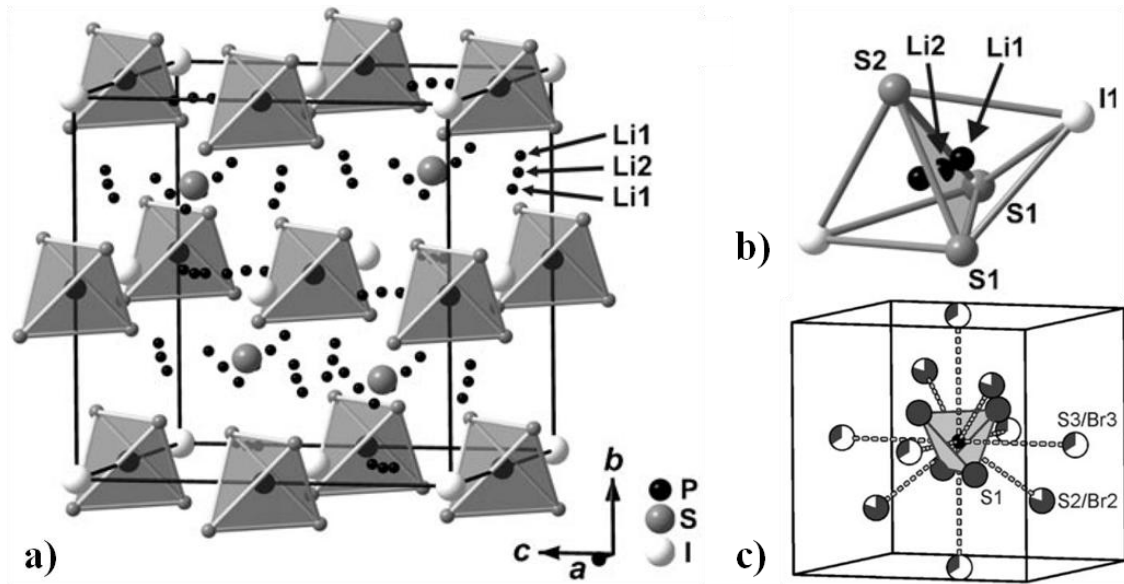


Figure II.16. (a) Structure cristalline du $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$. (b) Répartition des ions Li^+ dans les polyèdres I_2S_3 . (c) Substitutions S/X (X=Cl ou Br) dans les sites X1 et S2.

Une deuxième hypothèse serait liée à la présence de la phase amorphe inconnue mise en évidence par RMN du ^7Li dans chaque composé et dont la composition évolue au cours du broyage. En effet, le déplacement chimique de cette phase identique à celui de l'argyrodite, laisse supposer une structure proche de cette dernière, et on peut raisonnablement envisager que celle-ci consiste en une forme amorphe de l'Argyrodite, à partir de laquelle d'autres nanoparticules peuvent cristalliser. Cette phase inconnue est la matrice amorphe au sein de laquelle baignent des particules d'Argyrodite. Facilement déformable, elle permettrait d'atteindre des compacités élevées et donc de bonnes valeurs de conductivité. De ce fait, si une augmentation de la population en particules cristallisées au cours du broyage entraîne un appauvrissement de cette matrice, les pastilles d'électrolyte préparées par pressage à froid seront donc moins denses et donc moins conductrices.

A l'heure où nous rédigeons ce manuscrit nous ne sommes pas en mesure de valider l'une ou l'autre de ces hypothèses.

3.3. Caractérisation électrochimique de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ broyé 10h

D'une façon générale, la stabilité électrochimique d'un électrolyte solide est évaluée par Voltammétrie Cyclique dans une configuration acier/électrolyte/Li comme nous l'avons vu précédemment. La plupart des électrolytes rapportés dans la littérature ne présentant aucune activité redox sur la gamme de potentiel considérée, cette étude est jugée suffisante pour conclure quant à leur stabilité électrochimique.

Ces électrolytes solides étant d'excellents isolants électroniques, il est normal que les pics d'oxydation et de réduction, liés au déplacement des électrons, soient de très faible intensité, voire totalement inexistant. Cependant lorsque ces électrolytes sont intégrés dans une Batterie « Tout-Solide », le réseau électronique mis en place par le biais d'un additif conducteur ou de la matière active elle-même, est susceptible de faire apparaître des réactivités jusque là masquées.

De ce fait, nous avons choisi d'ajouter une couche d'un mélange électrolyte/VGCF lors de nos mesures de stabilité électrochimique. De plus, nous avons décidé de coupler les mesures de voltammétrie cyclique avec une étude de cyclage galvanostatique afin de nous rapprocher au plus près des conditions réelles d'utilisation de l'électrolyte. Dans la suite de cette étude, notre électrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ broyé pendant 10 heures sera noté Arg-Cl, pour alléger le texte.

3.3.1. Etude par voltammétrie cyclique de la stabilité électrochimique

La **Figure II.17** présente la courbe de voltammétrie cyclique réalisée dans les conditions classiques de mesure, à savoir une cellule acier/Arg-Cl/lithium. Comme on peut le voir, le composé Arg-Cl présente une excellente stabilité électrochimique jusqu'à 7 V. Même lorsque l'on effectue un agrandissement à l'échelle des micro-ampères, on constate qu'il n'y a aucune activité redox, mise à part une inflexion de la courbe en dessous de 1 V qui, comme nous le verrons dans la prochaine partie, est inhérent à une réactivité du collecteur de courant.

Un point intéressant et rarement rapporté, est que cette technique de caractérisation peut également nous renseigner sur la conductivité ionique du composé. En effet, la pente de la droite correspondant au dépôt du lithium (entre 0 et -0,1 V) est égale à l'inverse de la résistance de la cellule. Dans ce cas précis, la pente calculée est de $0,01 \Omega^{-1}$, soit une conductivité de $1,2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$. La pente correspondant à la dissolution du lithium est légèrement différente, du fait de la modification de l'interface Li/Arg-Cl.

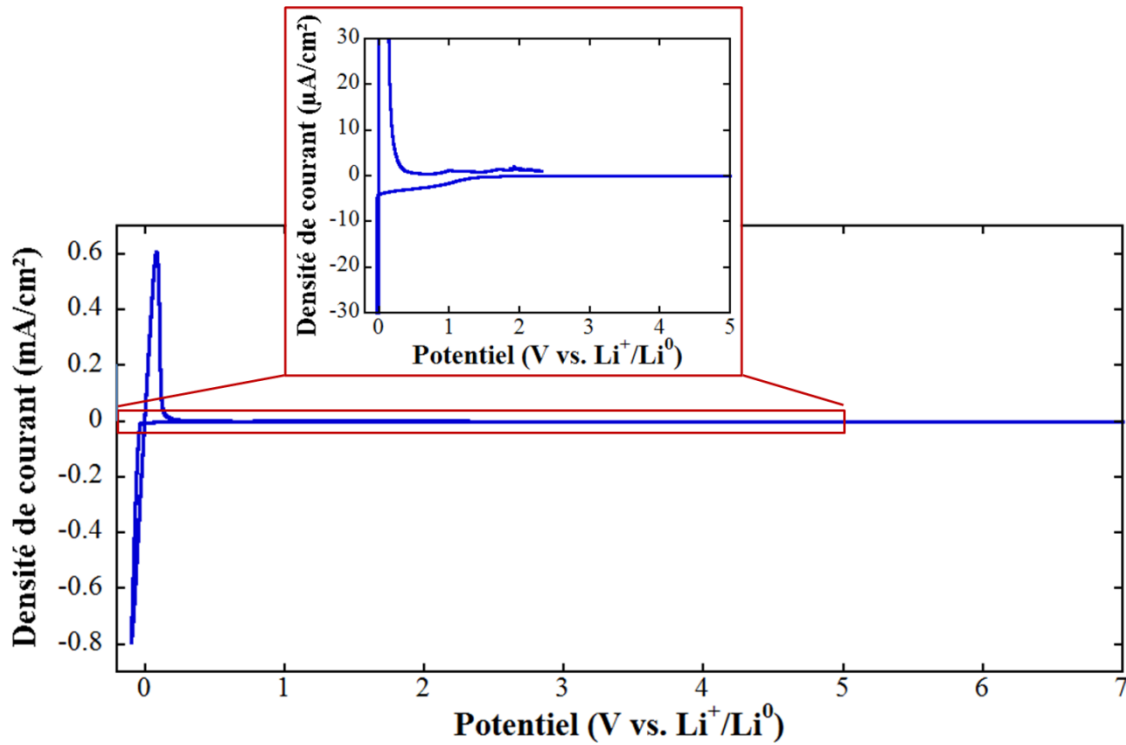


Figure II.17. Courbe de Voltammétrie Cyclique d'une cellule acier/Arg-Cl/Li, enregistrées à 0.2mV/s.
Encart : Agrandissement à l'échelle du $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Afin d'évaluer l'influence d'un additif conducteur sur la stabilité électrochimique de l'électrolyte, nous avons effectué la même mesure de voltammétrie cyclique sur une cellule acier/Arg-Cl+VGCF/Arg-Cl/Li. Comme on peut le voir sur la **Figure II.18**, l'ajout d'un additif conducteur modifie drastiquement le tracé de la stabilité électrochimique.

La première chose que l'on peut observer est que l'électrolyte présente une forte oxydation au-delà de 5,5 V, phénomène indétectable dans les conditions classique de mesure. Notons que ce phénomène est irréversible puisqu'aucune réduction n'est observée avant 2 V, signifiant une décomposition totale de l'électrolyte dans cette gamme de potentiels. Un deuxième mécanisme d'oxydation est également observable à 3,5 V, mais nous verrons par la suite que celui-ci n'est pas dommageable pour le bon fonctionnement d'une batterie.

Le pic de réduction observé à 2 V est dû à des impuretés présentes à la surface du lithium, et n'est pas observé lorsque celui-ci est bien propre : il est donc indépendant de l'électrolyte. En dessous de 1 V, nous retrouvons la contribution du collecteur de courant, ainsi que celle du VGCF qui se révèle être électrochimiquement actif.

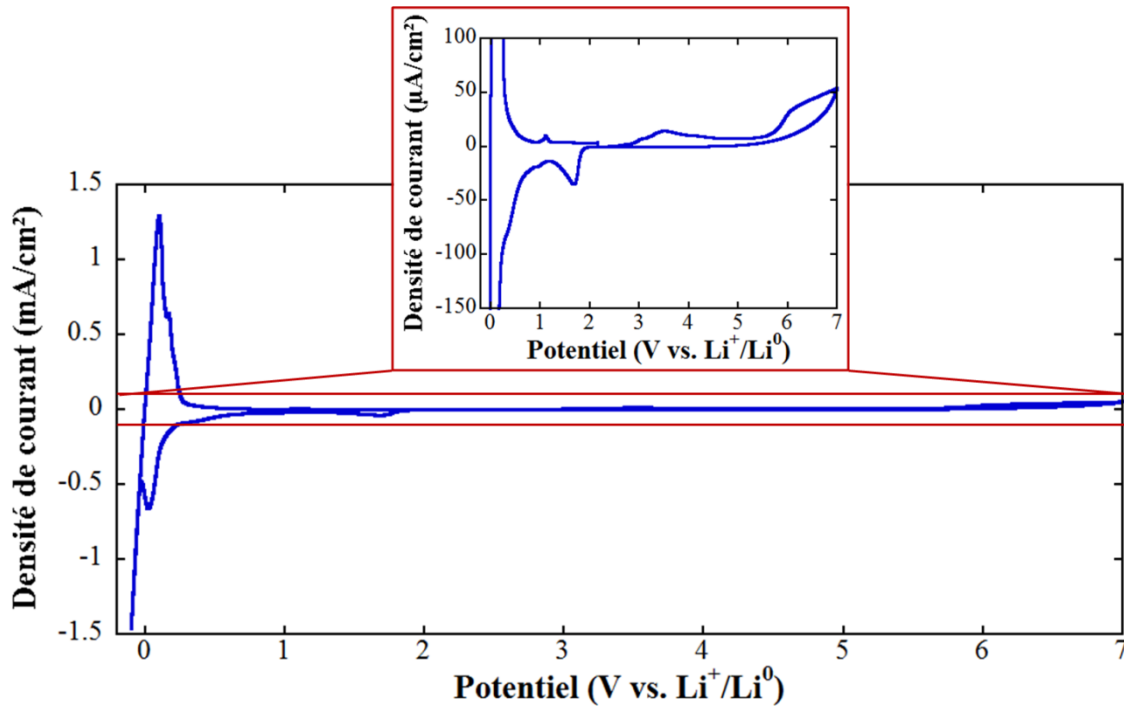


Figure II.18. Courbe de Voltammétrie cyclique des cellules acier/Arg-Cl+VGCF/Arg-Cl/Li, enregistrées à 0.2 mV/s. Encart : Zoom à l'échelle du $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Cette deuxième mesure nous permet de mettre en lumière le caractère incomplet de la voltammétrie cyclique lorsque celle-ci est effectuée sur l'électrolyte seul. Nous allons tâcher d'approfondir ces résultats à l'aide de mesures de cyclage galvanostatique, technique de caractérisation utilisée classiquement pour les batteries Li-ion.

3.3.2. Etude par cyclage galvanostatique de la stabilité électrochimique

3.3.2.1. Paramètres de la mesure

Le but de cette étude est de considérer Arg-Cl comme un matériau actif, au même titre que LiCoO₂ ou Li₄Ti₅O₁₂. Pour ce faire, nous avons testé Arg-Cl dans les conditions d'utilisation d'un matériau d'électrode positive, entre 2,5 et 7 V, et dans celles d'un matériau d'électrode négative, entre 0,05 et 2,5 V. Pour chaque gamme de potentiels, nous avons évalué l'impact du VGCF sur les performances électrochimiques, ainsi que celui de la densité de courant appliquée lors de la mesure. En ce qui concerne la densité de courant, deux mesures ont été effectuées, l'une à très bas courant, 1,28 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, et la deuxième à un courant classiquement appliqué dans la littérature, 64 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Lorsque l'on évoque une densité de courant, on considère la plupart du temps le courant qui traverse la surface de contact entre le collecteur de courant (ici nos plongeurs

d'acier) et le matériau testé. Néanmoins, il existe de nombreuses surfaces au sein d'une électrode, et notamment celle entre l'électrolyte et la matière active qui est souvent beaucoup plus développée que celle entre l'électrolyte et le collecteur. Ainsi, afin d'évaluer le comportement de notre électrolyte à de très faibles densités de courant, et donc d'évaluer son comportement à l'interface avec la matière active, nous avons choisi d'appliquer le courant le plus faible que nous permettaient nos instruments, à savoir $1,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3.3.2.2. Etude à haut potentiel

Comme nous le montre la **Figure II.19a**, la courbe de cyclage de la batterie utilisant Arg-Cl seul, à $1,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, polarise rapidement jusqu'à atteindre 7 V et ne présente aucune activité électrochimique par la suite. Lorsque l'on relève la capacité à chaque charge et décharge, on remarque que celle-ci n'excède pas les 0,1 nAh, la première charge mise à part (**Figure II.19b**). La capacité de nos Batteries « Tout-Solide » étant de l'ordre du mAh, on peut considérer cette réactivité comme largement négligeable. Dans ce cas là, au vu de la très faible capacité déjà enregistrée, nous n'avons pas jugé nécessaire d'effectuer un test à $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ d'Arg-Cl seul.

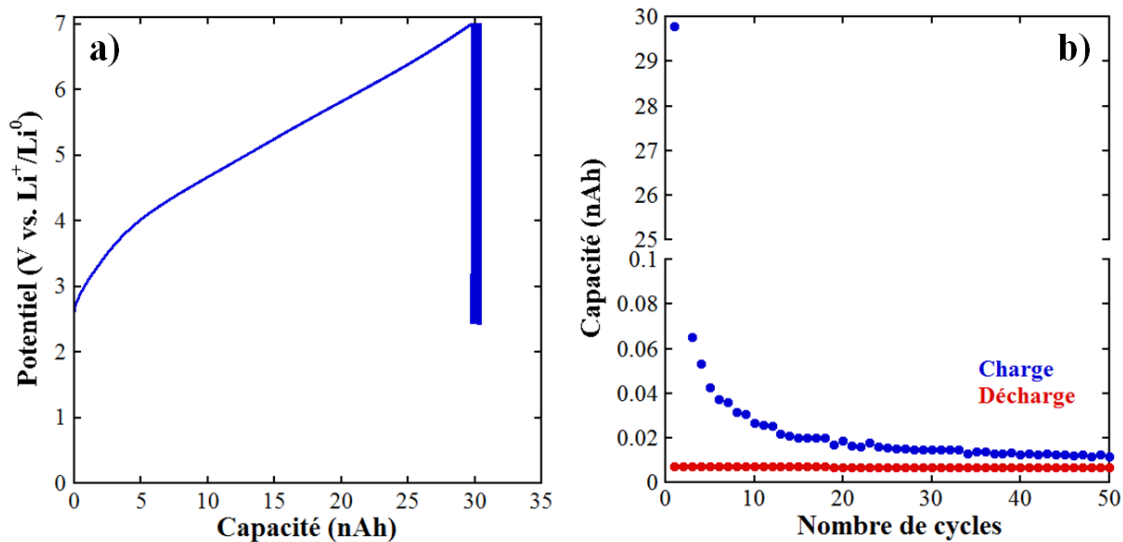


Figure II.19. (a) Courbe de cyclage galvanostatique d'une cellule acier/Arg-Cl/Li, entre 2,5 et 7 V, à $1,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. (b) Courbe de rétention de la capacité.

Nous avons ensuite caractérisé Arg-Cl en tant que matière active en présence de VGCF. La **Figure II.20a** présente la courbe de cyclage de l'électrode Arg-Cl/VGCF à $1,28$ et $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Sur les deux courbes nous pouvons noter une inflexion aux alentours de 3,5 V,

traduisant l'oxydation que nous avons observée sur la **Figure II.18**. Dans le cas où nous appliquons une forte densité de courant, la cellule polarise rapidement et présente une activité électrochimique extrêmement faible, d'une dizaine de nAh, comme nous le voyons sur la **Figure II.20b**. En revanche, si l'on applique un courant beaucoup plus faible, l'électrolyte présente un plateau à 5,2 V, traduisant sa décomposition. Ainsi, il apparaît d'après ces tests que notre électrolyte ne peut être utilisé avec des matériaux d'électrode positive présentant un potentiel d'oxydation proche de 5 V, comme c'est le cas pour le LiCoPO₄, sous peine de le voir se décomposer à la surface de la matière active.

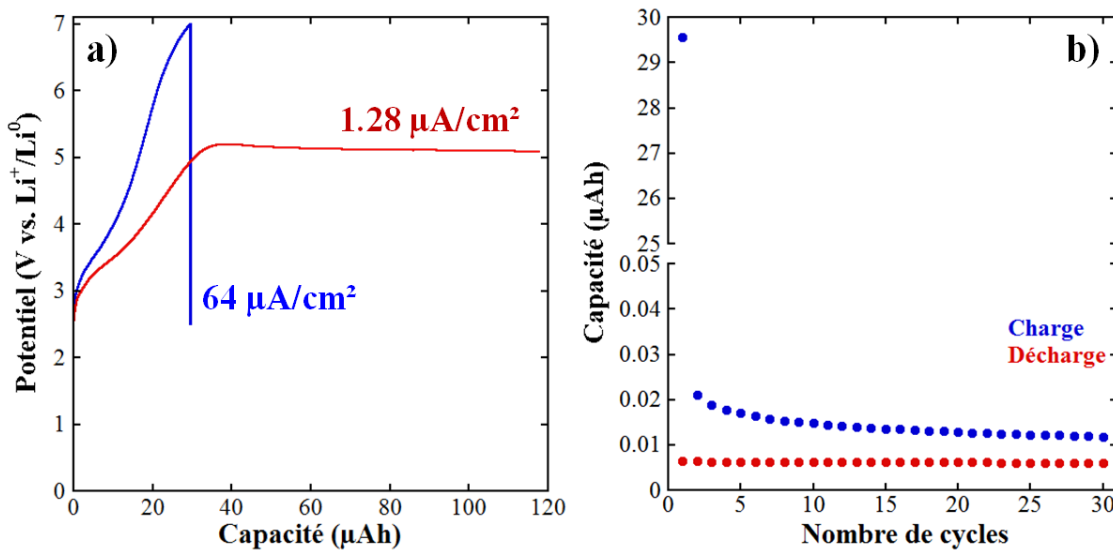


Figure II.20. (a) Courbe de cyclage galvanostatique d'une cellule acier/Arg-Cl+VGCF/Arg-Cl/Li, entre 2.5 et 7 V, à 1,28 et 64 μA/cm². (b) Courbe de rétention de la capacité à 64 μA/cm².

Dans le cas d'un matériau à plus bas potentiel tel que LiCoO₂ (3,9 V vs Li⁺/Li⁰), la première charge s'accompagne d'une légère réactivité à partir de 3 V, avant le plateau d'oxydation du couple Co³⁺/Co²⁺ comme on peut le voir sur la **Figure II.21**. Ce phénomène a plusieurs fois été observé dans la littérature [134, 157], et en 2005 l'équipe de Ohta l'a attribué à la réactivité de l'électrolyte avec LiCoO₂ [126, 127]. Le même profil d'oxydation est observé lors de l'étude d'une électrode Arg-Cl/VGCF à très faible densité de courant, validant notre étude de la stabilité de l'électrolyte par cyclage galvanostatique.

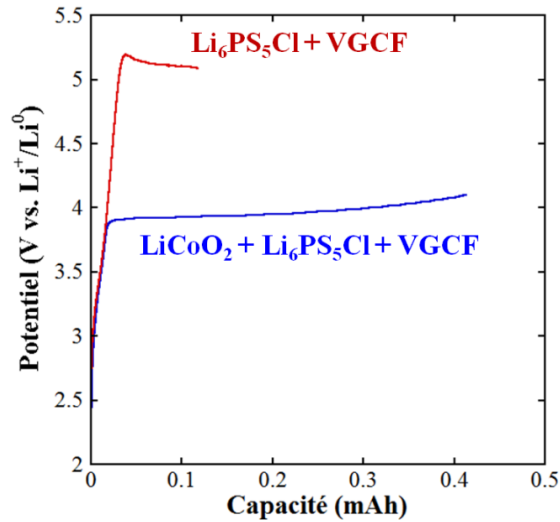


Figure II.21. Comparatif des courbes de cyclage galvanostatique d'une électrode Arg-Cl/VGCF à $1,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $\text{LiCoO}_2/\text{Arg-Cl/VGCF}$ à $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3.3.2.3. Etude à bas potentiel

La courbe de cyclage galvanostatique enregistrée entre 0,05 et 2,5 V à $1,28 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, présentée **Figure II.22a**, montre un tracé caractéristique d'une réaction de conversion. Il apparaît que cette réactivité est induite par la présence d'une couche d'oxyde présente à la surface du plongeur en acier [158], et est donc indépendante de l'électrolyte utilisé.

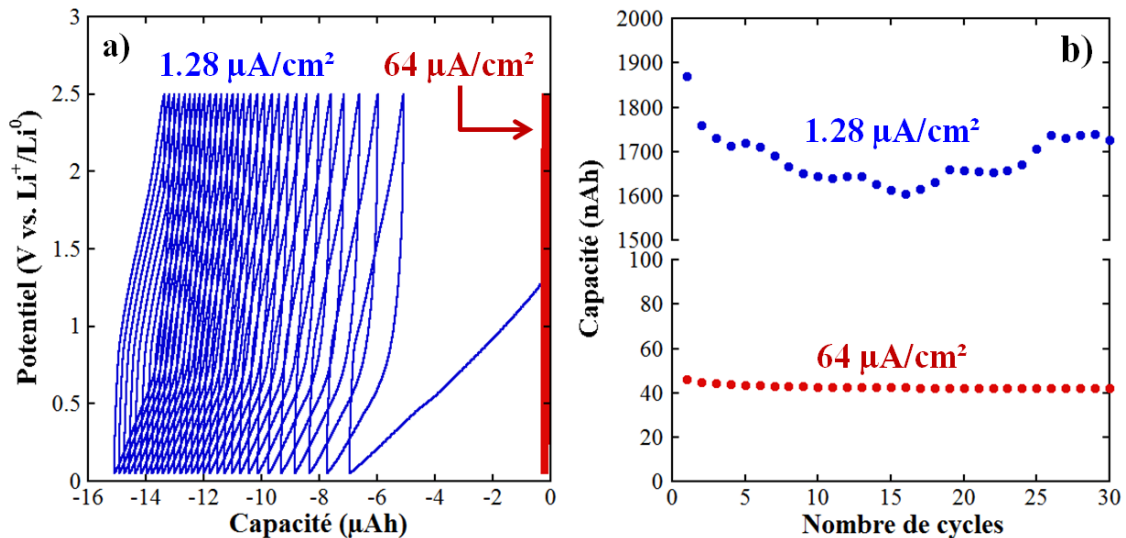


Figure II.22. (a) Courbes de cyclage galvanostatique d'une cellule acier/Arg-Cl/Li, entre 0,05 et 2,5 V, à $1,28$ et $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. (b) Rétention de capacité des cellules testé à $1,28$ et $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

De plus, comme on peut le voir sur la **Figure II.22b**, la réactivité du collecteur peut être drastiquement réduite lorsque l'on augmente la densité de courant, celle-ci n'étant que de

40 nAh à $64 \mu\text{A}/\text{cm}$. Contrairement à l'étude réalisée à haut potentiel, cette réactivité n'intervient qu'à l'interface entre l'électrolyte et le collecteur de courant, et peut être considérée comme négligeable lors d'une utilisation en Batterie « Tout-Solide ».

Dans cette gamme de potentiels, l'addition de VGCF à notre électrode entraîne l'apparition d'un plateau de réduction aux alentours de 0,1 V comme on peut le voir sur la **Figure II.23**. Ce phénomène est dû à l'insertion et à la désinsertion de lithium entre les couches de graphène du VGCF [159]. Ce phénomène mis à part, aucune autre réaction ne semble se dérouler. De ce fait, nous pouvons conclure que notre électrolyte peut être utilisé dans une batterie utilisant $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme matériau actif, ses bornes de cyclage se situant entre 1 et 2,5 V. En revanche, dans le cas d'un matériau à plus bas potentiel, comme le graphite, il sera nécessaire de changer d'additif conducteur pour du carbone super P par exemple, additif classiquement utilisé dans le domaine des batteries Li-ion.

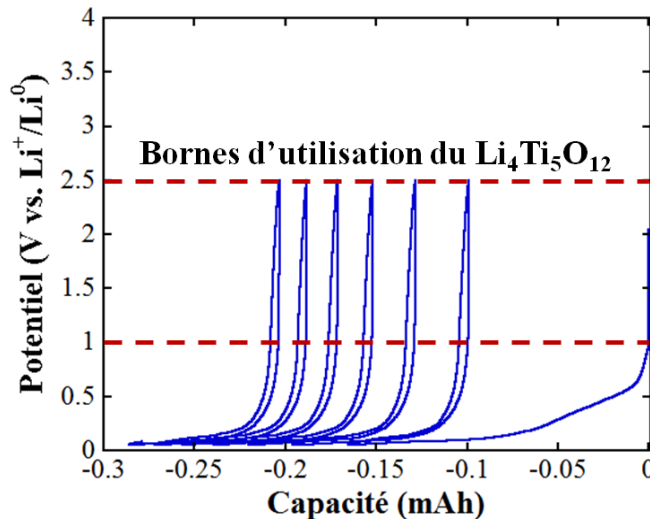


Figure II.23. Courbes de cyclage galvanostatique d'une cellule acier/électrolyte+VGCF/électrolyte/Li, entre 0.05 et 2.5 V, à $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

3.3.3. Réactivité vis-à-vis du lithium

Dans la littérature, les Batteries « Tout-Solide » sont classiquement testées vis-à-vis de l'indium ou d'un alliage lithium-indium [17]. En 2012, Nagao a présenté la stabilité de l'interface $\text{Li}/\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ grâce à un test de polarisation d'une cellule symétrique $\text{Li}/\text{électrolyte}/\text{Li}$ [125]. Il a ainsi montré que les dissolutions/dépôts successifs du lithium à l'interface entraînent une mise en court-circuit de la cellule et que ce phénomène peut être

inhibé grâce au dépôt par PVD d'une couche mince de lithium entre le feuillet de lithium et l'électrolyte.

La batterie réalisée par Rao utilisant $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme matériau d'électrode, le $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et un feuillet de lithium comme contre-électrode, laisse supposer une plus grande stabilité de l'Argyrodite vis-à-vis du lithium [88]. Afin de vérifier la stabilité de l'interface Arg-Cl/Li lors des cycles de dissolution/dépôt, nous avons réalisé une série de tests en cellule symétrique à différentes densité de courant.

3.3.3.1. Mesures de polarisation

La **Figure II.24** présente la courbe de polarisation galvanostatique d'une cellule symétrique Li / $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ / Li soumise à une densité de courant de $\pm 64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, avec un changement de sens du courant toutes les deux heures. Comme on peut le voir, notre cellule s'accommode parfaitement des dissolutions/dépôts successifs du lithium et ne présente qu'une très faible augmentation du potentiel, et donc de la résistance de la cellule, après 300 heures. Rappelons que dans des conditions identiques, la cellule symétrique étudiée par Nagao présentait une brusque chute de potentiel et une mise en court-circuit après seulement 12 heures, comme présenté au chapitre 1. Nous pouvons donc conclure que notre électrolyte présente une très bonne stabilité vis-à-vis du lithium, contrairement à la vitrocéramique $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$. Néanmoins, nous verrons par la suite que ces conditions de stabilité sont fortement dépendantes de la façon dont est assemblée notre cellule.

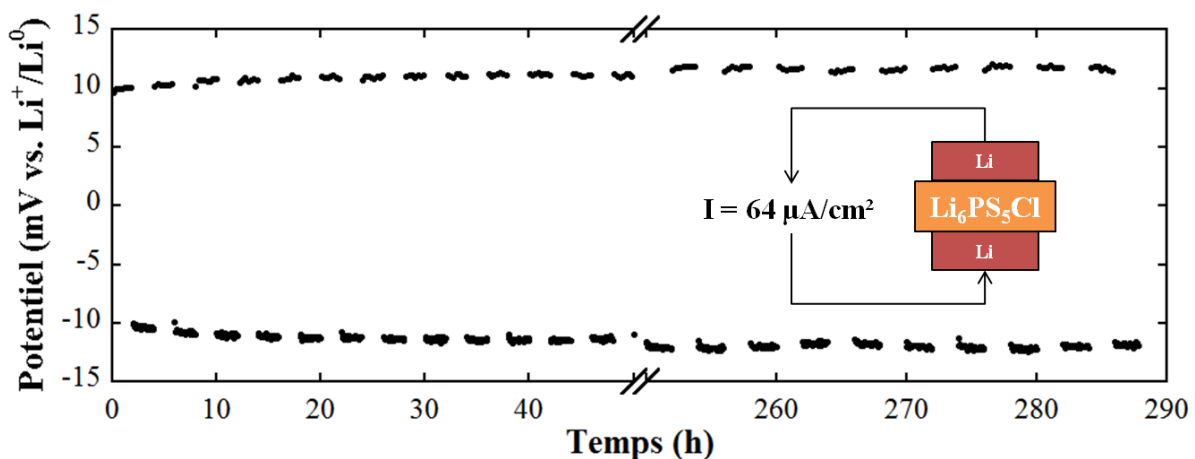


Figure II.24. Polarisation galvanostatique, à $i = 64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, d'une cellule symétrique Li/Arg-Cl/Li.

La tension résultante du passage du courant nous permet, par application de la loi d'Ohm, d'évaluer la résistance de notre électrolyte à 200 Ohm, soit une conductivité de

1.2×10^{-3} S/cm compte tenu de l'épaisseur et de la surface de la pastille. Ce test vient apporter une troisième confirmation quant à la mesure de conductivité ionique, valeur déjà évaluée par Spectroscopie d'Impédance et voltammétrie cyclique.

3.3.3.2. Influence de la densité de courant

Au cours de nos études des Batteries « Tout-Solide » utilisant des matériaux d'électrode négative tels que $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou du soufre, nous avons remarqué que l'application d'une forte densité de courant entraîne des problèmes lors de l'oxydation, comme illustrée **Figure II.25**. Ce phénomène a aussi été rapporté par Nagao en 2012 pour une batterie utilisant $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [125], mais aucune explication n'a été apportée pour quant à ce phénomène.

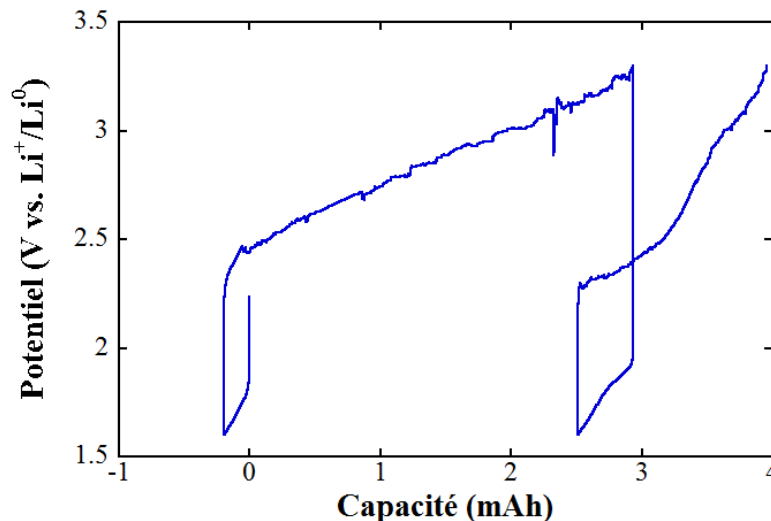


Figure II.25. Courbe de cyclage galvanostatique d'une électrode S/KB300/Arg-Cl vs. Li à $1,3\text{mA}/\text{cm}^2$.

Jow et Liang ont rapporté en 1983 une explication physique du phénomène de dissolution du lithium dans le cas d'un électrolyte solide, qui pourrait apporter un premier éclairage à notre problème [160, 161].

Lors du processus de décharge d'une cellule Li/électrolyte/électrode, le lithium va s'oxyder et se dissoudre sous forme d'ions Li^+ à l'interface Li/électrolyte. Les ions Li^+ vont ainsi migrer à travers l'électrolyte jusqu'à l'électrode, le départ d'un ion Li^+ entraînant la formation d'un site vacant à la surface du lithium métallique. Le site vacant va ainsi être rempli via la diffusion des atomes de lithium provenant du lithium même ou de l'électrolyte au sein de ces sites, afin de maintenir l'interface Li/électrolyte. Néanmoins, dans le cas où le

régime de cyclage est supérieur au coefficient de diffusion du lithium, la demande en ions lithium pour assurer la dissolution va excéder celle assurée par la diffusion. Ainsi, de plus en plus de sites vacants vont être générés à la surface du lithium laissant des vides à l'interface électrolyte/lithium et entraînant une perte de contact. Dans leurs batteries, la création de ces vides entraîne une polarisation rapide des cellules et une diminution de la capacité délivrée.

Dans la littérature des Batteries « Tout-Solide » l'alliage lithium-indium est classiquement utilisé comme contre-électrode et il a été rapporté des cellules $\text{LiCoO}_2/\text{In-Li}$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{In-Li}$ ou $\text{S}/\text{In-Li}$ présentant d'excellentes performances électrochimiques à des densités de courant extrêmement élevées allant jusqu'à $40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ [131, 142, 145]. La raison pour laquelle les alliages de lithium, et plus particulièrement l'alliage In-Li, présentent d'excellentes performances à très haute densité de courant, est que le coefficient de diffusion des ions Li^+ dans ces composés est de $10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, soit dix mille fois supérieur à celui du lithium qui n'est que de $6 \times 10^{-13} \text{ S}/\text{cm}$ [161, 162].

En nous basant sur ces résultats, nous avons formulé une hypothèse pour tâcher d'expliquer les courbes de cyclage de nos cellules à haute densité de courant, celle-ci étant illustrée **Figure II.26**.

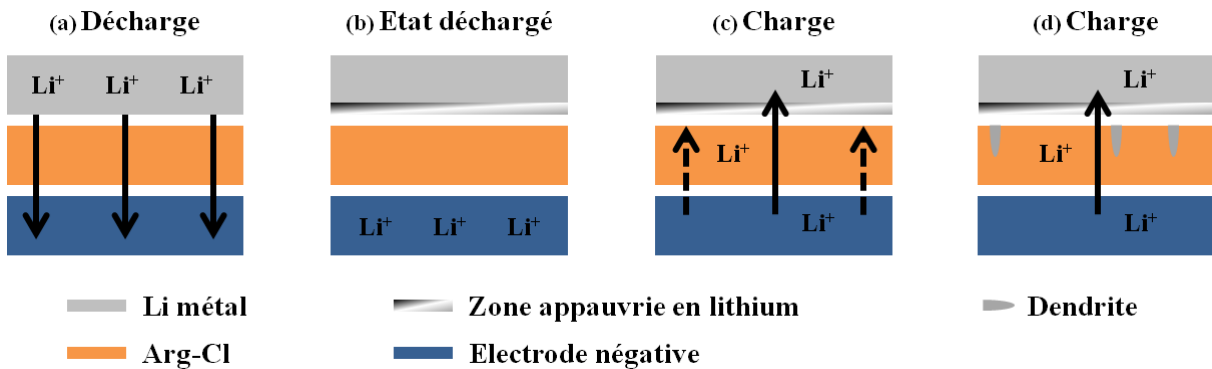


Figure II.26. Schéma représentant un mécanisme possible du transfert de lithium lors de la décharge et de la charge dans une cellule Li/Arg-Cl/électrode négative.

Lors de la décharge et de la dissolution du lithium à travers l'électrolyte jusqu'à l'électrode négative (a), l'application d'un courant élevé va entraîner l'appauvrissement de l'interface Li/Arg-Cl (b). Lors de la décharge et du retour des ions Li^+ vers le lithium métallique, ces derniers vont se retrouver piégés à la surface entre l'électrolyte et la zone appauvrie en lithium (c) et commencer à former des dendrites (d) qui vont entraîner des micros courts-circuits et qui seront immédiatement détruites lors du passage du courant à

travers elles, à l'image du phénomène observé par Teyssot *et al.* dans les batteries Li/polymère [163]. Ainsi, lors de l'oxydation de l'électrode négative nous assistons à une succession de dépôt de lithium → formation des dendrites → destruction des dendrites → dépôt de lithium au sein de l'électrolyte qui va perturber l'oxydation de la matière active et donc entraîner les fluctuations de potentiel observé sur la courbe galvanostatique.

Afin d'évaluer la densité de courant critique à laquelle nous pouvons faire cycliser notre électrolyte afin de limiter les problèmes observés précédemment, nous avons soumis une cellule symétrique Li/électrolyte/Li à des densités de courant croissantes de 0,01 à 1 mA/cm^2 . La courbe de potentiel résultante de l'application de ces courants est présentée **Figure II.27**.

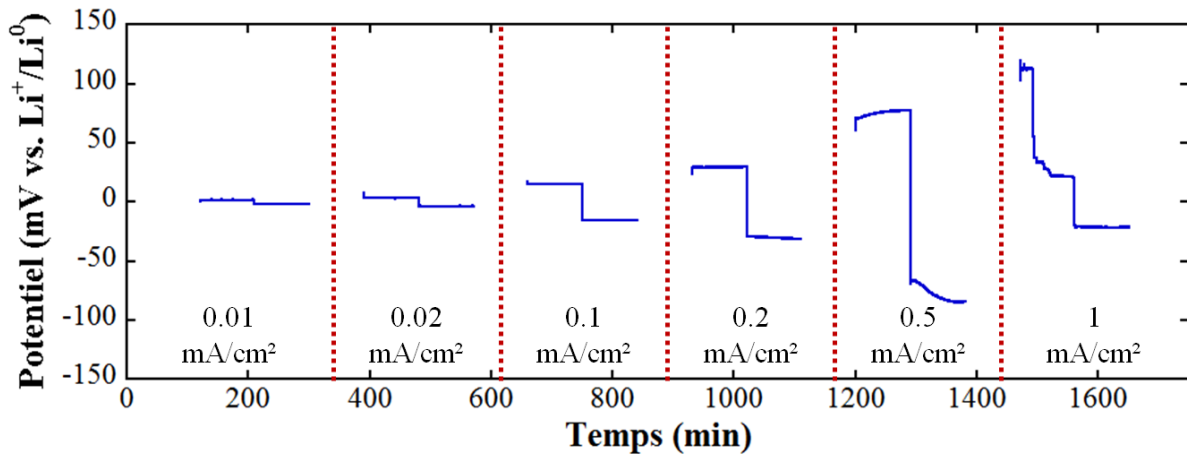


Figure II.27. Influence de la densité de courant sur la stabilité de l'interface Li/électrolyte.

Comme on peut le voir, le potentiel est parfaitement stable jusqu'à une densité de courant de 0,2 mA/cm^2 . A 0,5 mA/cm^2 , le potentiel augmente au cours de la polarisation, illustrant une augmentation de la résistance à l'interface entre le lithium et l'électrolyte. A partir de 1 mA/cm^2 , nous retrouvons le même tracé déjà observé par Nagao, présentant une chute brutale du potentiel et une mise en court-circuit de la cellule. Ce profil de courbe de polarisation semble caractéristique de la croissance de dendrites à l'interface Li/électrolyte au vu des travaux réalisés sur les électrolytes polymères [163]. Néanmoins, la configuration d'une Batterie « Tout-Solide » inorganique étant totalement différente de celles utilisant un électrolyte liquide ou polymère, une analyse plus approfondie de l'interface lithium/électrolyte, par Spectroscopie d'Impédance et Microscopie à l'image de la thèse de Mickaël Dollé [4] par exemple, sera nécessaire et une optimisation des cellules de caractérisations sera indispensable.

4. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons vu une nouvelle voie de synthèse des Argyrodites $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X = Cl, Br ou I). Il a été rapporté ici pour la première fois la préparation de ces phases par mécanosynthèse sans qu'aucun traitement thermique n'aient été nécessaire. Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres obtenues après broyage pendant 20 heures ont montré que les phases Argyrodites se forment spontanément pendant le traitement mécanique et une contribution amorphe non négligeable indique que la réaction de formation n'est pas complète. De plus, il apparait que cette phase amorphe contribue à la bonne cohésion de l'électrolyte au cours de la mise en forme et à ses propriétés électrochimiques. Ces composés présentent, à température ambiante, une conductivité ionique comprise entre 1,9 et $6,2 \times 10^{-4}$ S/cm associée à une énergie d'activation entre 0,31 et 0,48 eV, ainsi qu'une conductivité électronique de 10^{-9} S/cm.

Les poudres obtenues par mécanosynthèse ont également été traitées thermiquement afin d'en améliorer les propriétés électrochimiques comme suggéré par Rao [89]. Il est apparu au cours de cette étude que les composés présentent, après traitement à 550°C pendant 5 heures sous argon, sensiblement les mêmes conductivités ioniques, hormis pour la phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ qui voit la sienne chuter à 10^{-7} S/cm, valeur classiquement rapportée dans la littérature [87, 89]. L'explication apportée quant à la non-variation des valeurs de conductivité est que le gain inhérent à l'augmentation de la taille de cristallites d'Argyrodite au sein de l'électrolyte est contrebalancé par la détérioration de la compacité du matériau, du fait la faible malléabilité de la phase céramique.

L'étude de la stabilité électrochimique de nos composés a montré que seule la phase $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ était stable dans un domaine de potentiels allant de 0 à 7 V. Puisque le traitement thermique des poudres ne permet pas un gain substantiel sur les propriétés, nous avons choisi d'optimiser les paramètres de synthèse de la phase au chlore. Ainsi il apparait qu'un maximum de conductivité de $1,3 \times 10^{-3}$ S/cm soit atteint après 10 heures de broyage. L'étude structurale de la poudre en fonction du temps de broyage a montré que l'électrolyte passe par un état vitreux avant de peu à peu cristalliser dans une phase $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$, la teneur en chlore évoluant au cours du broyage. Au terme de cette étude nous ne sommes malheureusement pas en mesure de donner un schéma clair des différents changements structuraux ayant lieu durant le broyage.

Il a également été approfondi au cours de ce chapitre la notion de stabilité électrochimique. Nous avons pu voir que la mesure de voltammétrie cyclique effectuée sur une pastille d'électrolyte, classiquement présentée dans la littérature, ne permet pas de statuer sur la stabilité d'un électrolyte. En effet, alors que cette mesure nous présentait une stabilité jusqu'à 7 V de notre composé, l'ajout d'un additif conducteur, et donc la mise en place d'un réseau de conduction électronique, a montré par cyclage galvanostatique que l'électrolyte s'oxydait légèrement à partir de 3 V, sans pour autant que cela ne soit dommageable pour une application en batterie, et qu'il se décomposait à partir de 5 V. Dans la gamme de potentiel allant de 0,05 à 2,5 V, il a été montré que le VGCF utilisé comme additif conducteur présente une activité électrochimique, mais aucun signe de dégradation de l'électrolyte n'a été mis en évidence.

Enfin, une étude a également été menée sur l'interface Li/électrolyte au travers d'une étude d'une cellule symétrique Li/électrolyte/Li par polarisation. Nous avons montré que notre électrolyte présente une bonne stabilité au phénomène de dissolution et de déposition du lithium à une densité de courant de $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. En revanche nous avons pu voir que l'application d'une forte densité de courant (*i.e.* $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$) entraîne une perte de contact à l'interface entre le lithium et l'électrolyte, et qu'un alliage de lithium est préférable dans ces conditions.

Ainsi au terme de cette étude, nous avons développé un électrolyte présentant une haute conductivité ionique à température ambiante ainsi qu'une bonne stabilité électrochimique, nous permettant, dans le prochain chapitre, de l'intégrer dans une Batterie « Tout-Solide ».

Chapitre III

Etude du $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ comme électrolyte dans les Batteries

« Tout-Solide »

1. Introduction	109
2. Description des Batteries « Tout-Solide »	111
2.1. Conditions de mise en œuvre des Batteries « Tout-Solide »	111
2.2. Description des constituants de l'électrode composite	113
2.2.1. <i>Caractérisation du matériau d'électrode positive LiCoO_2</i>	113
2.2.2. <i>Caractérisation du matériau d'électrode négative $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$</i>	114
2.2.3. <i>Caractérisation de l'additif conducteur VGCF</i>	115
3. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ comme électrolyte solide	116
3.1. Etudes des demi-cellules Arg-Cl/LCO et Arg-Cl/LTO	116
3.1.1. <i>Etude de la composition</i>	116
3.1.2. <i>Courbe de puissance de la cellule LCO/Arg-Cl/In</i>	118
3.1.3. <i>Rétention de capacité des deux demi-cellules retenues</i>	119
3.2. Mesure d'Impédance sur les batteries en cours de cyclage	120
3.3. Assemblage d'une Batterie « Tout-Solide » complète LCO/Arg-Cl/LTO	122
3.4. Bilan	123
4. Optimisation des électrodes composites	124
4.1. Percolation électronique de l'électrode	124
4.1.1. <i>Contribution de LiCoO_2</i>	125
4.1.2. <i>Etude des électrodes LCO/Arg-Cl sans additif conducteur</i>	126
4.1.3. <i>Seuil de percolation du VGCF</i>	128
4.2. Etude des composites LCO/Arg-Cl/VGCF	129
4.2.1. <i>Caractérisation des composites LCO/Arg-Cl/VGCF</i>	129
4.2.2. <i>Enrobage de LiCoO_2 par Li_2SiO_3 amorphe</i>	135
4.2.3. <i>Influence de l'enrobage sur les performances électrochimiques</i>	138
4.3. Etudes des composites LTO/Arg-Cl/VGCF	144
4.4. Etude d'une batterie complète LiCoO_2 /Arg-Cl/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ optimisée	145
4.5. Bilan	146
5. Vers des Batteries à haute densité d'énergie	148
5.1. Augmentation de la masse d'électrode	148
5.2. Assemblage d'une batterie complète LCO/LTO à haute température	149
5.2.1. <i>Etude de la stabilité des matériaux d'électrode en température</i>	149
5.2.2. <i>Cyclage à haute température</i>	151
5.2.3. <i>Tests de Puissance</i>	153
6. Conclusions	155

1. Introduction

Maintenant que nous avons caractérisé notre électrolyte, nous allons pouvoir procéder à son intégration dans des Batteries « Tout-Solide ». Au vu de l'étude bibliographique présentée au chapitre 1, nous pouvons mettre en évidence plusieurs grands verrous technologiques inhérents aux Batteries « Tout-Solide ». Ce sont ces verrous que nous tâcherons de faire sauter au cours de notre étude, afin d'assembler une Batterie « Tout-Solide » à hautes performances.

Ces limites technologiques sont liées à la nature de la contre-électrode, de la composition et de la masse des électrodes, ainsi que la masse de l'électrolyte, quatre points que nous allons détailler.

A - Choix de la contre-électrode

En se basant sur la littérature des Batteries « Tout-Solide », il apparaît que trois types de contre-électrodes sont possibles : le lithium, l'indium et son alliage ou une électrode composite à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Bien que le lithium soit le candidat idéal, nous avons pu observer que son utilisation est limitée à de faibles densités de courant du fait de la difficulté d'établir une interface favorable à sa dissolution et à son dépôt. L'indium quant à lui, malgré les excellents résultats rapportés dans la littérature, n'est pas un choix envisageable pour une application industrielle au vu de son prix prohibitif de 547 €/kg (au 02/07/13, source: <http://bourse.lesechos.fr>). Reste l'utilisation d'une électrode composite utilisant $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui, malgré ses 1,55 V diminuant fortement la densité d'énergie et de puissance de la batterie, apparaît être l'alternative la plus intéressante compte tenu des résultats déjà obtenus sur ce matériau.

Au vu de ces considérations, nous avons fait de l'assemblage d'une batterie « rocking-chair » notre objectif. Pour cela nous avons travaillé à l'optimisation de demi-cellules LiCoO_2 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, utilisant le lithium et l'indium comme contre-électrode, avant de procéder à l'assemblage de la batterie complète

B - Composition des électrodes

Dans une Batterie « Tout-Solide », l'utilisation d'un électrolyte solide implique l'addition d'une fraction non négligeable de cet électrolyte dans la composition des électrodes positive et négative. Dans la littérature, les électrodes composites présentent au minimum 30 % massique d'électrolyte [128, 134], ce qui implique un volume « mort » considérable

dans la batterie. L'addition d'électrolyte se faisant au détriment de la matière active et entraînant une diminution de la capacité délivrée par la composite et donc une diminution de la densité d'énergie de la batterie, il est nécessaire d'optimiser la composition afin de limiter au maximum la proportion d'électrolyte. En 2011, Sakuda a proposé une alternative à ce problème en réalisant un enrobage de LiCoO_2 par une couche d'électrolyte $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, qui a permis de réaliser une électrode contenant 90 % en masse de matière active [164].

Nous verrons dans la troisième partie de ce chapitre une étude de l'optimisation de la composition de l'électrode et son impact sur les propriétés électrochimiques de la batterie.

C - Masse d'électrolyte

Dans la littérature, les Batteries « Tout-Solide » sont classiquement assemblées avec 80 mg d'électrolyte et 10 mg d'électrode composite [134]. Sachant également que 30 % de la masse de l'électrode composite est aussi de l'électrolyte, cela signifie que 92 % de la masse de poudre utilisée pour réaliser une Batterie « Tout-Solide » est de l'électrolyte n'intervenant pas dans l'activité électrochimique. Cette masse « morte » ampute alors la batterie de la quasi-totalité de sa densité d'énergie. Il est donc nécessaire de réduire au maximum l'épaisseur de la couche d'électrolyte sans pour autant modifier ses propriétés mécaniques ou de conduction.

Ce verrou n'étant pas accessible à l'échelle d'un prototype de laboratoire, nous n'avons pas étudié ce point là lors de notre étude.

D - Masse des électrodes

Ce verrou est également à mettre en relation avec les deux points précédents. En effet, il est possible d'améliorer la densité d'énergie de la batterie en augmentant la masse d'électrode composite. Si l'on considère l'exemple précédent, utiliser 100 mg d'électrode au lieu de 10 mg permet de réduire la masse morte à 61% de la masse totale de la batterie.

Nous verrons dans cette étude que l'augmentation de la masse d'électrode, et donc de son épaisseur, entraîne un problème de diffusion des ions lithium dans toute l'électrode. En effet, nous observerons qu'une électrode deux fois plus épaisse ne délivre pas deux fois plus de capacité et que porter la batterie à 100°C sera nécessaire pour pouvoir en optimiser les performances.

2. Description des Batteries « Tout-Solide »

Maintenant que nous connaissons les objectifs de cette étude, nous allons commencer par présenter la manière dont nous avons assemblé nos Batteries « Tout-Solide » ainsi que les constituants utilisés, en termes de matière active et d'additif conducteur.

2.1. Conditions de mise en œuvre des Batteries « Tout-Solide »

Le dispositif utilisé pour l'assemblage de nos Batteries « Tout-Solide » est le même que celui utilisé pour la mesure de Spectroscopie d'Impédance présentée dans le chapitre précédent. Nos batteries ont été assemblées par pression à froid dans les matrices de diamètre 10 mm en polycarbonate selon les étapes décrites **Figure III.1**.

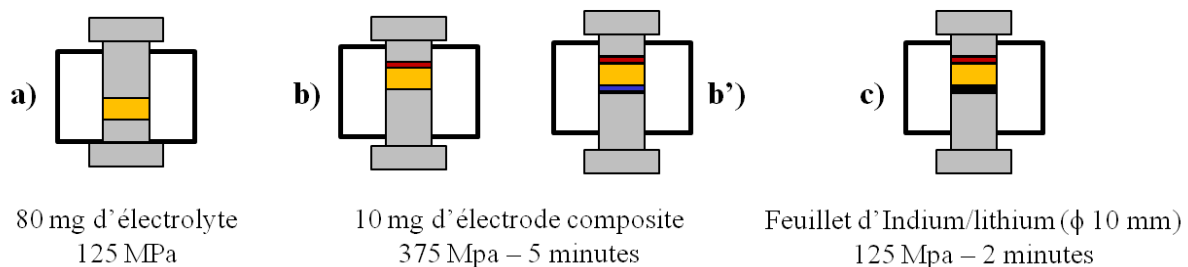


Figure III.1. Etapes de mise en forme d'une Batterie "Tout-Solide"

La réalisation d'une demi-cellule se fait en trois étapes comme suit :

1^{ère} étape (Figure III.a) : 80 mg de mélange électrolyte/séparateur Arg-Cl sont déposés dans la matrice sur le plus petit des deux plongeurs, puis répartis de façon homogène sur toute la surface du plongeur. Le second plongeur est ensuite introduit dans la matrice et une pression de 125 MPa est appliquée pendant quelques secondes. Le but de cette première étape est d'apporter une tenue mécanique à l'électrolyte.

2^{ème} étape (Figure III.b et b') : 10 mg d'électrode composite sont ensuite déposés du côté du plus petit plongeur. Le plongeur va ensuite être délicatement tourné dans un sens, puis dans l'autre, afin de permettre une répartition optimale de l'électrode sur toute la surface de l'électrolyte. Le second plongeur est ensuite introduit dans la matrice et une pression de 375 MPa est appliquée pendant cinq minutes (étape b). Dans le cas d'une cellule complète,

l'électrode négative est ajoutée de la même façon de l'autre côté et son assemblage s'arrête là (étape b').

3^{ème} étape (Figure III.c) : Pour l'étude des demi-cellules, un feuillet de lithium ou d'indium est ensuite introduit du côté du plus grand piston. Dans le cas de l'indium, une pression de 125 MPa est ensuite appliquée pendant deux minutes. En ce qui concerne le lithium, l'application d'une pression entraînant le fluage de la contre-électrode le long des parois de la batterie conduisant à sa mise en court-circuit, il est donc simplement déposé sur l'électrolyte.

Pour évaluer la bonne mise en forme de ces batteries, nous en avons observé la tranche par Microscopie Electronique à Balayage, les clichés sont présentés **Figure III.2.**

La première chose que l'on peut remarquer, est que l'assemblage par pression à froid conduit à des batteries très denses (**Figure III.2a**). En tenant compte de la masse et de la densité de chacun des constituants de la batterie, nous avons évalué la compacité de l'électrolyte à ~90% et celle de l'électrode à plus de 86%. Pour ce qui est de l'électrolyte, nous retrouvons la même compacité que lors de la mesure de la conductivité ionique sur des pastilles de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ seul. Pour l'électrode composite, et nous le reverrons par la suite, la compacité est dépendante de sa composition et sera un des paramètres clés pour la réalisation de Batteries « Tout-Solide » performantes.

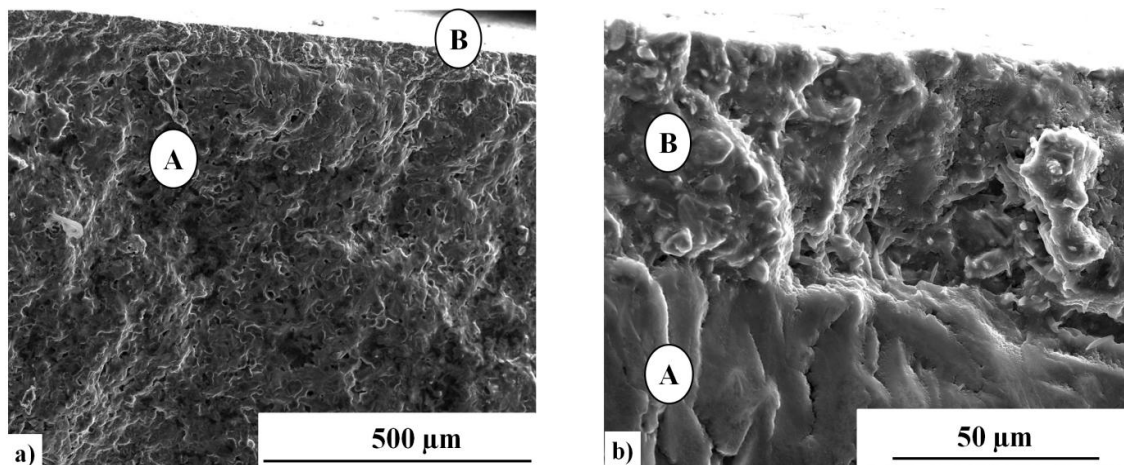


Figure III.2. Clichés de Microscopie Electronique à Balayage de la tranche d'une Batterie "Tout-Solide" assemblée par pressage à froid. Cliché général (a) et grossissement de l'interface électrode/électrolyte (b)

Le deuxième point remarquable est la continuité qui existe dans la batterie, puisqu'il est relativement difficile de faire la différence entre l'électrolyte (**A**) et l'électrode composite (**B**), laissant supposer une interface peu marquée et donc favorable à une bonne cyclabilité. Lorsque l'on effectue un agrandissement à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte (**Figure III.2b**), on peut observer l'absence d'une démarcation bien définie entre l'électrolyte contenu dans l'électrode composite et celui servant de séparateur.

Cette excellente mise en forme par un simple pressage à froid est, encore une fois, assurée par le caractère vitrocéramique de notre électrolyte et donc par la grande déformabilité de sa partie amorphe.

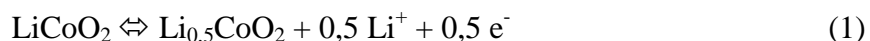
2.2. Description des constituants de l'électrode composite

Comme nous avons pu voir dans la revue sur les Batteries « Tout-Solide », la grande majorité des études ont été réalisées sur le composé lamellaire LiCoO₂ et le spinelle Li₄Ti₅O₁₂, c'est donc tout naturellement que nous les avons à notre tour utilisés. Néanmoins, nous verrons dans le prochain chapitre que nous avons également étudié d'autres matériaux tels que le spinelle LiMn₂O₄, les phosphates LiMPO₄ (M= Fe, Mn, Co) et Li₃V₂(PO₄)₃ ou le soufre élémentaire.

Pour ce qui est du choix de l'additif conducteur nous avons utilisé le VGCF pour l'ensemble de nos tests, comme suggéré par les travaux de Mizuno [111].

2.2.1. Caractérisation du matériau d'électrode positive LiCoO₂

LiCoO₂ est un composé lamellaire isolé par Johnston et *al.* en 1958 [44] et qui est aujourd'hui utilisé dans les accumulateurs Li-ion disponible sur le marché (Sony, Sanyo, Toshiba, etc...). Ce matériau cristallise dans le groupe d'espace R-3m et s'organise en une succession de feuillets LiO₆ et CoO₆ (**Figure III.3**). LiCoO₂ présente un potentiel de 3,9 V (vs. Li) et une capacité théorique de 135 mAh/g correspondant à la réaction 1 qui suit.



Le matériau que nous avons utilisé nous a été fourni par la société SAFT. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que le composé était pur et bien cristallisé (**Figure III.3a**). L'observation au M.E.B. de la poudre a montré des particules présentant une taille moyenne de 5 µm (**Figure III.3b**). Afin de pouvoir comparer avec nos propres résultats, la poudre de LiCoO₂ a été testée en cellule Swagelock, à température ambiante, à un régime de C/10 en utilisant un électrolyte organique, le LP30. Comme on peut le voir sur la **Figure III.3c**

le composé présente une très bonne cyclabilité et une capacité stable de 125 mAh/g sur 25 cycles.

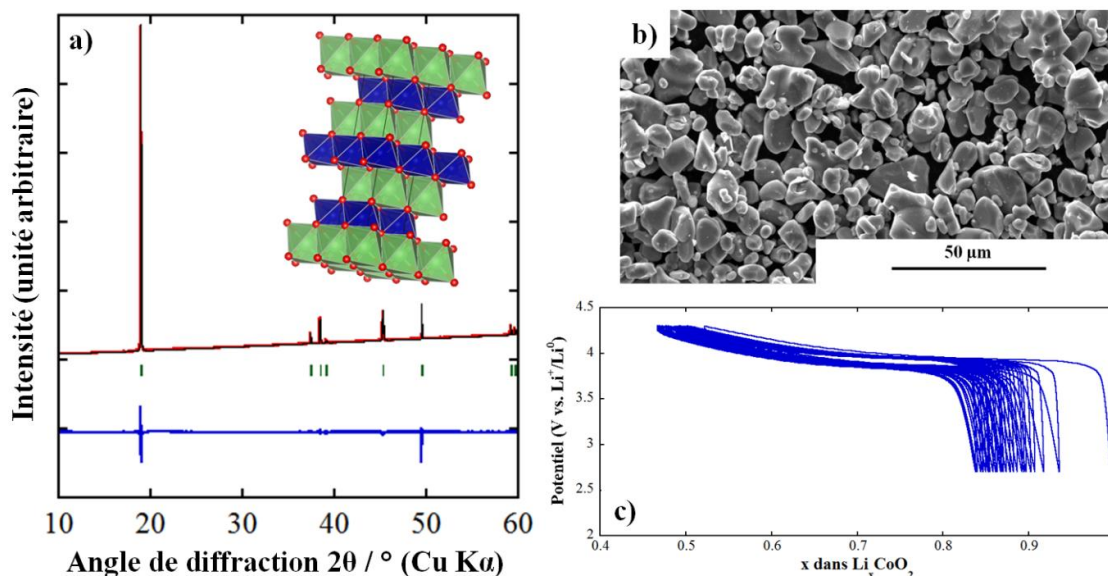


Figure III.3. Caractérisation du LiCoO_2 fourni par SAFT. (a) Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5405 \text{ \AA}$), les positions de Bragg sont établies dans le groupe d'espace $R-3m$ avec $a = 2,816(3) \text{ \AA}$ et $c = 14,051(2) \text{ \AA}$. (b) Cliché M.E.B. (c) Courbe de cyclage galvanostatique à C/10, en cellule Swagelock, à température ambiante.

2.2.2. Caractérisation du matériau d'électrode négative $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un spinelle découvert par Colbow *et al.* en 1989 [165] et qui fut très étudié par la suite pour remplacer le graphite à l'électrode négative dans les batterie Li-ion. Ce matériau présente une capacité de 175 mAh/g correspondant à la réaction 2 :



Cette réactivité suit un processus biphasique se traduisant par un plateau à 1,55 V. De plus, malgré les trois ions Li^+ introduits dans sa structure, ce composé présente une variation de volume quasiment nulle, d'où son intérêt dans les batteries Li-ion.

Le matériau $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ que nous avons utilisé nous a été fourni par la société UMICORE. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que le composé était pur et bien cristallisé (**Figure III.4a**). L'observation au M.E.B. de la poudre a montré des particules présentant une taille moyenne de 200 nm (**Figure III.4b**). Afin de pouvoir comparer avec nos propres résultats, la poudre de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ a été testée en cellule Swagelock, à température ambiante, à un régime de C/10 en utilisant un électrolyte organique, le LP30. Comme on peut

le voir sur la **Figure III.4c** le composé présente une très bonne cyclabilité et une capacité de 175 mAh/g.

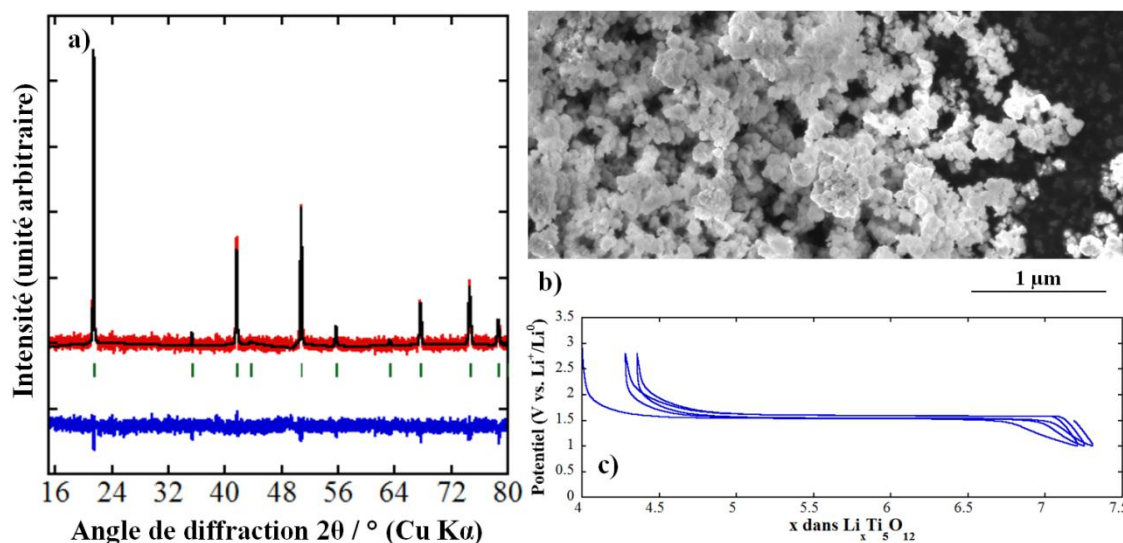


Figure III.4. Caractérisation du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fourni par UMICORE. (a) diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1,5405 \text{ \AA}$), les positions de Bragg sont établies dans le groupe d'espace $Fd-3m$ avec $a = 8,35(2) \text{ \AA}$. (b) cliché M.E.B. (c) courbe de cyclage galvanostatique à C/10, en cellule Swagelock, à température ambiante.

2.2.3. Caractérisation de l'additif conducteur VGCF

Le VGCF, ou Vapor Grown Carbon Fiber, est un carbone se présentant sous la forme de microfibrilles (**Figure III.5**), obtenu par voie CVD (Chemical Vapor Deposition). Comme on peut le voir sur les clichés M.E.B., le VGCF s'organise en pelote de fibres mesurant plusieurs microns de longueur pour 150 nm de diamètre.

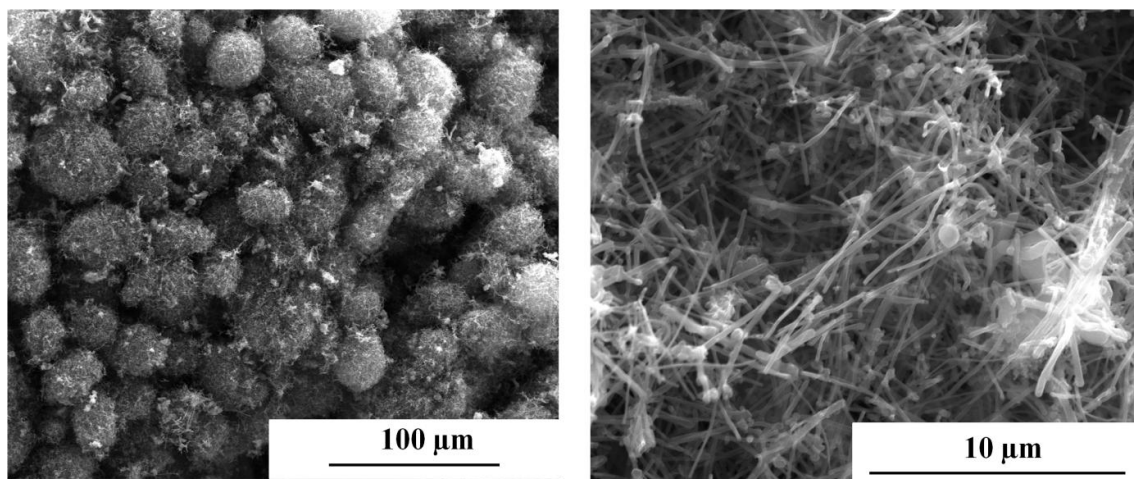


Figure III.5. Image M.E.B du VGCF

3. $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ comme électrolyte solide

Dans cette seconde partie nous verrons les premiers tests effectués en vue de valider le matériau $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ préparé par broyage planétaire comme électrolyte solide. Ces tests s'articulent autour d'une étude de composition sur les demi-cellules à base de LiCoO_2 et celles à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, par cyclage galvanostatique et par spectroscopie d'impédance, en vue de l'assemblage d'une batterie complète « rocking-chair » $\text{LiCoO}_2/\text{Arg-Cl}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

3.1. Etudes des demi-cellules Arg-Cl/LCO et Arg-Cl/LTO

Dans cette étude nous allons voir l'impact de la composition sur les performances électrochimiques des deux demi-cellules considérées, ainsi que la rétention de capacité des deux compositions présentant les meilleures propriétés.

3.1.1. Etude de la composition

Afin d'étudier l'impact de la composition des électrodes composites sur les propriétés électrochimiques des batteries, nous avons préparé une série d'électrodes par mélange des constituants dans un mortier en agate, que nous avons ensuite intégrées en Batterie « Tout-Solide ». Nous avons fixé la proportion en VGCF à 10 % massique et avons fait varier la quantité de matériaux actifs de 30% à 70%, en complétant avec la masse d'électrolyte adéquate. Les batteries ont été testées en appliquant à une densité de courant de $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, à température ambiante. Pour le reste de l'étude, et pour alléger l'écriture, les matériaux utilisés seront notés comme suit : LiCoO_2 (**LCO**), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (**LTO**) et $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (**Arg-Cl**).

Cette série de tests étant antérieure à la mise en évidence de la stabilité de notre électrolyte vis-à-vis du lithium, de l'indium a été utilisé comme contre-électrode pour les premiers tests électrochimiques menés sur les composites LCO, comme suggéré par les travaux de Takada [158].

Pour ce qui est de l'étude des composites LTO et la nécessité d'utiliser une source de lithium comme contre-électrode, nous avons choisi d'utiliser directement un feuillet de lithium et non un alliage lithium-indium comme c'est le cas dans la littérature [166]. C'est d'ailleurs à la suite des résultats obtenus sur les composites LTO que nous avons pu mettre en évidence la stabilité de notre électrolyte face au lithium.

La **Figure III.6** présente les capacités délivrées lors de la première décharge pour les cellules LCO/Arg-Cl/In et lors de la première charge pour les cellules LTO/Arg-Cl/Li, en fonction du taux de matière active. Toutes les composites ont été cyclées en appliquant une densité de courant de $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et à température ambiante. On peut voir pour ces deux types de composites que la capacité délivrée suit une forme de « cloche » avec un maximum localisé à 36 % massique de matière active. La composite à base de LCO a délivré une capacité de $106 \text{mAh}/\text{g}$ de LCO, soit 78,5% de sa capacité théorique, et la composite LTO une capacité de $73 \text{mAh}/\text{g}$ de LTO, soit 42% de sa capacité théorique.

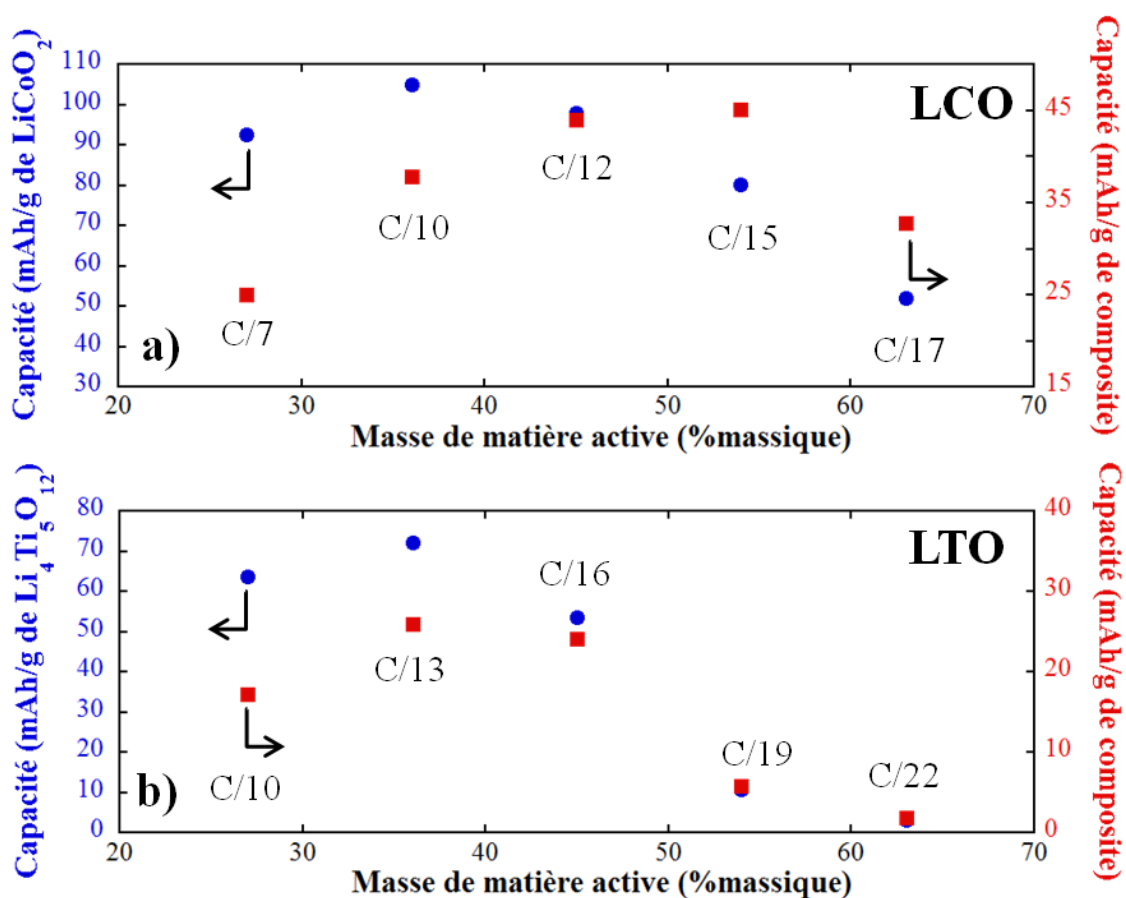


Figure III.6. Variation de la première capacité en décharge (ou en charge), en fonction de la composition des électrodes $x\% \text{MA}/(90-x)\% \text{Arg-Cl}/10\% \text{VGCF}$, pour les demi-cellules LCO/In (a) et LTO/Li (b) à $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et à température ambiante. Le régime associé à chaque composition est indiqué.

Avant d'aller plus loin dans l'étude de ces composites, nous nous sommes penchés sur la notion de « capacité ». L'électrode de composition 36%LCO/54%Arg-Cl/10%VGCF délivre une capacité de $106 \text{mAh}/\text{g}$ de LCO, ce qui est en accord avec les résultats rapportés

par l'équipe d'Hayashi sur le système $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ [110, 134]. Néanmoins, exprimer la capacité en fonction de la masse de matière active n'est pas satisfaisant. En effet, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, bien qu'une microbatterie et une batterie Li-ion conventionnelle délivrent toutes deux une capacité proche de la valeur théorique de LiCoO_2 [167], lorsque l'on rapporte cette capacité aux dimensions de ces deux batteries, la densité d'énergie d'une batterie Li-ion est nettement supérieure à celle d'une microbatterie. En ce sens, il paraît plus judicieux d'exprimer la capacité non pas en fonction de la masse de matière active, mais plutôt en fonction de la masse de composite, celle-ci traduisant directement l'impact de la composition sur la densité d'énergie de la batterie. Ce sont ces valeurs qui sont reportées sur la deuxième ordonnée des **Figure III.6 a et b**.

Comme on peut le voir, il y a un décalage du maximum de capacité lorsque celle-ci est exprimée en mAh/g de composite. En effet, un maximum de 45 mAh/g de composite est atteint pour 54 % massique de LCO, contre 38 mAh/g pour 36 % massique. Il apparaît donc qu'à l'échelle de la composite, la perte de capacité du LiCoO_2 est compensée par une masse de matière active plus importante. Il est difficile de parler ici en Wh/kg, puisque la masse d'indium utilisée est dix fois supérieure à celle nécessaire à l'équilibre des capacités de chaque électrode. Néanmoins, si l'on fait l'hypothèse d'utiliser la masse adéquate d'indium, cette batterie présenterait une densité d'énergie de 16 Wh/kg, ce qui la place au même niveau qu'une batterie au plomb.

En ce qui concerne les cellules LTO/Arg-Cl/Li, l'augmentation de la masse de matière active dans l'électrode ne suffit pas à rattraper la trop grande perte de capacité au-delà de 36 % massique, délivrant une capacité de 26 mAh/g de composite (**Figure III.6b**).

3.1.2. Courbe de puissance de la cellule LCO/Arg-Cl/In

Il est important de considérer les régimes de cyclage auxquels les batteries sont soumises. En effet, le fait d'augmenter la masse de matière active tout en gardant la densité de courant constante implique une diminution du régime de cyclage. Pour être sûr que cette diminution de régime ne puisse être responsable de l'augmentation de capacité de la composite 54%LCO/36%Arg-Cl/In, nous avons effectué un test de puissance. Pour cela, nous avons chargé la batterie à un régime de C/15, et l'avons déchargé à un régime de C, puis à des régimes de plus en plus lents en rapportant la capacité délivrée à chaque régime. Cette courbe de puissance est présentée **Figure III.7**.

Comme on peut le voir sur cette figure, la capacité de l'électrode composite contenant 54 % de LCO évolue peu au-delà de C/15, délivrant 50 mAh/g au-delà d'un régime de C/30. Dans la gamme de régimes qui nous intéresse, cette composition délivre une capacité comprise entre 40 et 47 mAh/g, entre C/7 et C/20. Ces résultats montrent bien que cette composite est la plus performante, et ce quel que soit le régime.

La même étude n'a pu être réalisée avec les composite LTO du fait de l'instabilité de l'interface électrolyte/lithium au-delà de 0,1 mA/cm².

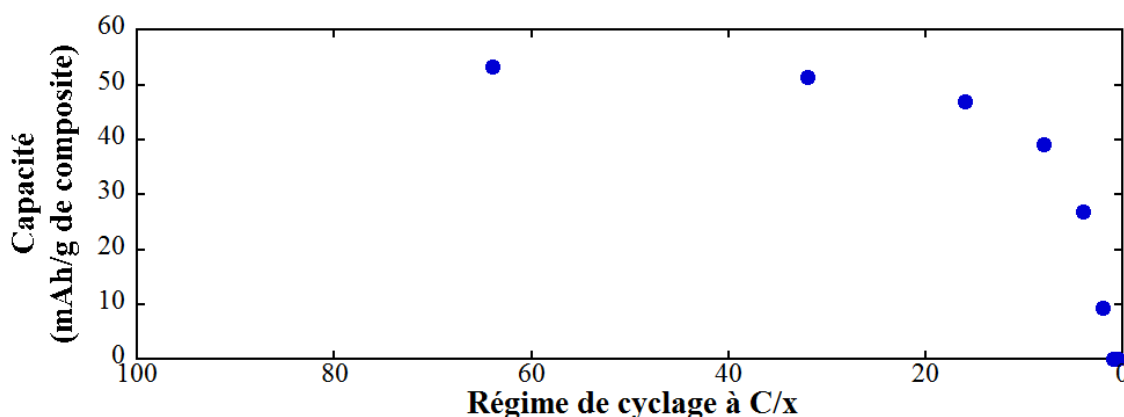


Figure III.7. Courbe de puissance de la composite 54%LCO/36%Arg-Cl/In, à température ambiante

3.1.3. Rétention de capacité des deux demi-cellules retenues

Les rétentions de capacité sur les premiers cycles des deux composites présentant les meilleures performances, 54%LCO/36%Arg-Cl et 36%LTO/54%Arg-Cl, sont présentées Figure III.8.

La composite LCO présente une grande irréversibilité d'environ 20 % au premier cycle et une rétention de capacité de 45 mAh/g, diminuant lentement (Figure III.8a). De plus, la batterie présente une polarisation d'environ 150 mV qui augmente au fur et à mesure du cyclage, ce qui pourrait expliquer la diminution de capacité. Néanmoins, cette batterie présente une efficacité coulombique de 98 % au troisième cycle.

La composite LTO présente également une très grande irréversibilité, d'environ 25 %, lors de la première charge (Figure III.8b) et une excellente rétention de capacité de 26 mAh/g pendant les dix premiers cycles. L'efficacité coulombique est de 99 % dès le deuxième cycle, avec une polarisation de seulement 50 mV qui augmente très faiblement au cours du cyclage.

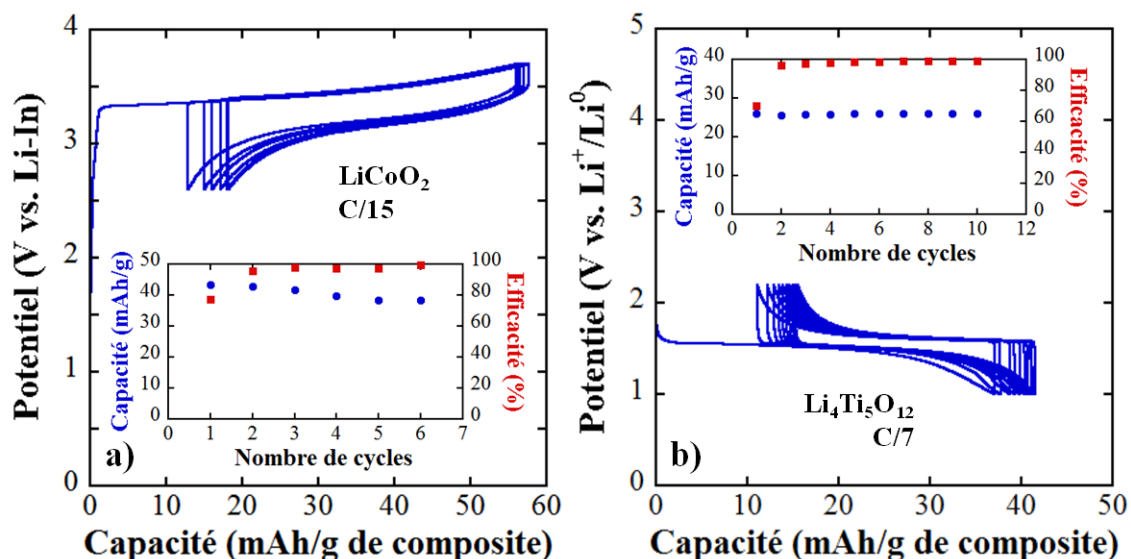


Figure III.8. Courbes de charge/décharge pour les composites 54%LCO/36%Arg-Cl/In (a) et 36%LTO/54%Arg-Cl/Li (b). Encarts : Capacité et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles.

3.2. Mesure d'Impédance sur les batteries en cours de cyclage

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, une réactivité existe entre le LiCoO_2 et les électrolytes solides à base de soufre, comme l'a observé l'équipe d'Ohta [126]. Pour mettre en évidence la formation de cette couche, nous avons réalisé des mesures d'impédance sur les deux batteries étudiées précédemment, avant cyclage puis à la fin de chaque charge et décharge. L'instabilité de notre électrolyte sous le faisceau d'électrons du M.E.T ne nous permet pas de coupler cette analyse par impédance à des clichés de microscopie permettant une observation directe de cette couche. La composite LTO est utilisée ici à titre de référence. Les différentes courbes obtenues sont présentées **Figure III.9**.

La mesure de la résistance des deux batteries avant l'application d'un courant présente la même signature que celle observée sur les pastilles de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ seul lors des mesures de conductivité ionique. Cela peut s'expliquer par le fait que, comme observé **Figure III.2**, l'épaisseur de l'électrolyte étant dix fois supérieure à celle de l'électrode, celle-ci va agir comme un collecteur de courant, au même titre que les pastilles de carbone, et n'apparaîtra pas sur le spectre. On retrouve ici d'ailleurs, aux erreurs de mesure près, la même valeur de conductivité ionique que celle mesurée sur l'électrolyte seul, à savoir $1,1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$.

Concernant la composite LTO, le spectre d'impédance ne montre pas, ou très peu, de modification au cours du cyclage. Les changements de pente observés entre les états chargés

et déchargés peuvent être attribués au mécanisme de dissolution/dépôt du lithium qui induit une modification de l'interface entre l'électrolyte et la contre-électrode et donc de sa résistance.

En revanche, lors de la première charge, une couche extrêmement résistante se forme dans la composite LCO. Cette couche présente une résistance de 1500 Ohm et deviendra de plus en plus résistive au fur et à mesure du cyclage, atteignant 2000 Ohm au cinquième cycle. Du fait que cette couche ne soit pas observée sur le spectre de la composite LTO, celle-ci prouve que notre électrolyte ne fait pas exception, et qu'il réagit avec LiCoO_2 à l'instar du $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ et du $\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$ [127, 131]. La formation de cette couche et l'augmentation de sa résistance explique l'augmentation de la polarisation observée sur la courbe de cyclage de la **Figure III.8a**.

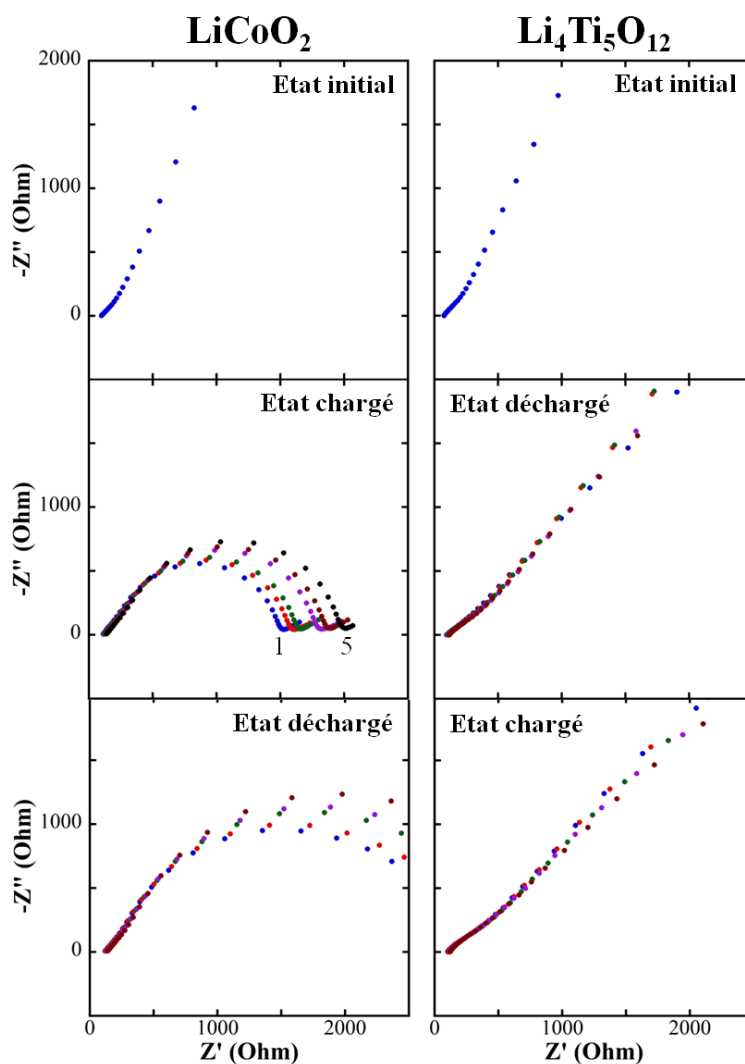


Figure III.9. Mesures de spectroscopie d'impédance réalisées sur les composites LCO (gauche) et LTO (droite) à différents états de charge : initial, chargé et déchargé.

3.3. Assemblage d'une Batterie « Tout-Solide » complète LCO/Arg-CI/LTO

Sur la base des résultats obtenus précédemment, nous avons assemblé une batterie complète utilisant LiCoO_2 comme électrode positive et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme électrode négative. Dans la littérature, une seule Batterie « Tout-Solide » complète, et plus particulièrement une batterie $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, est reportée, toutes les autres utilisant l'indium ou l'alliage indium-lithium [134]. La courbe de charge/décharge de notre première batterie « rocking-chair » est présentée **Figure III.10**.

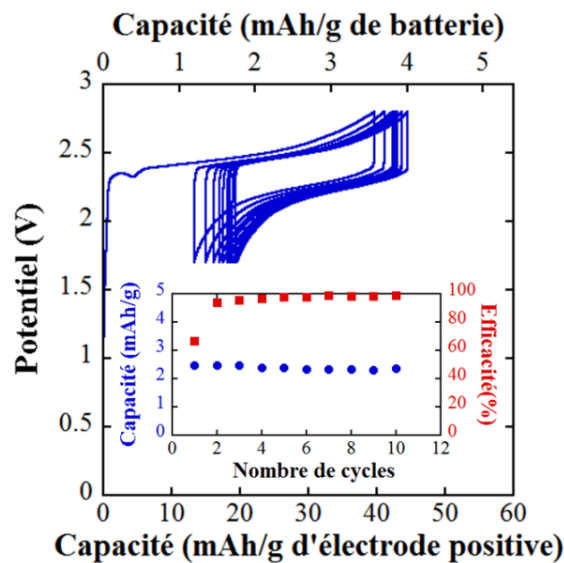


Figure III.10. Courbe de charge/décharge de la batterie complète LCO/Arg-CI/LTO, à $64\mu\text{A}/\text{cm}^2$ et à température ambiante.

Le fait d'avoir exprimé la capacité de nos électrodes en fonction de leur masse nous permet d'équilibrer notre batterie plus aisément. En effet, pour balancer les 10 mg d'électrode composite positive à base de LCO délivrant 45 mAh/g, nous avons utilisé 20 mg d'électrode négative LTO délivrant 26 mAh/g afin de nous mettre dans une configuration où la capacité de la batterie sera uniquement limitée par l'électrode positive.

Comme on peut le voir sur la **Figure III.10**, la capacité délivrée par l'électrode n'est que de 26 mAh/g, comparée aux 45 mAh/g observés en demi-cellule. La capacité de la batterie complète étant du même ordre de grandeur que celle de la demi-cellule LTO, il apparaît que les performances de la batterie sont limitées par l'électrode négative. Le fait que nous ayons doublé la masse d'électrode négative, et donc son épaisseur, n'a pas entraîné l'augmentation de capacité escomptée, puisque celle-ci ne délivre pas plus de capacité que

dans la demi-cellule. Ce phénomène peut s'expliquer par une mauvaise diffusion du lithium dans l'épaisseur de l'électrode, comme nous l'avons vu dans l'introduction, diffusion qui peut être améliorée par une augmentation de la température comme nous le verrons par la suite.

Afin d'évaluer la densité d'énergie de notre batterie complète nous avons exprimé sa capacité en fonction de la masse totale. Comme on peut le remarquer sur l'encart de la **Figure III.10**, la batterie délivre une capacité de 2 mAh/g avec un profil de rétention identique à celui de la demi-cellule LCO et une efficacité coulombique de 98 %. La différence de tension de 2,45 V nous permet d'évaluer la densité d'énergie de cette batterie à 4,9 Wh/kg, soit des performances dix fois inférieures à celles d'une batterie au plomb.

3.4. Bilan

Dans cette partie nous avons mis en évidence la faisabilité de l'utilisation du matériau $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ préparé par broyage mécanique en tant qu'électrolyte pour Batterie « Tout-Solide ». Celui-ci a montré des résultats encourageants que ce soit pour une électrode positive (LiCoO_2), une électrode négative ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) et même une batterie complète « rocking-chair ». De plus, l'électrolyte présentant une bonne stabilité face au lithium, nous avons pu réaliser des demi-cellules l'utilisant comme contre-électrode, ce qui n'a été reporté qu'une seule fois dans la littérature [128]. Néanmoins les performances de nos batteries ne permettant pas d'établir le $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ comme un concurrent sérieux aux autres électrolytes, tels que $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ou $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, nous avons procédé à une série de tests en vue de leur optimisation, comme nous le verrons dans la prochaine partie.

4. Optimisation des électrodes composites

Dans cette partie nous verrons les différentes étapes d'optimisation ayant conduit à l'assemblage d'une deuxième génération de Batterie « Tout-Solide » plus performantes.

Nous commencerons notre étude par la percolation électronique des électrodes avec l'apport de LiCoO_2 , connu pour être un excellent conducteur mixte, et de VGCF, additif conducteur classiquement utilisé dans la technologie « Tout-Solide ». Nous évaluerons ainsi la faisabilité d'électrodes sans additif conducteur où le réseau électronique est assuré par LiCoO_2 et montrerons que l'ajout d'un additif conducteur est indispensable. Nous conclurons l'étude de la percolation par la mise en évidence du seuil de percolation du VGCF dans un mélange VGCF/Arg-Cl afin d'en connaître la proportion optimale.

Nous verrons par la suite une étude plus poussée sur les électrodes à base de LCO. Nous aborderons dans cette seconde partie l'influence de la proportion en LCO sur les performances électrochimique de l'électrode, liée à sa réactivité avec l'électrolyte. Cette réactivité sera d'ailleurs évaluée par une étude de spectroscopie d'impédance, et nous verrons comment cette réactivité peut être limitée par un enrobage des particules, ainsi que les limites d'un tel enrobage.

La troisième partie porte sur l'étude des électrodes à base de LTO.

Nous verrons dans une quatrième partie que l'étude des demi-cellules à base de LCO et de LTO nous a permis d'assembler une deuxième génération de batterie complète LCO/Arg-Cl/LTO optimisée.

4.1. Percolation électronique de l'électrode

L'optimisation des électrodes composites commence ici par une étude de la percolation du réseau électronique. Dans un premier temps, nous évaluerons la contribution électronique de LiCoO_2 en vue de s'affranchir de l'additif conducteur dans la formulation de nos électrodes. Nous verrons ainsi que LiCoO_2 étant suffisamment conducteur, il n'est pas nécessaire d'ajouter d'additif conducteur lorsque celui-ci est en assez grande proportion ; mais que cela se fait au détriment de la rétention de capacité de la cellule du fait de sa réactivité avec l'électrolyte. Il apparaîtra nécessaire d'en diminuer la quantité afin d'en réduire la réactivité. Ainsi, l'ajout d'un additif conducteur sera nécessaire afin de maintenir une conduction électronique suffisante, et c'est ce que nous verrons par l'évaluation du seuil de percolation du VGCF au sein de nos électrodes.

4.1.1. Contribution de LiCoO_2

L'intérêt de LiCoO_2 , et ce qui en a fait un matériau de choix pour une application industrielle des batteries Li-ion, est sa haute conductivité ($\sim 3 \times 10^{-4}$ S/cm à 298 K), qu'elle soit ionique ou électronique [168, 169]. Ce sont ces propriétés qui ont permis notamment son utilisation comme matériau d'électrode pour les microbatteries en couches minces. Hayashi a également montré que le LiCoO_2 pouvait être utilisé dans des électrodes composites de Batterie « Tout-Solide » sans avoir à ajouter d'additif conducteur, à la condition d'avoir au minimum 70 % massique de matière active dans ces électrodes, illustrant par là les excellentes propriétés de conduction de ce composé [116].

Afin de connaître la contribution du LiCoO_2 dans la conductivité électronique de nos électrodes composites, nous avons préparé des mélanges $\text{LiCoO}_2/\text{Arg-Cl}$ présentant différentes teneurs en matière active. Ces mélanges ont ensuite été compactés sous forme de pastilles cylindrique ($\varnothing 10$ mm) à 375 MPa, et leur conductivité électronique mesurée par Chrono-ampérométrie. Les résultats obtenus, présentés **Figure III.11**, montrent que la conductivité électronique augmente avec la proportion de LiCoO_2 . Ainsi, LiCoO_2 crée son propre réseau électronique et peut assurer le rôle d'additif conducteur lors de nos tests en batteries.

Comme le montreront les tests de cyclage galvanostatique, il apparaît que, malgré la faible conductivité observée, celle-ci est suffisante pour permettre à la batterie de délivrer une capacité proche de la capacité théorique.

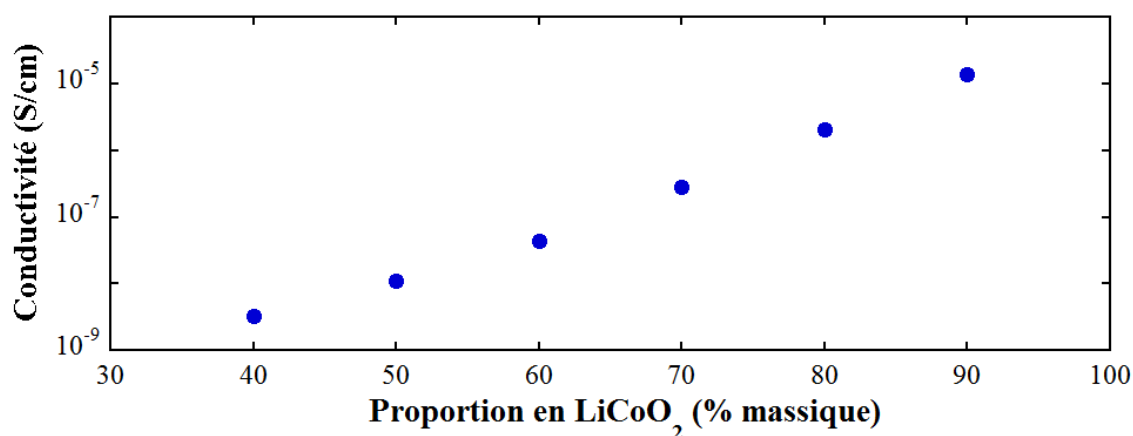


Figure III.11. Conductivité électronique des composites LCO/Arg-Cl en fonction de la teneur en LCO.

4.1.2. Etude des électrodes LCO/Arg-Cl sans additif conducteur

Maintenant que nous avons établi que LiCoO_2 était suffisamment conducteur pour ne pas nécessiter l'ajout d'un additif, nous avons préparé une série d'électrodes composites $x\%\text{LCO}/(100-x)\%\text{Arg-Cl}$ contenant entre 50 et 90 % en masse de matière active. Ces électrodes ont été testées en Batterie « Tout-Solide » vis-à-vis du lithium en appliquant une densité de courant de $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et les capacités délivrées lors de la première décharge sont présentées **Figure III.12**.

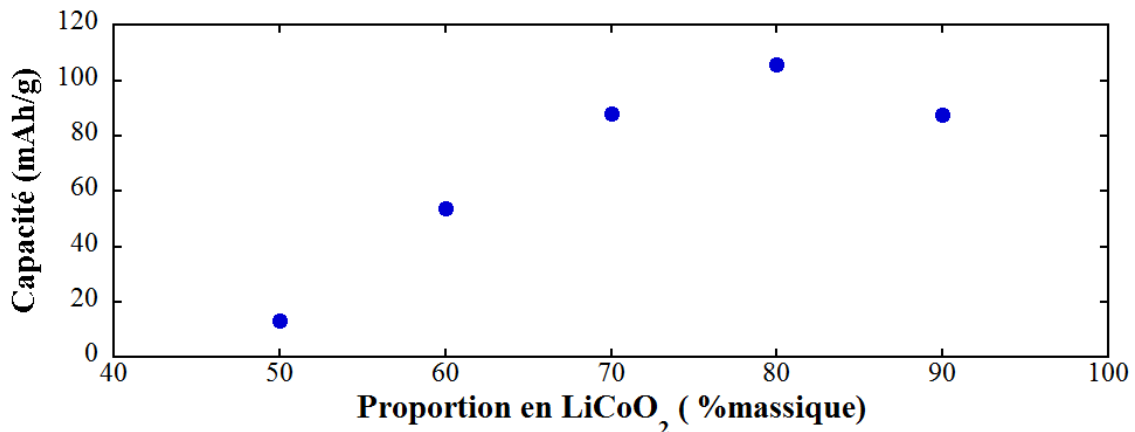


Figure III.12. Capacité délivrée par une composite LCO/Arg-Cl lors de la première décharge à $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, à température ambiante, en fonction de la teneur en LiCoO_2

Comme on peut le voir, la capacité délivrée par la cellule augmente avec la proportion en LiCoO_2 , ce qui est en accord avec l'augmentation de la conductivité électronique notée précédemment. Ainsi, la batterie ne délivre que 13 mAh/g à 50 % massique de LCO, preuve que le réseau de conduction électronique est insuffisant. La capacité atteint un maximum de 85 mAh/g à 80 % massique avant de diminuer jusqu'à 78 mAh/g à 90 % massique. La diminution de capacité pour 90 % massique peut s'expliquer par une perte de la cohésion de l'électrode composite, du fait que l'électrolyte est en trop faible quantité et ne peut plus assurer son rôle de liant. Un palliatif à ce problème a été proposé par Sakuda et consistait en un enrobage des particules de LiCoO_2 par l'électrolyte permettant d'atteindre des capacités de 120 mAh/g de LCO pour des composites présentant 90 % massique de matière active [164]. De plus ces cellules présentent des capacités jusqu'à deux fois supérieures à celles délivrées par les composites possédant 10 % massique de VGCF présentés **Figure III.6**.

Dans la littérature, très peu de courbes de rétentions de capacité délivrée par une électrode de composition 70%LCO/30%électrolyte, ratios classiquement utilisés, ont été rapportées [17, 111, 116, 134], la plupart du temps seul le premier cycle étant présenté. De plus, lorsqu'elle est présentée, la rétention de capacité de ces cellules semble indiquer une diminution significative de capacité au cours des premiers cycles. Nous avons donc rapporté dans la **Figure III.13** la capacité délivrée par une électrode de composition 90%LCO/10%Arg-Cl pendant les 50 premiers cycles, ainsi que le diagramme d'impédance effectué après chaque charge

Nous pouvons voir sur la **Figure III.13a** que la capacité délivrée par la cellule chute rapidement au cours des 10 premiers cycles, passant de 78 à 35 mAh/g. La capacité semble se maintenir à 25 mAh/g entre le 20^{ème} et le 30^{ème} cycle, avant de chuter à nouveau et de délivrer 10 mAh/g au bout de 50 cycles. Le profil de rétention de capacité est drastiquement différent de celui présenté pour la composition 54%LCO/36%Arg-Cl/10%VGCF, ce qui semble indiquer un impact de la teneur en matière active sur la rétention de capacité.

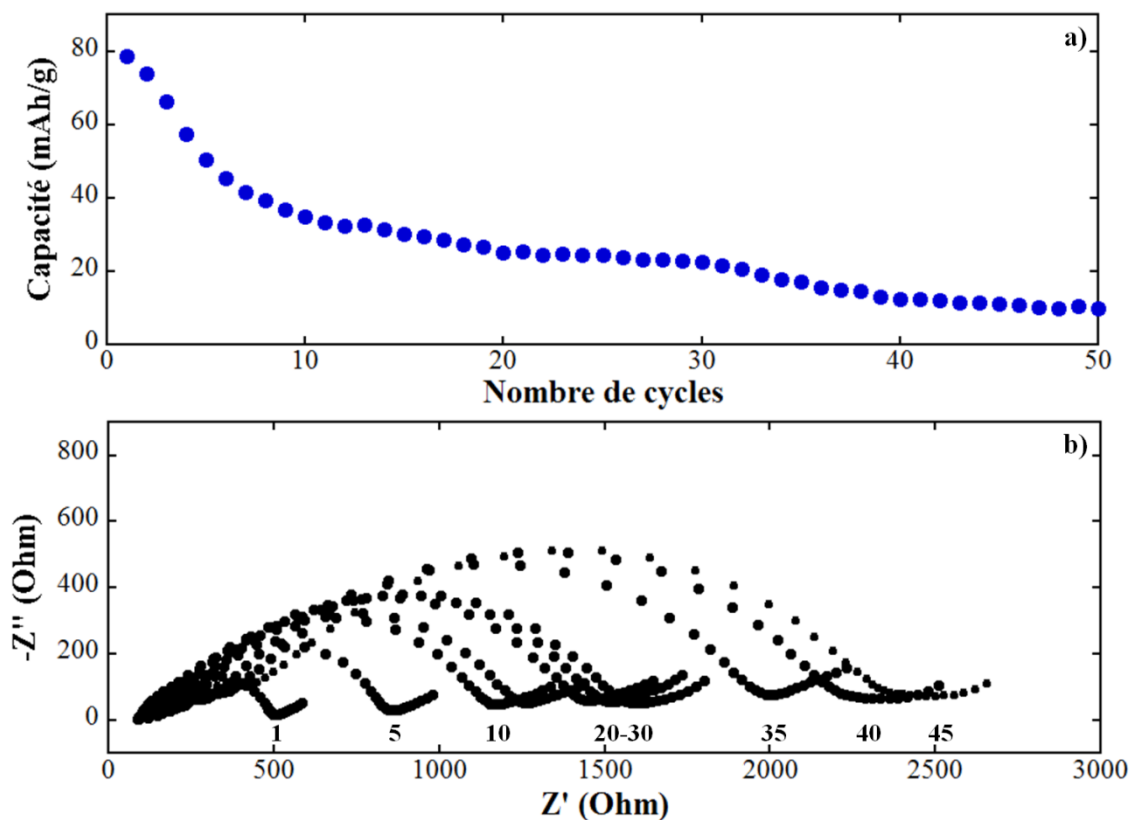


Figure III.13. (a) Rétention de capacité de l'électrode composite 90%LCO/10%Arg-Cl.
(b) Diagrammes de Nyquist de la cellule LCO/Arg-Cl/Li à l'état chargé.

Les diagrammes de Nyquist présentés **Figure III.13b** révèle la formation d'une couche isolante au cours de la première charge due à la réactivité de LiCoO_2 avec l'électrolyte, comme nous l'avons déjà observé précédemment. Cette couche présente au premier cycle une résistance de 500 Ohm et va devenir de plus en plus résistive, où plutôt de plus en plus épaisse au fur et à mesure du cyclage, jusqu'à atteindre 2500 Ohm au 45^{ème} cycle. On peut remarquer que la stabilisation de la capacité entre le 20^{ème} et le 30^{ème} cycle correspond à une stabilisation de la résistance de la couche aux alentours de 1500 Ohm.

Il apparaît donc que la chute brutale de capacité observée pendant le cyclage peut être directement reliée à la formation de cette couche qui va d'un côté, induire une augmentation de la polarisation de la cellule, et de l'autre consommer le LiCoO_2 disponible. En effet, la formation et la croissance de cette couche résultant de l'inter-diffusion des atomes Co, P et S à l'interface, comme observé par Sakuda [131] induit une consommation de la matière active et donc une perte de capacité au cours du cyclage.

La résistance de cette couche étant relative à son épaisseur et à sa surface, nous pouvons supposer qu'une diminution de la quantité de la matière active va entraîner une diminution de la surface d'interface, ce qui réduirait la résistance de la cellule et permettrait d'améliorer la rétention de capacité. Dans la troisième partie de ce chapitre, nous présenterons une étude plus poussée de la réactivité du LiCoO_2 avec notre électrolyte.

4.1.3. Seuil de percolation du VGCF

A ce point de l'étude, nous sommes arrivés à la conclusion qu'une trop grande quantité de matière active dans l'électrode composite induit une perte rapide de capacité au cours du cyclage. La diminution de la proportion en LiCoO_2 s'accompagnant d'une diminution de la conductivité électronique de l'électrode, il est nécessaire d'ajouter un additif conducteur au mélange afin de maintenir une bonne percolation. Dans la littérature, lorsque celui-ci est utilisé, la proportion en VGCF dans l'électrode composite varie entre 4 et 6 % massique [134, 170].

Pour étudier la contribution électronique de cet additif nous avons étudié par chrono-ampérométrie des mélanges électrolytes Arg-Cl/VGCF. Comme on peut le voir sur la **Figure III.14**, la conductivité électronique augmente avec la teneur en VGCF jusqu'à atteindre un maximum d'environ 0,1 S/cm à partir de 5 %. Il apparaît que cette valeur correspond au seuil de percolation pour lequel le réseau électronique établi par le carbone est optimal. Au-delà de 5%, la conductivité demeurant relativement stable, ajouter plus de VGCF dans l'électrode

composite serait inutile et entraînerait une diminution de la capacité de l'électrode conduisant à une diminution des performances électrochimiques.

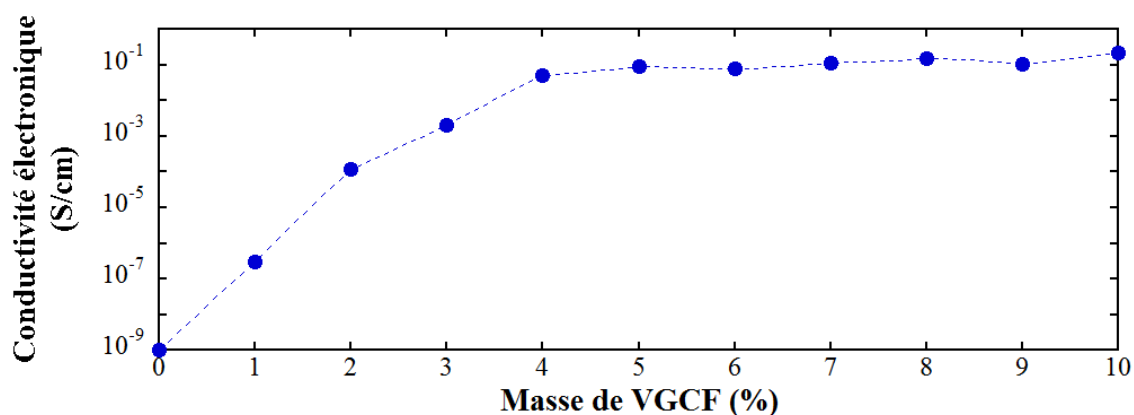


Figure III.14. Variation de la conductivité électronique en fonction de la teneur en VGCF

4.2. Etude des composites LCO/Arg-Cl/VGCF

Le deuxième paramètre d'optimisation des électrodes composites concerne LiCoO_2 et consiste à l'enrober d'une couche protectrice afin de minimiser sa réactivité avec l'électrolyte. Dans la littérature, trois matériaux d'enrobage ont été rapportés et ont permis d'améliorer significativement les performances des électrodes à base de LiCoO_2 : $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiNbO_3 et Li_2SiO_3 amorphe [126, 127, 130]. Grâce à ces enrobages, la résistance de la couche réactionnelle a pu être très largement réduite, permettant d'améliorer significativement la puissance des batteries. Néanmoins l'impact de cette technique sur la rétention de capacité de ces électrodes n'a pas été étudié à notre connaissance.

Au cours de cette partie, nous allons dans un premier temps caractériser électrochimiquement les électrodes composites utilisant LiCoO_2 non-enrobé, puis nous verrons la préparation et la caractérisation de l'enrobant retenu, Li_2SiO_3 amorphe, ainsi que son impact sur la puissance de nos électrodes et leur rétention de capacité.

4.2.1. Caractérisation des composites LCO/Arg-Cl/VGCF

4.2.1.1. Etude de la formation de la couche réactionnelle lors de la 1^{ère} charge

Afin d'étudier la formation de la couche réactionnelle entre LCO et Arg-Cl lors de la 1^{ère} charge, nous avons enregistré la résistance de la batterie tous les $\Delta x = 0,01$ après 5 minutes de relaxation. Les courbes de charge à C/5 et C/10 sont présentées **Figure III.15a et b**. Dans le cas de la charge à C/5, du fait de la polarisation, nous avons augmenté la tension

de coupure afin de pouvoir désinsérer la même quantité de lithium que durant la charge à C/10.

Comme on peut le voir au cours des deux régimes de cyclage, il est possible d'isoler trois tendances dans l'évolution de la résistance de la couche et donc de son épaisseur : la première jusqu'à $x \leq 0,1$ qui semble correspondre à une étape de formation ; une deuxième à $0,1 \leq x \leq 0,3$ traduisant une forme de stabilisation de la croissance de cette couche ; la troisième à $0,3 \leq x \leq 0,45$ indiquant une croissance de cette couche.

Dans le cas de la charge à C/10, il apparaît une brusque augmentation de la résistance à $x = 0,4$, correspondant à la relaxation de la cellule à un potentiel supérieur à 4 V. Ce même phénomène est observé lors de la charge à C/5 à partir de $x = 0,25$. Il semble donc que la croissance de la couche réactionnelle et donc l'augmentation de sa conductivité soit fortement dépendante de la gamme de potentiel dans laquelle est cyclé LiCoO_2 .

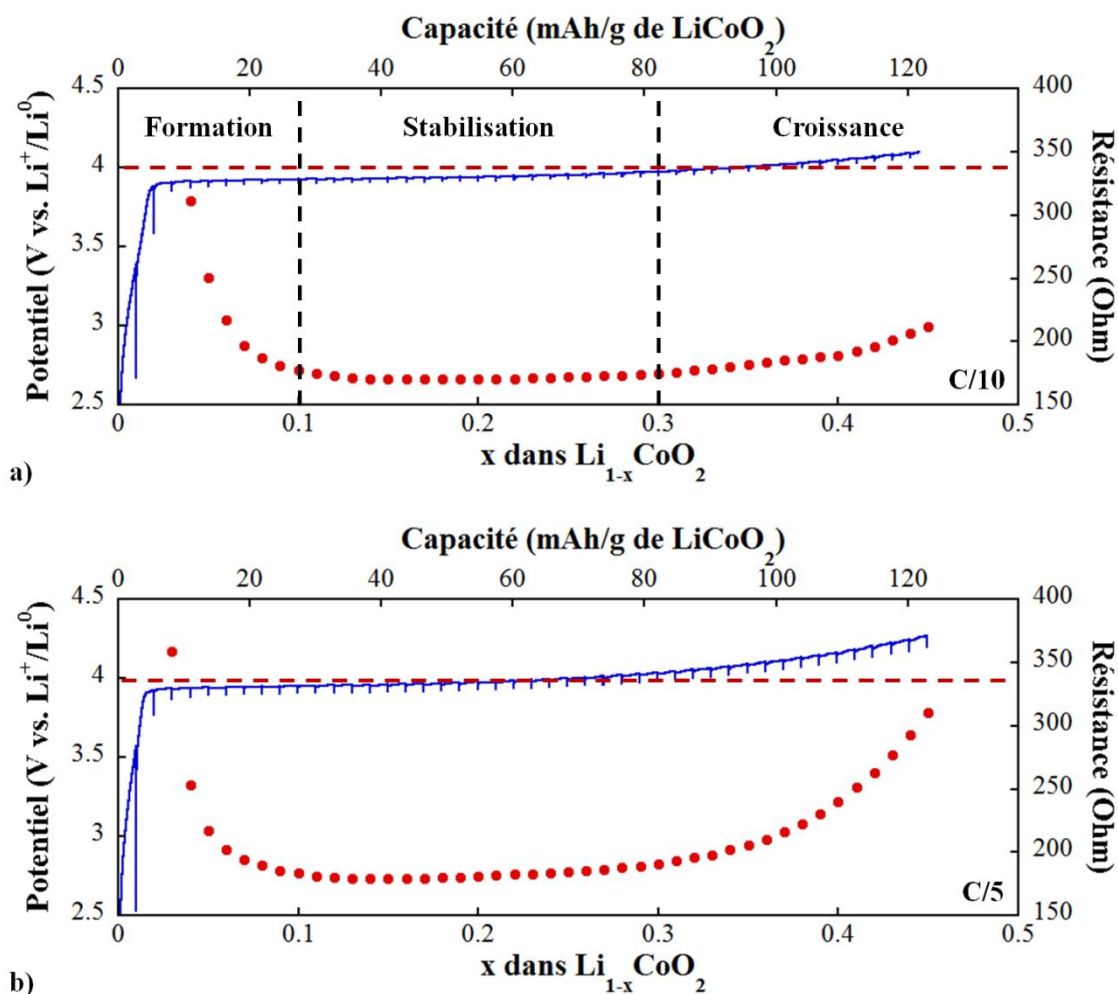


Figure III.15. Suivi de la formation de la couche réactionnelle par spectroscopie d'impédance lors de la 1^{ère} charge à un régime de C/10 (a) et C/5 (b) d'une composite 50%LCO/50%Arg-Cl/5%VGCF

De plus, le temps de relaxation que nous laissons à la fin de chaque charge avant d'effectuer la mesure de la résistance joue également un rôle majeur dans les performances électrochimiques de nos électrodes. En effet, comme on peut le voir sur la **Figure III.16**, la résistance de la couche augmente au cours de la relaxation alors même que le potentiel est complètement revenu à l'équilibre. Ainsi, le stockage des batteries à l'état chargé semble compromis du fait de cette réactivité qui provoquerait un vieillissement accéléré des cellules.

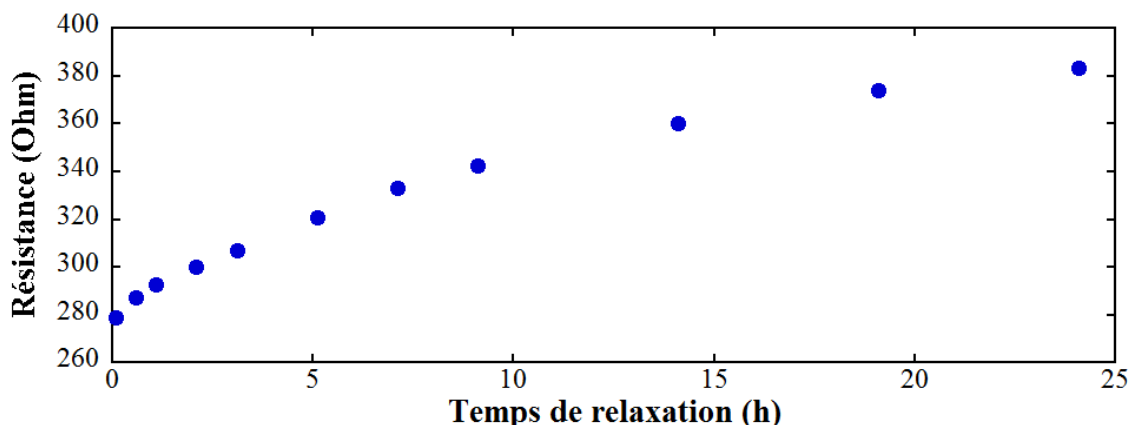


Figure III.16. Evolution de la résistance de la composite 38% LCO/57% Arg-Cl/5% VGCF à la fin de la charge en fonction du temps de relaxation.

4.2.1.2. Performances électrochimiques des électrodes LCO/Arg-Cl

Grâce à l'étude de la percolation électronique du VGCF, nous avons choisi de fixer la quantité dans nos électrodes à 5 % massique. Comparées aux électrodes composites préparées avec 10 % massique de VGCF présentées **Figure III.6**, ces nouvelles présentent une capacité plus élevée pour de fortes proportions en LiCoO_2 comme on peut le voir **Figure III.17a**. Ainsi un maximum de 55 mAh/g a été délivré par les composites à 57 et 66,5 % en LCO contre 45 et 32 mAh/g obtenus lors des premiers tests. Pour les composites à 38 et 47,5 %, la diminution de la teneur en VGCF n'a pas entraîné une augmentation de la capacité.

Concernant la rétention de capacité de ces cellules, on peut observer sur la **Figure III.17b**, que la composition 38% LCO/57% Arg-Cl/5% VGCF présente la meilleure rétention de capacité, celle-ci délivrant 95 % de sa capacité initiale après cinq cycles contre moins de 90 % pour les autres composites. Ce résultat est en accord avec la littérature dans laquelle la composition 38/57/5 est utilisée à la place de celle classique 70/30/0 lorsqu'il s'agit d'effectuer des tests de rétention de capacité [134]. La diminution de la quantité de VGCF n'apparaît pas avoir joué un rôle dans l'amélioration de la rétention de capacité.

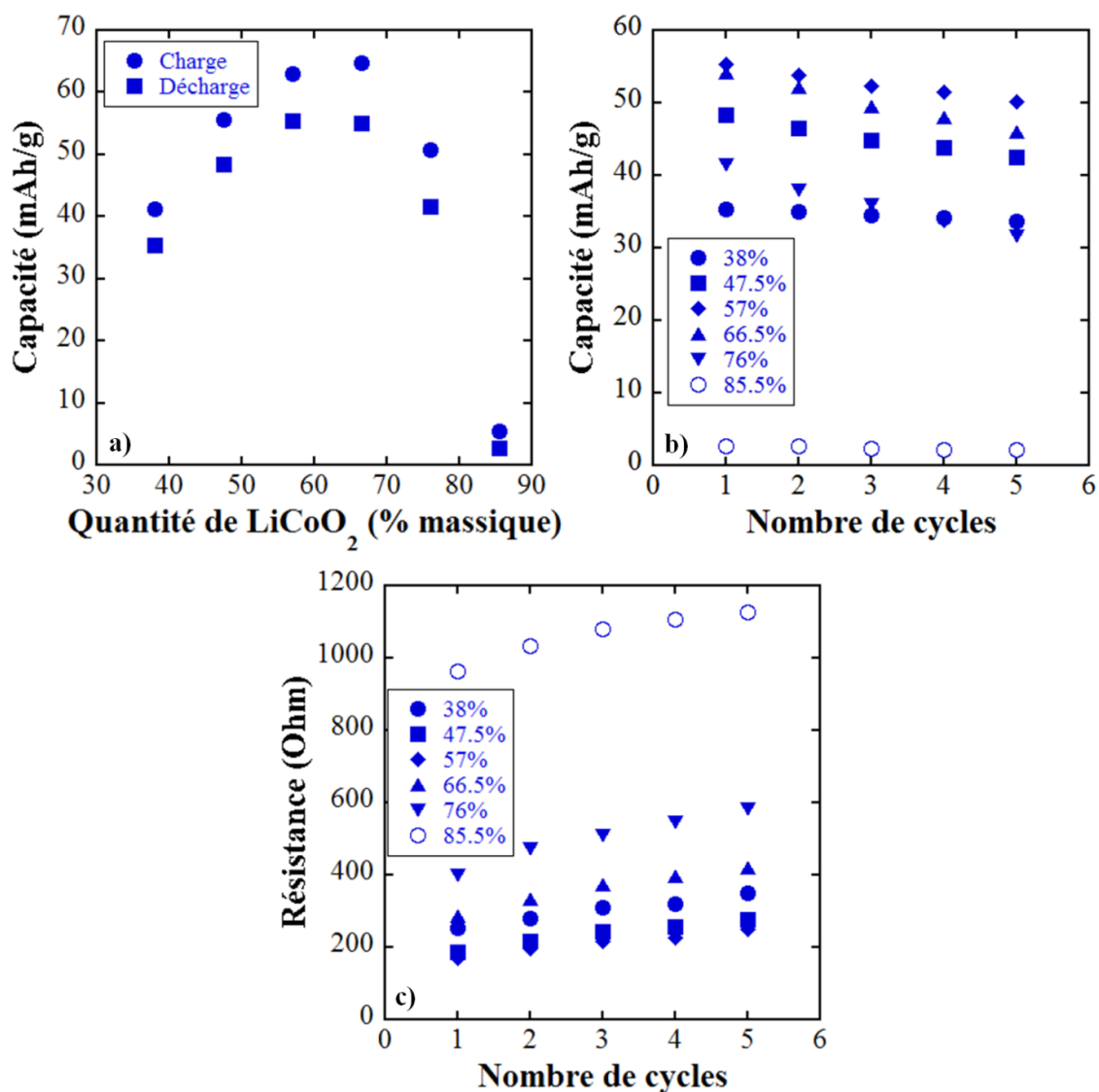


Figure III.17. (a) Capacité délivrée en charge et en décharge à C/10 des composites $x\text{LCO}/(95-x)\text{Arg-Cl}/5\text{VGCF}$ en fonction de x . (b) Courbe de rétention de capacité des composites $\text{LCO}/\text{Arg-Cl}/\text{VGCF}$. (c) Résistance de la cellule en fonction du nombre de cycles.

Les rétentions de capacité observées semblent en accord avec l'hypothèse que nous avons faite précédemment qui supposait que la rétention de capacité d'une électrode composite pouvait être améliorée en réduisant la quantité de matière active, et donc en réduisant la réactivité entre LCO et Arg-Cl. Néanmoins, lorsque l'on observe l'évolution de la résistance des cellules au cours du cyclage, présentée **Figure III.17c**, on remarque que la composite à 38 % de LCO qui possède la meilleure rétention de capacité n'est pas celle dont la résistance est la plus faible. Un autre phénomène semble donc s'ajouter à la réactivité entre LiCoO_2 et Arg-Cl et influence la rétention de capacité de nos électrodes. Au vu des résultats obtenus dans le chapitre précédent sur la stabilité d'Arg-Cl avec le lithium, on peut envisager

que l'augmentation de la quantité de LiCoO_2 et donc de la quantité d'ion Li^+ , entraîne une plus grande modification de l'interface LCO/Arg-Cl et donc de sa résistance. Ici encore une étude *in situ* des interfaces nous permettrait d'améliorer notre compréhension de ces phénomènes, mais celle-ci est très délicate et nécessiterait de redéfinir notre cellule de mesure.

Si l'évolution de l'interface Li/Arg-Cl est inhérente à l'utilisation de lithium métallique comme contre-électrode, nous pouvons dans le cas de la réactivité LCO/Arg-Cl améliorer la rétention de capacité en modifiant la surface de LiCoO_2 par un enrobage.

4.2.1.3. Influence du régime sur la formation de la couche réactionnelle

Avant de passer à l'enrobage des particules de LiCoO_2 , attardons nous un peu sur l'évolution de l'épaisseur de la couche réactionnelle en fonction des conditions de cyclage. Cette étude a été réalisée sur la composite 30%LCO/57%Arg-Cl/5%VGCF.

Comme le montre la **Figure III.18a**, à un régime de C/10 la capacité délivrée par la batterie diminue lentement au cours du temps, passant de 35 mAh/g à 30 mAh/g au bout de 40 cycles, comme nous l'avons déjà observé. En revanche, on peut noter que lorsque l'on augmente le régime au terme de ces 40 cycles, comme ici à C/5, la capacité se stabilise à 25 mAh/g au cours des 40 cycles suivants avec une efficacité coulombique de 99,9 %. La différence de capacité entre le 40^{ème} et le 41^{ème} est due à la polarisation induite par la résistance de la cellule et de celle de la couche réactionnelle à la surface de LCO.

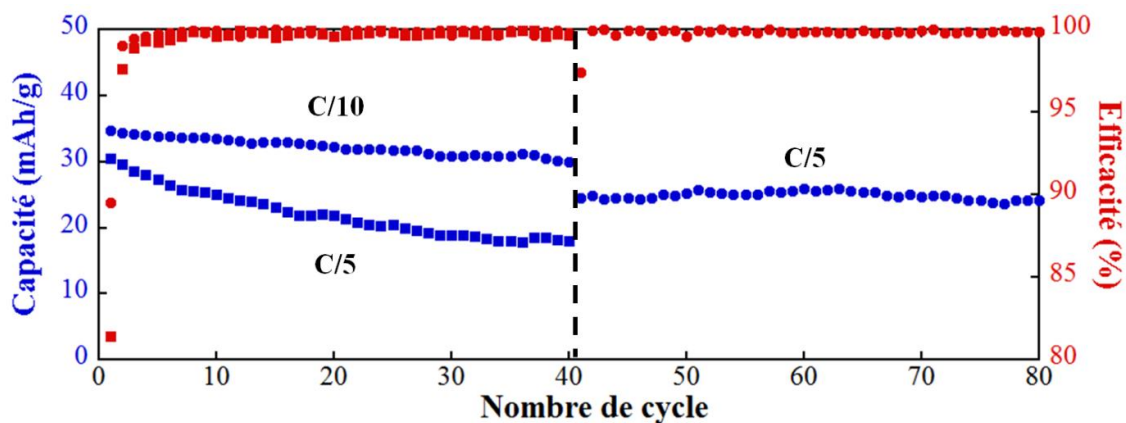


Figure III.18. Courbe de rétention de capacité d'une composite 38%LCO/57%Arg-Cl/5%VGCF à un régime de C/10 puis de C/5 (●) et une cellule soumise à un régime de C/5 (■).

Afin de vérifier le comportement de la composite à un régime de C/5, nous avons préparé une nouvelle batterie et l'avons soumise directement à ce régime. Nous pouvons voir que, comparée à la première cellule, la capacité de celle-ci chute rapidement au cours des 40 premiers cycles, passant de 30 à 18 mAh/g. Ainsi il apparaît que les 40 premiers cycles à un régime de C/10 semblent avoir apporté une certaine stabilité à l'électrode composite, à l'image des cycles de formation effectués dans les batteries Li-ion pour stabiliser la couche de SEI (Solid Electrolyte Interphase) présente à la surface des électrodes de graphite.

Pour valider cette hypothèse nous avons comparé les performances électrochimiques de deux cellules soumises à un régime de C/5 dont une aura subi au préalable un cycle de formation à C/50 (notée C/5*). Comme on peut le voir sur la **Figure III.19a**, et comme nous l'avons déjà vu précédemment, la cellule soumise à un régime de C/5 présente une chute rapide de capacité au cours des 40 premiers cycles. En revanche, après un cycle de formation à C/50, la batterie délivre une capacité comprise entre 25 et 21 mAh/g pendant 20 cycles. L'instabilité de la capacité délivrée par la deuxième cellule semble être due à une instabilité de la couche réactionnelle à la surface de LCO qui pourrait présenter une activité électrochimique.

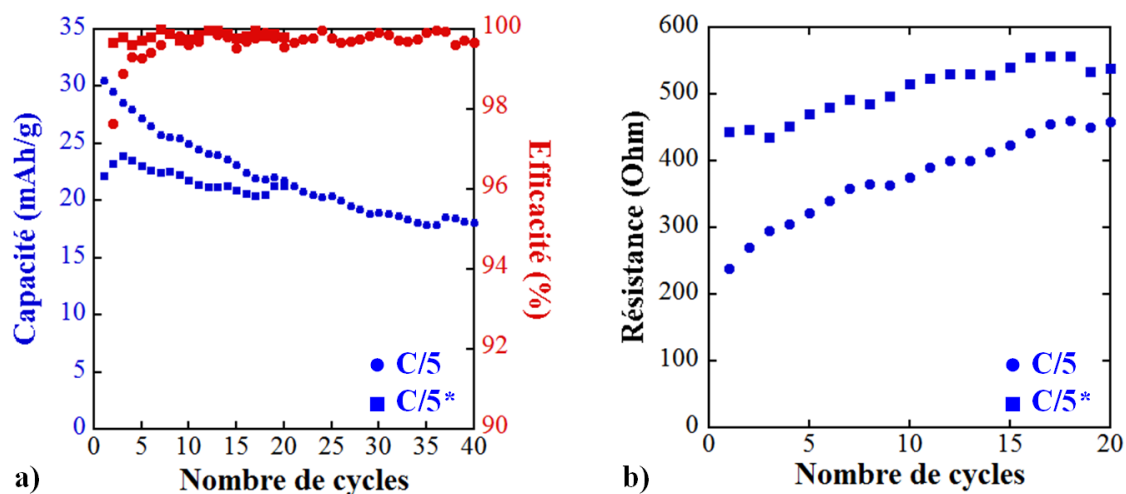


Figure III.19. (a) Courbes de rétention de capacité de la composite 38%LCO/57%Arg-Cl/5%VGCF à un régime de C/5 avec (■) et sans (●) cycle de formation à C/50 (noté C/5*). (b) Valeur de la résistance de la cellule à l'état chargé.

La différence de capacité délivrée lors du premier cycle par les deux batteries est due au fait que la résistance de la cellule après le cycle de formation est deux fois supérieure à

celle de la cellule sans cycle de formation, comme illustré **Figure III.19b**. On peut voir sur cette figure que l'augmentation de la résistance de la couche réactionnelle est fortement ralentie après le cycle de formation. Ainsi celle-ci passe d'une résistance de 440 Ohm à 520 Ohm après 20 cycles, alors que la résistance de la deuxième cellule passe de seulement 210 Ohm à près de 450 Ohm.

Ainsi, il apparaît au terme de cette étude que la couche à la surface de LCO semble pouvoir être stabilisée par des cycles de formation. Malheureusement la nature de cette couche est mal connue et on ignore si elle présente une activité électrochimique. Si c'est le cas, il est possible qu'un régime lent favorise la formation de phases non-électrochimiquement actives qui vont stabiliser la couche et permettre d'augmenter la durée de vie de la batterie. Néanmoins l'analyse *in situ* ou même *post mortem* de nos électrodes s'avérant compliquée du fait de l'extrême instabilité de notre électrolyte vis-à-vis du flux d'électrons d'un microscope électronique, nous n'avons pu étudier plus en détails la formation de cette couche.

4.2.2. Enrobage de LiCoO_2 par Li_2SiO_3 amorphe

Maintenant que nous avons étudié les électrodes composites LCO/Arg-Cl et mis en évidence l'importance de l'interface entre la matière active et l'électrolyte, nous allons tâcher désormais de réduire cette réactivité par l'enrobage de LCO d'une couche protectrice de Li_2SiO_3 amorphe.

4.2.2.1. Préparation de la solution d'enrobage et détermination des paramètres de recuit

La solution d'enrobage a été réalisée à partir de lithium métallique et de TEOS (orthosilicate de tétraéthyle), dans un ratio molaire 2:1, dilué à 1 % massique avec de l'éthanol absolu, et mélangés pendant une nuit d'après le protocole proposé par Sakuda [130]. La solution diluée a ensuite été mélangée avec LiCoO_2 avec un ratio 0,6 % massique à température ambiante jusqu'à évaporation du solvant.

La température de recuit a été déterminée par Calorimétrie Différentielle à Balayage (ou Differential Scanning Calorimetry DSC) et Analyses ThermoGravimétriques (ATG). Comme on peut le voir sur la **Figure III.20**, la dérivée de la courbe d'ATG montre que la décomposition des derniers produits organiques intervient à 345°C. Le tracé DSC nous

montre également un pic exothermique à 565°C correspondant à la cristallisation du Li_2SiO_3 . Dans la littérature, cette couche d'enrobage est rapportée comme étant à l'état amorphe, nous avons choisi d'effectuer nos traitements thermiques à 350°C pendant une heure, température également choisie par Sakuda.

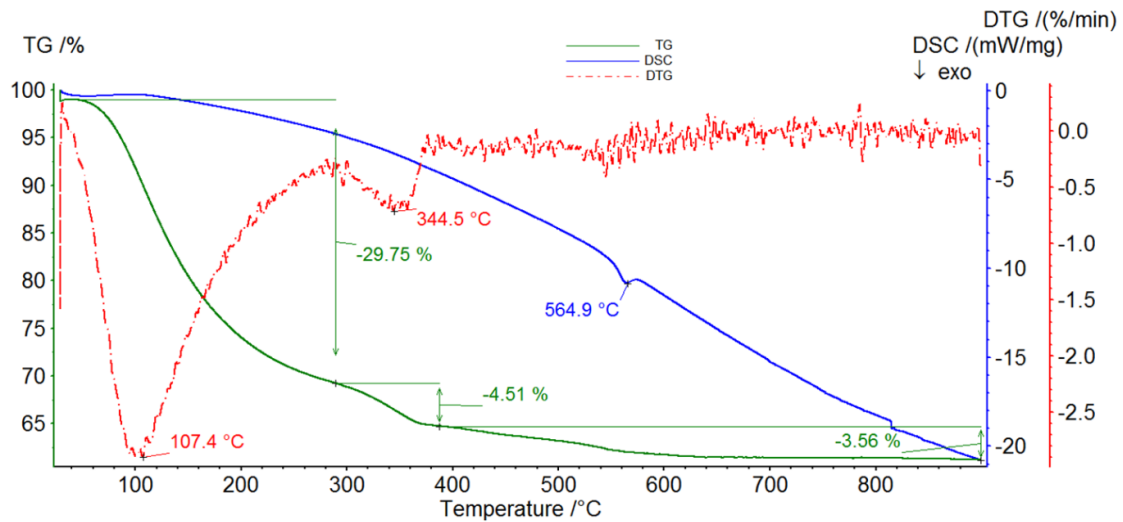


Figure III.20. Résultats des analyses thermiques du précurseur de Li_2SiO_3 . Analyses réalisées sous flux d'argon, avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.2.2.2. Caractérisation de l'enrobage par Microscopie Electronique à Transmission

Après recuit des particules de LiCoO_2 , celles-ci ont été observées par Microscopie Electronique à Transmission. L'analyse des clichés de diffraction électronique présentés **Figure III.21a et b** montre une série de cercles concentriques ayant pour centre le faisceau d'électrons, traduisant le caractère amorphe de la couche d'enrobage. La diffraction électronique de LiCoO_2 a été réalisée à titre de référence.

Les frontières LiCoO_2 -enrobage ont également été caractérisées par profil EDX. Pour cela, le faisceau d'électrons suit une droite prédéfinie et un spectre EDX est réalisé à intervalles réguliers, ici tous les 2 nm (**Figure III.21c**). Les zones du spectre correspondant aux énergies du cobalt et d'une espèce caractéristique de l'enrobage, dans notre cas le silicium, sont ensuite sélectionnées. Les valeurs (en nombre de coups) sont extraites pour les deux éléments et le rapport entre le silicium et le cobalt est tracé, comme le montre la **Figure III.21d**.

Le rapport élevé indique qu'il y a davantage de silicium que de cobalt en bordure de particule. Le rapport diminue quand on se rapproche du centre de la particule pour atteindre un minimum asymptotique confirmant la présence d'un enrobage homogène de Li_2SiO_3 sur la particule mais il n'a pas été possible de connaître l'épaisseur exacte de l'enrobage, grossièrement évaluée ici à 7 nm, la taille des particules ($\sim 5 \mu\text{m}$) étant trop importante. Pour le faire, il faudrait préparer de fines coupes des particules, par Field Ion Beam (FIB)

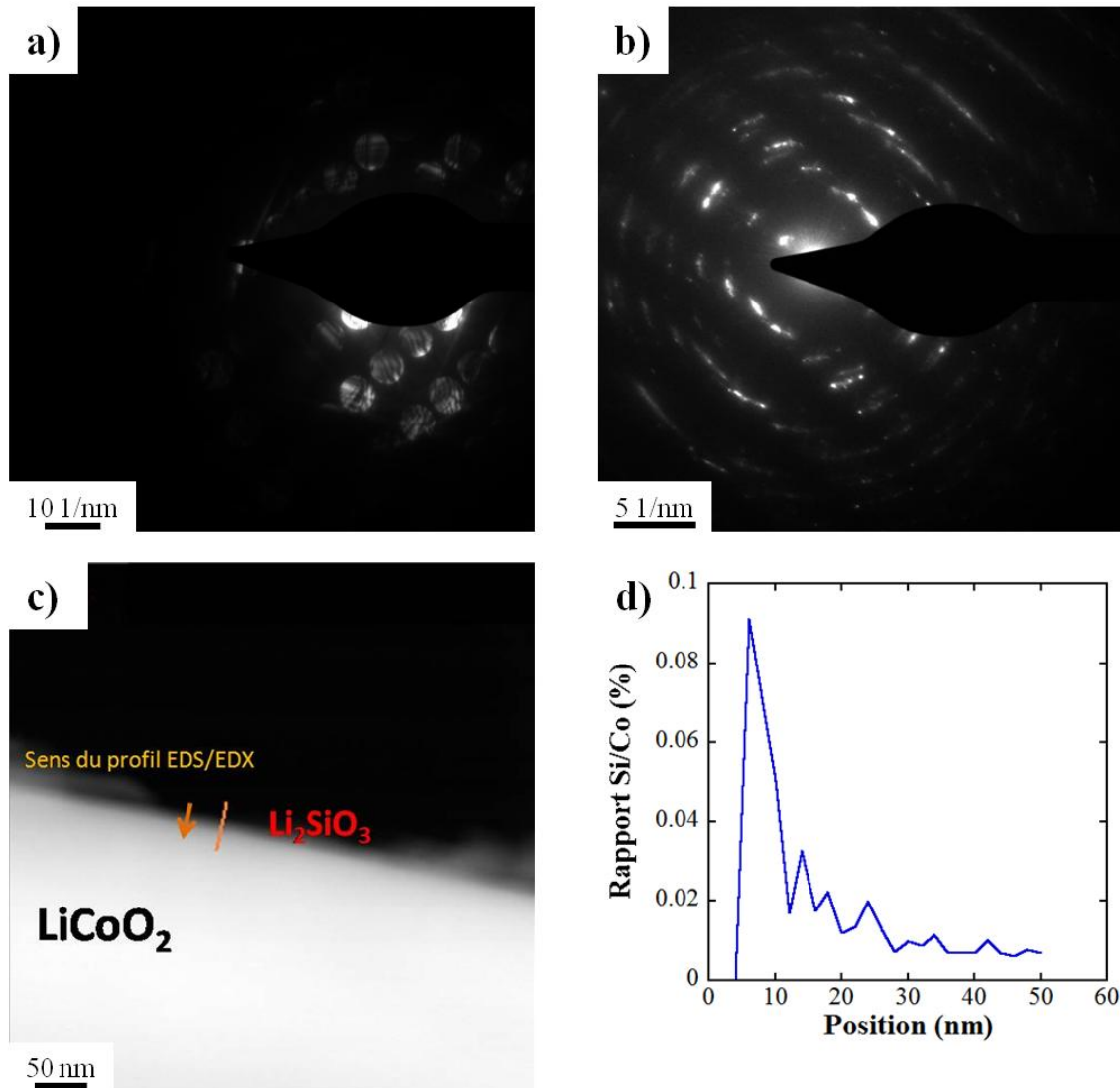


Figure III.21. Clichés de diffraction électronique d'une particule de LCO (a) et d'une particule LCO par Li_2SiO_3 (b). Cliché MET en champ sombre à grand angle (HAADF) d'une particule de LCO enrobée par Li_2SiO_3 sur lequel figure le chemin suivi par l'analyse EDX (c) et les rapports Si/Co correspondants (d).

4.2.3. Influence de l'enrobage sur les performances électrochimiques

4.2.3.1. Puissance des électrodes enrobées

Sakuda a montré que l'enrobage de LiCoO_2 par une couche de Li_2SiO_3 amorphe permet de réduire la diffusion du cobalt à l'interface dans l'électrolyte, diminuant ainsi significativement la résistance de la couche réactionnelle [130, 131]. Afin de vérifier que notre couche d'enrobage assure son rôle de couche-tampon, nous avons mesuré l'impédance de deux électrodes de composition 38%LCO/57%Arg-Cl/5%VGCF à la fin de la première charge, l'une utilisant un LCO non-enrobé et la deuxième utilisant celui enrobé par Li_2SiO_3 amorphe.

Comme on peut le voir sur la **Figure III.22**, la composite utilisant LCO enrobé présente une résistance de 100 Ohm, soit une résistance trois fois plus faible que celle mesurée pour LCO non-enrobé. Ces mesures sont en accord parfait avec la littérature où un rapport de trois avait également été rapporté référence [129].

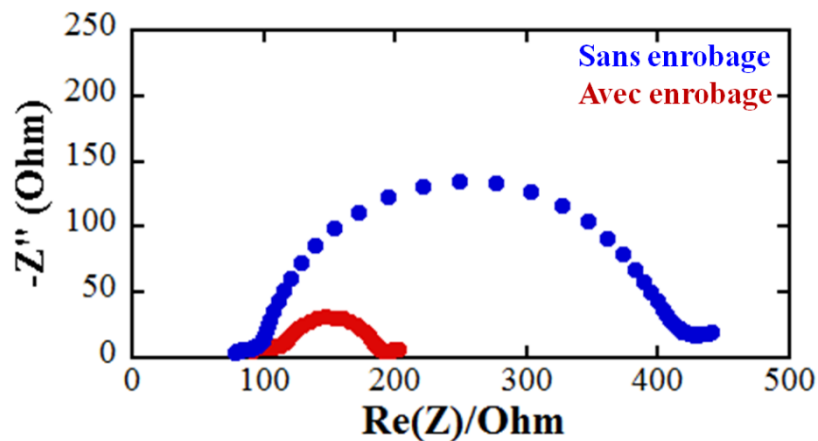


Figure III.22. Comparatif des diagrammes de Nyquist des composites 38%LCO/57%Arg-Cl/5%VGCF à la fin de la première charge, avec et sans enrobage.

Maintenant que nous sommes sûrs que notre enrobage est efficace, nous allons procéder à l'étude de son impact sur le comportement de nos cellule à haute densité de courant, et donc sur leur puissance. Pour ce faire, nous avons réalisé des courbes signatures sur les composites LCO/Ar-GI/VGCF, qui permettent d'évaluer la capacité délivrée par une batterie à un régime de cyclage donné.

La **Figure III.23** présente la courbe de cyclage galvanostatique correspondant à ces courbes signatures pour une composite 47,5%LCO/47,5%Arg-Cl/5%VGCF. Les cellules ont

été chargées à un régime de C/10 jusqu'à 4,1 V puis mises en relaxation pendant 5 minutes avant d'être chargées à nouveau à C/20 et à C/50, afin d'être sûr que LiCoO_2 soit totalement chargé et délivre donc le maximum de capacité lors de la décharge. La décharge a ensuite été effectuée à des régimes allant de 10C à C/50 avec des temps de relaxation de 5 minutes entre chaque changement de densité de courant. Les capacités correspondantes à chaque régime ont été relevées comme suit : la capacité à 5C correspondant à la somme des capacités délivrées à 10C et 5C.

Ainsi, cette technique de caractérisation électrochimique permet d'évaluer l'influence du régime sur les performances des batteries avec une seule cellule et non en appliquant chaque régime sur autant de cellules, comme rapporté dans la littérature [126, 127, 130, 133].

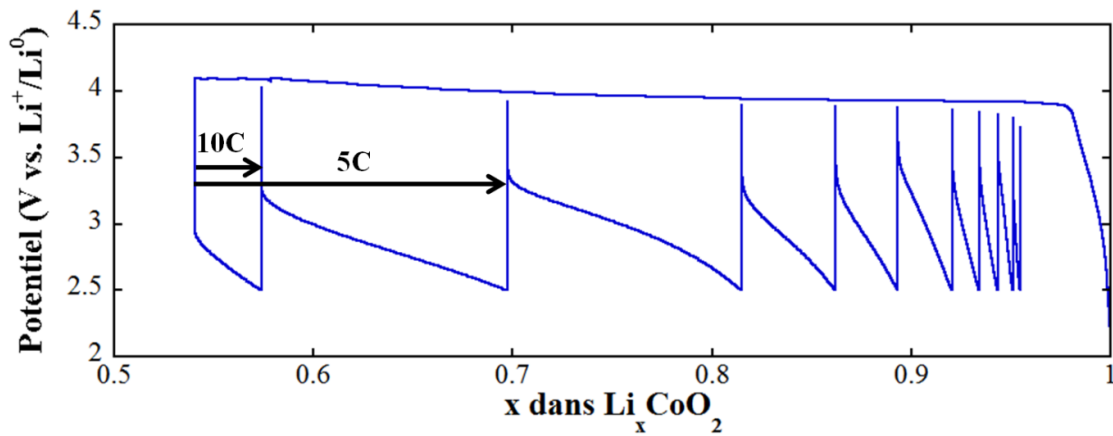


Figure III.23. Représentation $E=f(x)$ de la courbe de puissance de l'électrode composite 47,5%LCO/47,5%Arg-Cl/5%VGCF vs. Li

Les capacités obtenues au 1^{er} cycle pour chaque cellule en fonction de la densité de courant appliquée ont été reportées sur la **Figure III.24**. On peut voir ici que l'enrobage des particules de LiCoO_2 par Li_2SiO_3 permet dans chacune des composites une augmentation plus ou moins significative de la capacité délivrée à des densités de courant élevées. Dans le cas de la composite à 38 % de LCO, l'enrobage a permis une augmentation de 20 mAh/g à 5,2 mA/cm², soit un régime de 10C. A partir de 0,1 mA/cm², soit un régime de C/5, l'enrobage n'apporte qu'une faible amélioration de la capacité délivrée, jusqu'à être inutile pour des courants extrêmement faibles de l'ordre du $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, soit un régime de C/50. De plus, il apparaît que plus l'on augmente la quantité de LCO dans l'électrode, et plus le gain à haut régime est faible. Ainsi pour la composite à 66,5 % de LCO, aucune augmentation significative de la capacité n'est obtenue avant un régime de 2C.

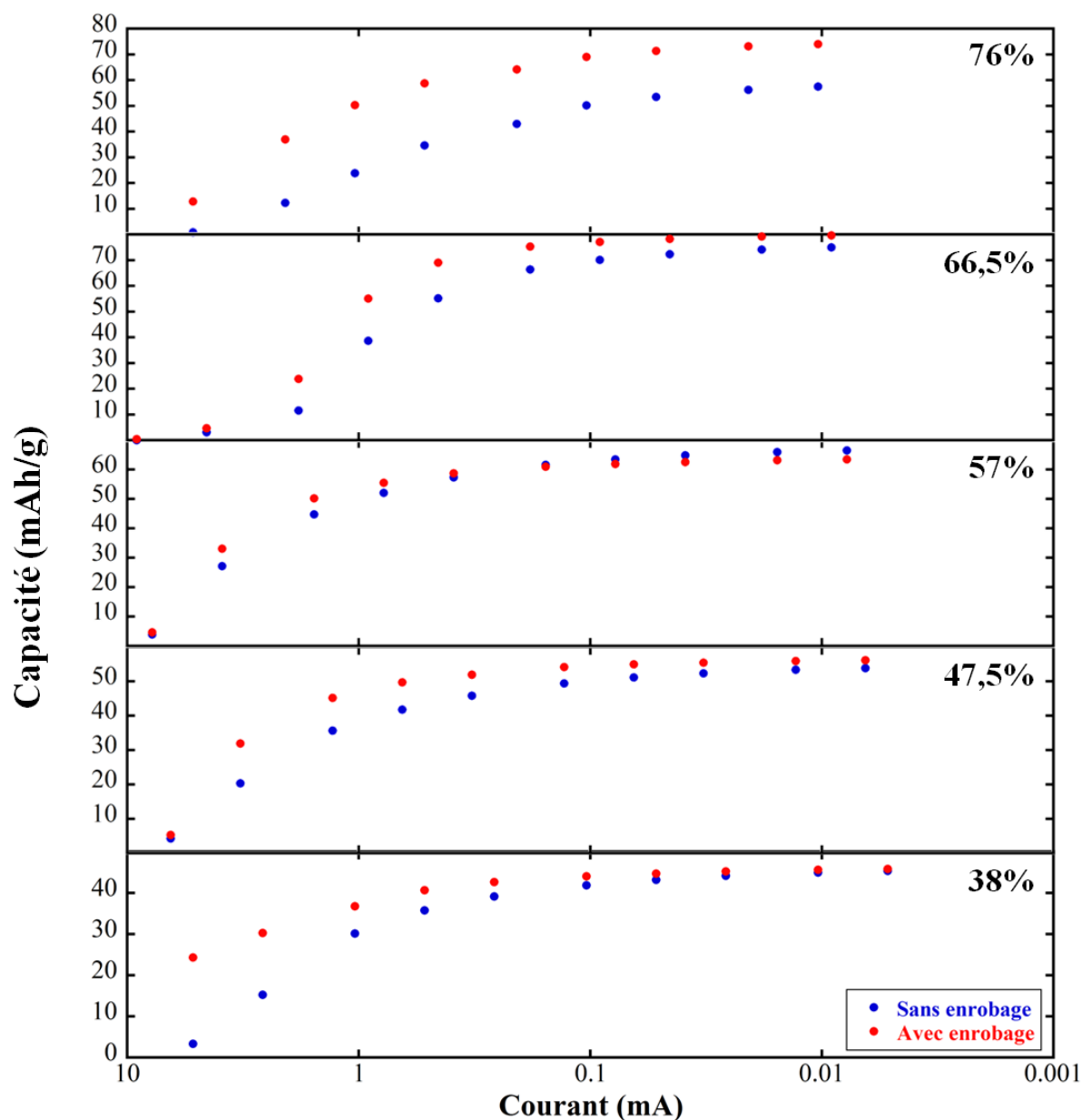


Figure III.24. Courbes signatures du premier cycle des électrodes composites LCO/Arg-Cl/5% VGCF en fonction de la teneur en LCO.

Dans cette figure, deux compositions présentent des comportements différents des autres. Ainsi, la composite à 57 % de LCO montre à faible densité de courant des capacités plus élevées lorsque LCO est non-enrobé, ce qui est en contradiction avec les autres compositions, et l'enrobage des particules de LCO dans la composite à 76 % entraîne une augmentation significative de plus de 20 mAh/g quel que soit le régime considéré. Il est important de préciser que l'étude des composites à base de LCO est très délicate. En effet, la réactivité entre LCO et Arg-Cl entraîne des problèmes de reproductibilité de nos résultats qui peuvent fausser certaines de nos conclusions, notamment en ce qui concerne les mesures de

résistance. Néanmoins nous pouvons tout de même conclure sur la tendance quant à l'augmentation de puissance apportée par l'enrobage des particules de LiCoO_2 par une couche de Li_2SiO_3 comme rapporté dans la littérature [130, 131].

4.2.3.2. Rétenion de capacité des électrodes enrobées

Maintenant que nous avons vu que l'enrobage des particules de LiCoO_2 permettait d'augmenter la puissance des électrodes, nous allons désormais nous intéresser à l'influence de cet enrobage sur la rétenion de la capacité afin de valider notre hypothèse sur la relation rétenion \Leftrightarrow réactivité. Nous avons choisi d'effectuer nos tests sur deux composites 38%LCO/57%Arg-Cl/5%VGCF, l'une utilisant un LCO non-enrobé et l'autre un LCO enrobé par Li_2SiO_3 , à un régime de C/10, soit $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La capacité délivrée par les deux cellules au cours du cyclage ainsi que la résistance mesurée à la fin de chaque charge sont présentées **Figure III.25a et b**. Tous les dix cycles, les courbes signatures de ces cellules ont été mesurées et sont reportées **Figure III.26a et b**.

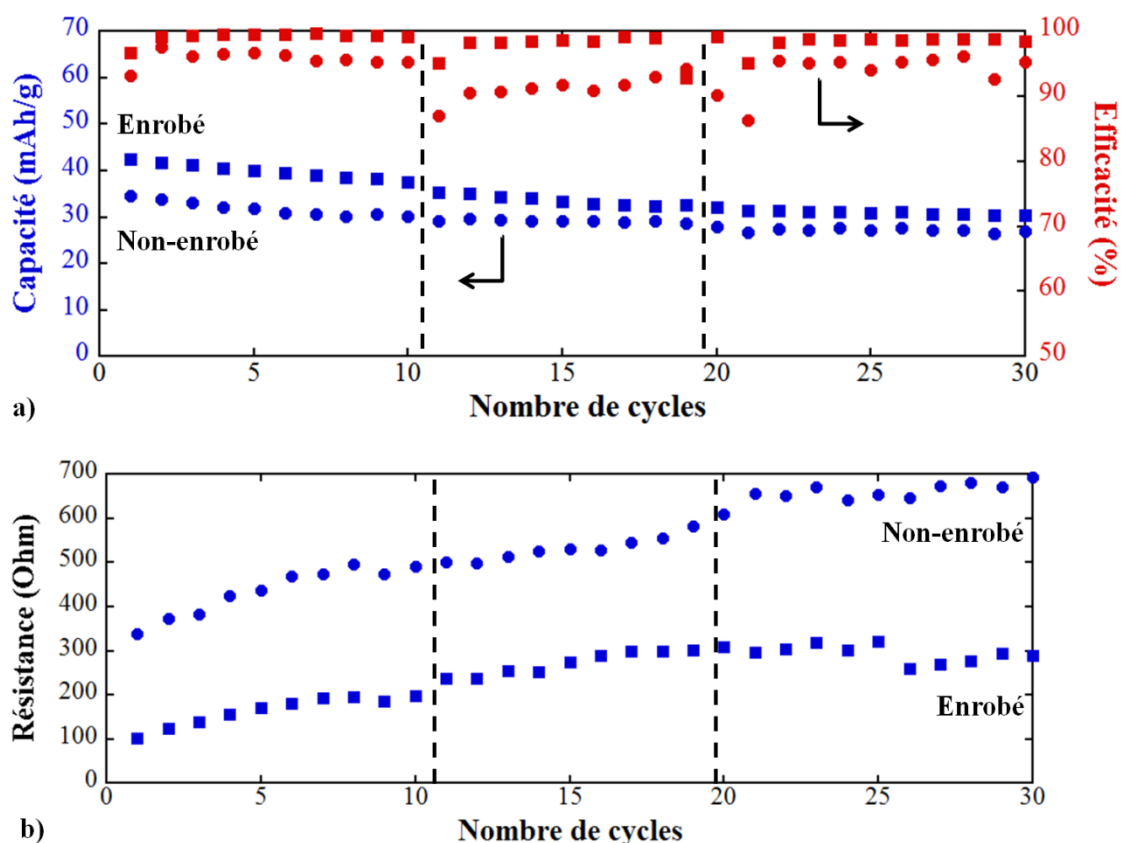


Figure III.25. (a) Courbes de rétenion de capacité d'une composite 38%LCO/57%Arg-Cl/5% VGCF utilisant LCO enrobé (●) et non-enrobé (■). (b) Valeur de la résistance de la cellule à l'état chargé.

La première chose que l'on peut remarquer sur la **Figure III.25a**, est que l'enrobage n'améliore pas la rétention de capacité de nos électrodes. Ainsi, même si la composite utilisant LCO enrobé présente une capacité au premier cycle plus importante que celle utilisant LCO sans enrobage, respectivement 42 et 35 mAh/g, la différence de capacité diminue au cours du cyclage jusqu'à ce qu'elles présentent toutes les deux une capacité de 30 mAh/g après 30 cycles. On remarque également une discontinuité de l'efficacité coulombique après chaque courbe signature pour la composite utilisant LCO non-enrobé. En effet, la mesure de ces courbes entraîne de grandes perturbations au sein de la composite parce qu'elles induisent des intercalations/désinsertions de lithium drastiquement différentes d'un cyclage continu à C/10.

L'impact de l'enregistrement des courbes signatures est également observable sur les mesures des résistances présentées **Figure III.25b**. En effet, on peut voir que tous les 10 cycles, donc après chaque courbe signature, l'évolution de la résistance change : au cours des dix premiers cycles la résistance augmente régulièrement, après la courbe signature la pente se réduit et on peut même observer une certaine stabilisation à partir du 21^{ème} cycle. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour les composites cyclées avec et sans cycle de formation, les charges à C/20 et C/50 appliquées au cours des courbes signatures semblant avoir stabilisé la couche à la surface de LCO.

Intéressons nous désormais aux courbes signatures susnommées. Ces courbes permettent lors du cyclage, de mettre en évidence des changements de propriétés électrochimiques des électrodes tels qu'une perte de matière active ou une augmentation de la résistance interne. Et ce sont ces deux phénomènes que nous observons dans nos cellules et qui sont mis en évidence dans les. **Figure III.26a et b**

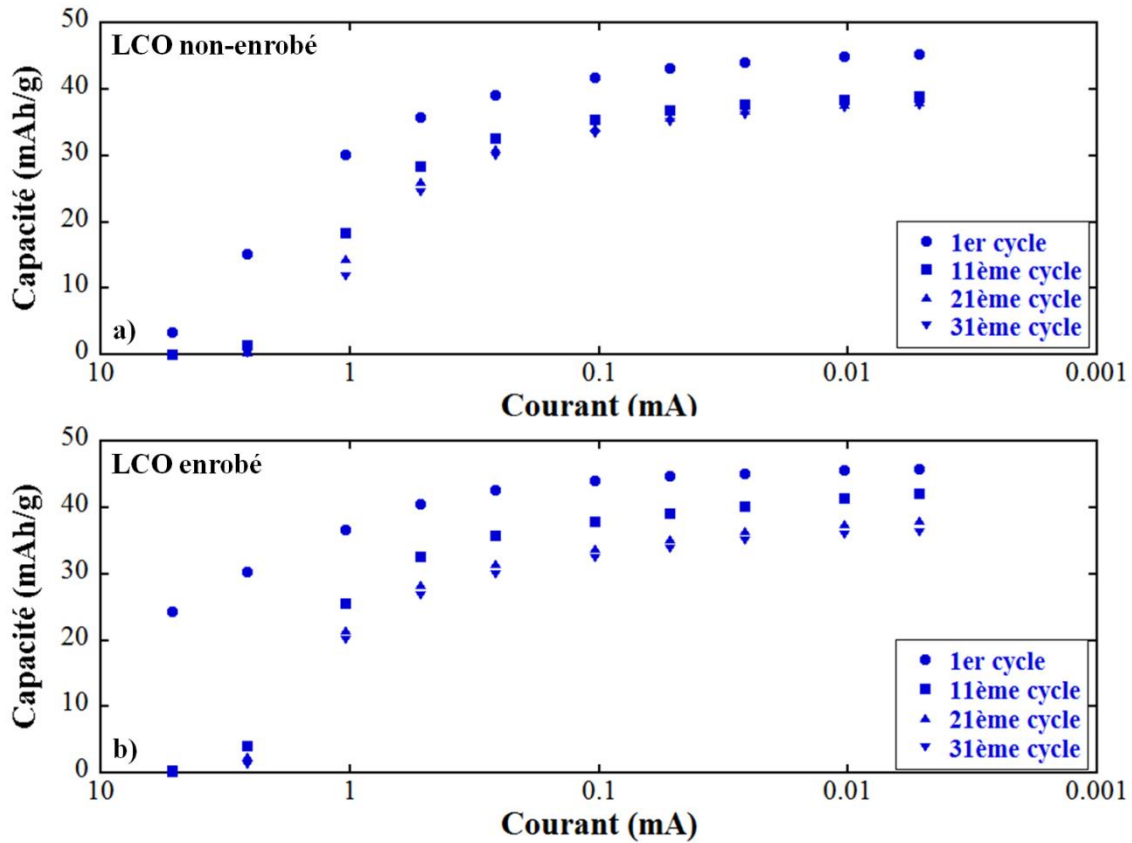


Figure III.26. Courbes signatures des composites 38%LCO/57%Arg-Cl/5%VGCF non-enrobé (a) et enrobé (b) enregistrées après des séries de 10 cycles à C/10.

On peut remarquer qu'au cours du cyclage il y a une perte de matière active disponible au sein de l'électrode. En effet, au terme de la décharge à des régimes très lents, si nous avons une conservation de la quantité de matière active, nous devrions retrouver la même capacité que lors de la première charge. Or, dans le cas de l'électrode utilisant LCO non-enrobé, on peut voir qu'à partir du 11^{ème} cycle, la capacité délivrée à C/100 chute de 45 à 38 mAh/g. De plus, le fait que nous observons un plateau à partir de 0,1 mA/cm², indique que toute la capacité de l'électrode a bel et bien été délivrée, et que cette diminution n'est pas due à l'augmentation de la résistance interne de la cellule. Pour ce qui est de la composite utilisant LCO enrobé, on peut voir que cette diminution est plus progressive et que la stabilisation de la capacité à très faible régime n'est effective qu'à partir du 21^{ème} cycle.

Le deuxième point que l'on peut souligner est que le gain de puissance apporté par l'enrobage disparaît complètement au cours du cyclage. En effet, alors que la composite utilisant LCO enrobé présentait au premier cycle des capacités de 24 et 30 mAh/g à des régimes de 10 et 5C, respectivement, on peut voir qu'à partir du 11^{ème} cycle celle-ci ne délivre plus qu'une capacité de 4 mAh/g à 5C, soit à peine plus qu'en l'absence d'enrobage. Ainsi

l'enrobage de LiCoO_2 par Li_2SiO_3 n'est vraiment efficace qu'au cours du premier cycle, et va rapidement perdre son intérêt au cours du cyclage.

4.3. Etudes des composites LTO/Arg-Cl/VGCF

Dans cette partie nous verrons les performances de la deuxième génération de composites à base $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Des composites avec différents teneurs en LTO et Arg-Cl, et 5% massique en VGCF ont été préparées afin d'évaluer la composition optimale. Elles ont été préparées dans un mortier en agate dans les proportions $x\text{LTO}/(95-x)\text{Arg-Cl}/5\text{VGCF}$. Les **Figure III.27a et b** présentent les capacités délivrées par chaque composite ainsi que leur rétention au cours du cyclage. Ces composites ont été testés en appliquant une densité de courant de $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ afin de pouvoir choisir celle à utiliser vis-à-vis de la composite $38\text{LCO}/57\text{Arg-Cl}/5\text{VGCF}$ évaluée précédemment (**Figure III.12**)

En comparaison avec les composites à base de LTO avec 10 % massique en VGCF présentées **Figure III.6b**, la diminution de la quantité de VGCF à 5 % a permis une très nette augmentation de la capacité délivrée pour chacune des composites. Ainsi, alors qu'un maximum de 27 mAh/g était atteint pour la composite $36\text{LTO}/54\text{Arg-Cl}/10\text{VGCF}$, la capacité minimum délivrée est ici de 31 mAh/g. La capacité augmente en fonction de la proportion en LTO jusqu'à un maximum de 51 mAh/g pour les composites à 47,5 et 57 % de matière active. On peut remarquer ici que la capacité irréversible augmente avec la capacité déchargée, ce qui indique que plus on dissout de lithium à la négative et moins celui-ci se redépose, ce phénomène mettant en évidence une instabilité mécanique de l'interface Li/Arg-Cl.

Cette instabilité se retrouve dans la rétention de capacité présentée **Figure III.27b**. En effet on peut voir que plus la capacité est importante, plus la rétention de capacité est faible. Ce phénomène est accentué dans la composite à 57 % massique de LTO où un décrochement du potentiel, comme présenté dans le chapitre précédent lors de l'étude sur la stabilité Li/Arg-Cl, induit des capacités déchargées totalement incohérentes, très largement supérieures à la capacité théorique du matériau.

Néanmoins, si l'instabilité de ces batteries est due à l'interface Li/Arg-Cl, ce phénomène ne devrait plus poser de problème lors de l'assemblage d'une batterie complète LCO/Arg-Cl/LTO.

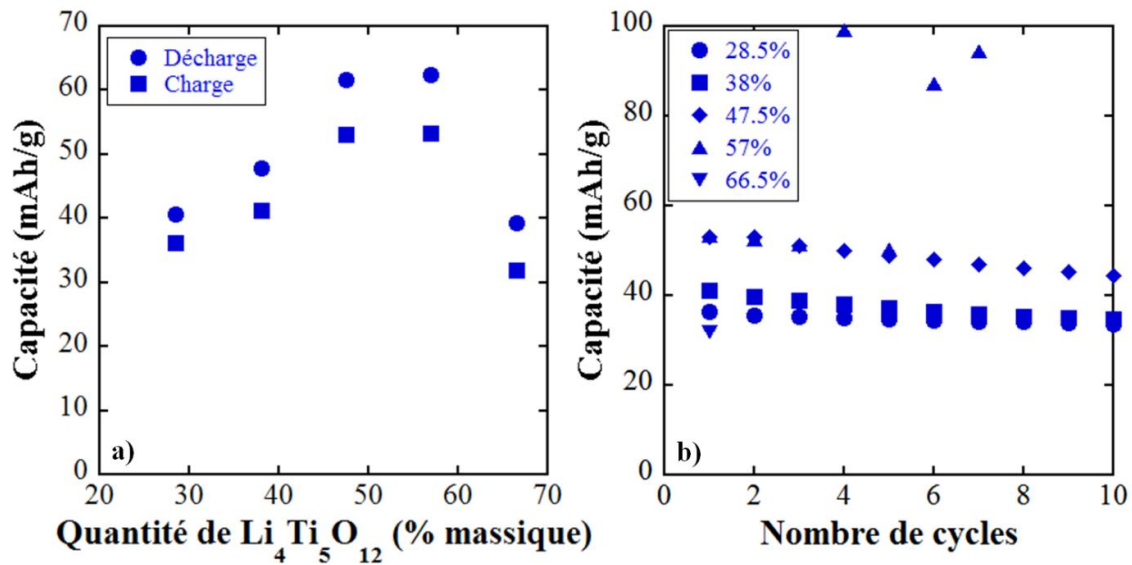


Figure III.27. (a) Capacité délivrée en charge et en décharge à $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ des composites $x\text{LTO}/(95-x)\text{Arg-Cl}/5\text{VGCF}$ en fonction de x . (b) Courbe de rétention de capacité des composites $\text{LTO}/\text{Arg-Cl}/\text{VGCF}$

4.4. Etude d'une batterie complète $\text{LiCoO}_2/\text{Arg-Cl}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ optimisée

L'étude des composites à base de LiCoO_2 a montré que son enrobage par une couche de Li_2SiO_3 amorphe ne permettait pas d'améliorer les performances électrochimiques de la batterie à long terme. Ainsi, pour l'assemblage d'une Batterie « Tout-Solide » complète $\text{LCO}/\text{Arg-Cl}/\text{LTO}$ nous avons choisis d'utiliser LCO sans enrobage.

Les deux composites retenues pour l'assemblage présentent toutes les deux la composition $38\%\text{LCO}(\text{LTO})/57\%\text{Arg-Cl}/5\%\text{VGCF}$ pour une capacité théorique d'environ 40 mAh/g . La cellule a donc été assemblée en utilisant 10 mg de chaque électrode et a été testée entre 1 et $2,6 \text{ V}$, à un régime de $C/10$, puis de $C/5$ et enfin de $C/2$.

Comme on peut le voir sur la **Figure III.28**, notre deuxième génération de Batterie Li-ion « Tout-Solide » LCO/LTO , délivre une capacité de $3,8 \text{ mAh/g}$ de cellule au premier cycle, soit une capacité quasiment deux fois supérieure à celle obtenue dans notre première batterie, ce qui correspond à une densité d'énergie de $9,3 \text{ Wh/kg}$. A l'instar des demi-cellules utilisant LiCoO_2 , la capacité diminue graduellement lors du cyclage à $C/10$ et se stabilise à $2,5 \text{ mAh/g}$ lorsque l'on augmente le régime à $C/5$. A un régime plus rapide, ici à $C/2$, la batterie délivre une capacité certes très stable, mais malheureusement trop faible. Cette brusque chute de

capacité est due à l'augmentation intrinsèque de la résistance de la batterie à cause de la formation de la couche à la surface de LCO.

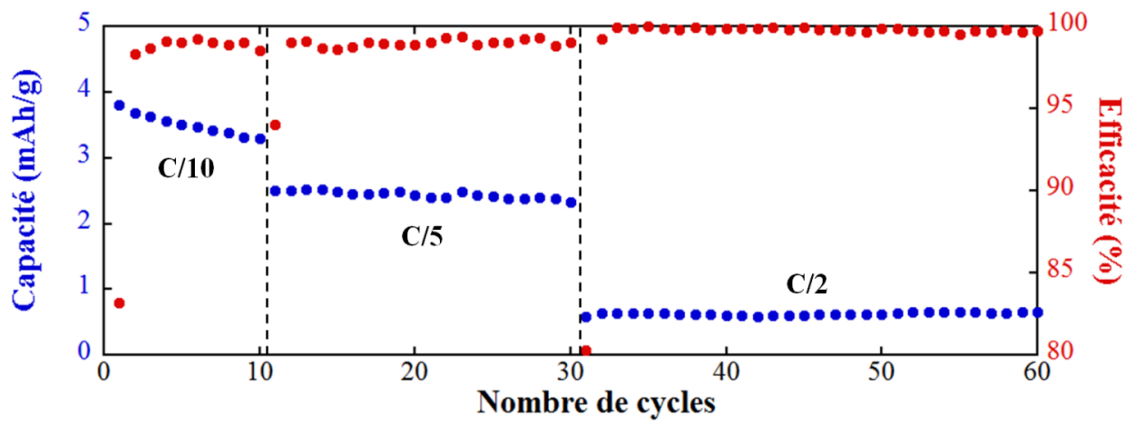


Figure III.28. Courbe de rétention de capacité d'une cellule complète LCO/Arg-Cl/LTO. Composition des électrodes : 38LCO/57Arg-Cl/5VGCF et 38LTO/57Arg-Cl/5VGCF.

4.5. Bilan

Nous avons pu voir au cours de ces différentes études sur les composites à base de LiCoO_2 que la réactivité entre LCO et Arg-Cl, ou tout autre électrolyte à base de soufre, semble plus compliquée que la simple interdiffusion de cobalt, de soufre et de phosphore mise en évidence par Sakuda [131] ou que la couche de charge d'espace proposée par Ohta [126].

En effet, nous avons pu voir que cette couche évoluait au cours du cyclage et devenait de plus en plus résistive, ou plutôt de plus en plus épaisse. Malheureusement aucune étude n'a été rapportée dans la littérature sur l'évolution de cette couche, d'un point de vue structural ou électrochimique. Nous avons également vu que cette évolution pouvait être modulée par les régimes de cyclage auxquels l'électrode était soumise. Ainsi, il semble qu'un régime lent favorise la formation d'une couche plus stable. Cette dernière permettant d'augmenter la durée de vie des électrodes, mais induit une résistance qui réduit fortement les capacités délivrées. La résistance de cette couche peut néanmoins être contrebalancée en élargissant le potentiel de coupure.

En ce qui concerne les composites à base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, nous avons observé une très nette augmentation de la capacité délivrée par chacune des compositions lorsque l'on réduit la proportion en VGCF de 10 à 5 % massique.

En nous basant sur l'étude de ces deux systèmes, nous avons pu assembler une batterie Li-ion LCO/LTO de deuxième génération. Cette batterie présentait une densité d'énergie de 9,3 Wh/kg, soit quasiment deux fois celle obtenue pour la batterie de première génération.

L'optimisation de la composition des électrodes a également permis de tripler la densité de puissance de nos électrodes passant de 0,4 W/kg à 1,2 W/kg.

Néanmoins, les performances de ces batteries sont encore trop faibles pour présenter la technologie « Tout-Solide » comme une alternative à la technologie conventionnelle utilisant les électrolytes liquides organique ou polymère. Pour ce faire, il est nécessaire de pouvoir réduire la proportion en électrolyte dans la batterie. En effet, dans la dernière batterie que nous avons montrée, l'électrolyte représente 91,4 % de la masse totale de la batterie. Pour réduire cet écart, il va nous falloir augmenter la masse de chaque électrode et également cycliser à une température plus élevée pour améliorer la diffusion du lithium dans l'épaisseur de la batterie.

5. Vers des Batteries à haute densité d'énergie

Au cours de cette partie nous tâcherons d'améliorer les performances électrochimiques de nos batteries en augmentant la masse d'électrode en vue d'augmenter la densité d'énergie de nos cellules. Pour cela nous commencerons par l'influence de la masse des électrodes sur les performances des batteries, puis nous évaluerons la stabilité en température des composites LCO-Arg-Cl et LTO/Arg-Cl avant de tester nos batteries à 100 et 150°C.

5.1. Augmentation de la masse d'électrode

Maintenant que nous avons optimisé les compositions de nos électrodes négative et positive, le seul paramètre nous permettant encore d'augmenter la densité d'énergie de nos batteries est celui de la masse. En effet, augmenter la masse de nos électrodes nous permettrait d'augmenter la quantité de matière active et donc la capacité de ces électrodes.

La **Figure III.29** présente le premier cycle à C/10, d'une batterie assemblée avec 10 et 20 mg de composite 38%LCO/57%Arg-Cl/5%VGCF. Comme on peut le voir, 0,45 lithium sont désinsérés pour la batterie assemblée avec 20 mg de composite, soit la capacité théorique du LiCoO_2 , et 0,4 pour celle avec 10 mg. Cette différence peut s'expliquer par les problèmes de reproductibilité que nous avons rapportés dans la partie précédente, il ne semble y avoir en effet aucune raison pour qu'une augmentation de la masse d'électrode entraîne une meilleure désinsertion des ions lithium.

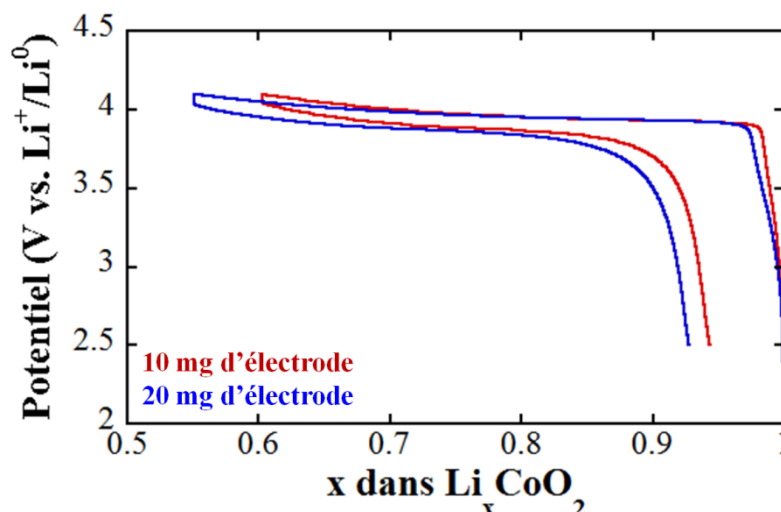


Figure III.29. Courbe de cyclage d'une Batterie "Tout-Solide" avec 10 et 20 mg d'électrode composite 38%LCO/57%Arg-Cl/5%VGCF, à C/10 et à température ambiante

En revanche, pour quantifier au mieux le gain apporté par l'augmentation de la masse d'électrode, il faut exprimer la capacité délivrée en fonction de la masse de la batterie. En effet, ces batteries délivrent une capacité de 35 et 39 mAh/g de composite, respectivement pour 10 et 20 mg, ce qui constitue une augmentation plutôt faible. Or, si l'on ramène ces données à la masse totale de la batterie, exception faite de la masse du lithium, on obtient des capacités de 3,5 et 7,8 mAh/g. Ainsi, le fait d'avoir mis deux fois plus d'électrode composite a permis de doubler la capacité délivrée par nos cellules.

Dans le cas d'une demi-cellule testée vis-à-vis du lithium métallique, nous ne sommes pas en mesure d'augmenter plus la quantité d'électrode. En effet, dans le cas présent, afin de maintenir un régime de C/10, nous avons augmenté la densité de courant de 64 à 128 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui nous amène dans des conditions critiques d'utilisation du lithium comme contre électrode. Pour ces mêmes raisons, nous n'avons pas pu assembler une demi-cellule à base de LTO avec plus de 10 mg d'électrode.

Nous verrons dans la partie suivante que nous avons pu mettre jusqu'à 50 mg d'électrode dans le cas d'une batterie complète LCO/Arg-Cl/LTO en travaillant en température.

5.2. Assemblage d'une batterie complète LCO/LTO à haute température

Dans cette partie nous verrons les premiers tests de cyclage à haute température effectués au laboratoire. Nous commencerons par étudier la stabilité en température de nos électrodes afin d'évaluer la réactivité de la matière active avec l'électrolyte, puis nous verrons les différentes batteries qui ont été assemblées.

5.2.1. Etude de la stabilité des matériaux d'électrode en température

La stabilité en température des électrodes à base de LTO et LCO a été évaluée par DSC et ATG. Comme on peut le voir sur la **Figure III.30**, les tracés DSC des deux composites ne présentent aucun pic associé à une réactivité entre l'électrolyte et la matière active, et celui de l'ATG ne révèle aucune perte de masse jusqu'à 100°C.

Cette stabilité a également été évaluée, dans le cas de LiCoO_2 , par diffraction des rayons X *in situ* en température. Les différents diffractogrammes obtenus entre 25 et 125°C présentés **Figure III.31** ne montrent aucune modification structurale des deux phases en

présences, LiCoO_2 et Arg-Cl, et aucune croissance d'une phase parasite résultante d'une réactivité chimique entre ces deux composés.

De ce fait, nous pouvons conclure que les mélanges Arg-Cl/ LiCoO_2 et Arg-Cl/ $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ sont stables et peuvent être utilisés pour évaluer les performances d'une batterie utilisant notre électrolyte à haute température.

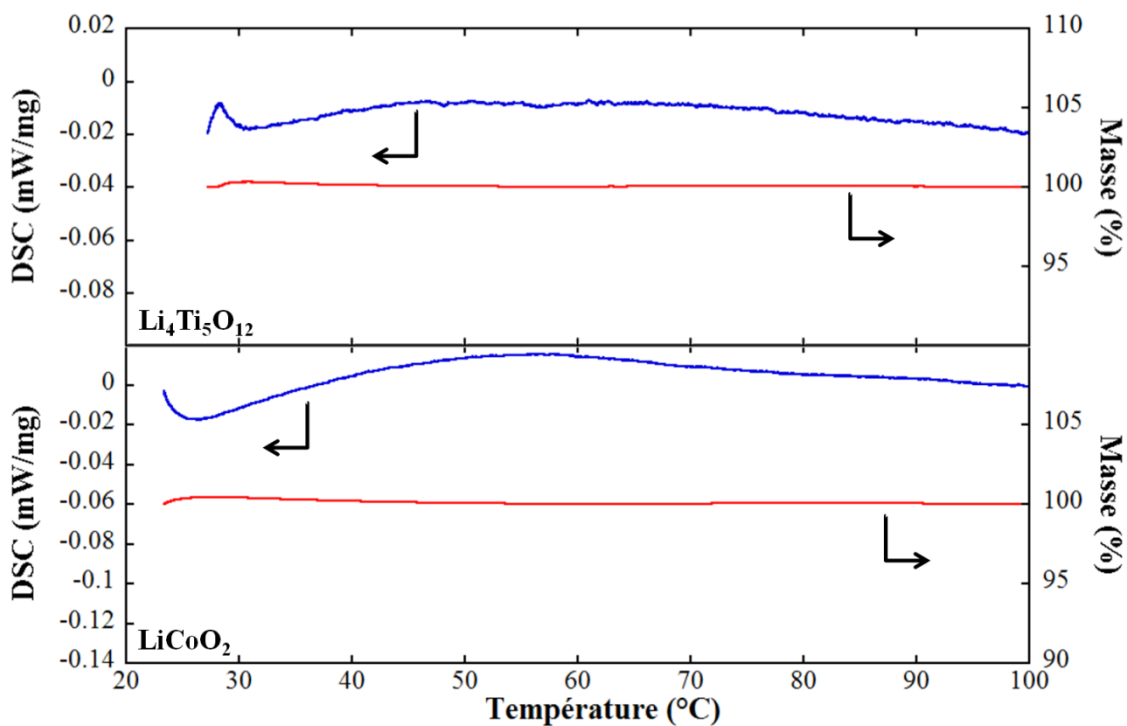


Figure III.30. Tracés DSC et ATG des électrodes composites LTO et LCO.

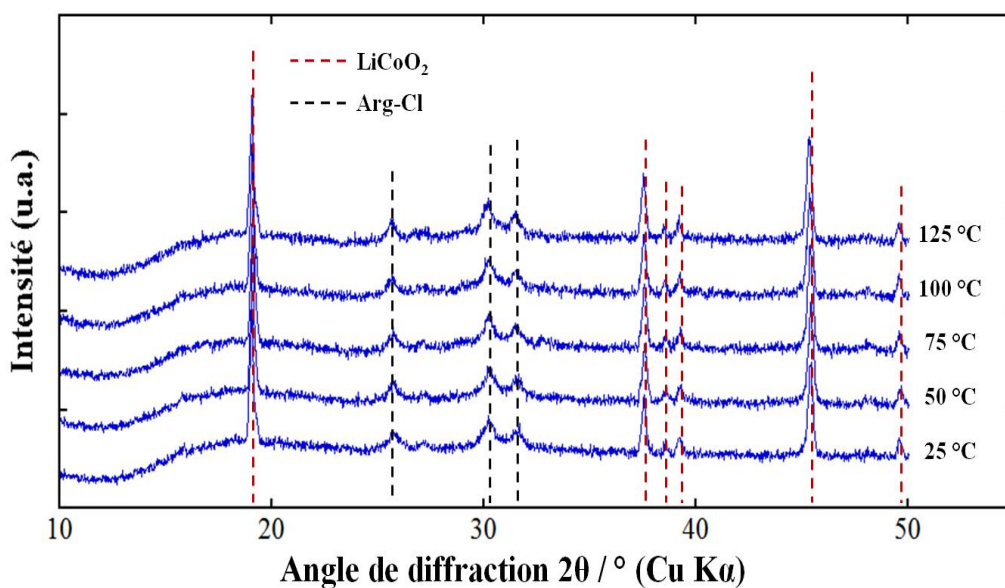


Figure III.31. Diagramme de diffraction des rayons X d'un mélange LCO/Arg-Cl entre 25 et 125°C

5.2.2. Cyclage à haute température

5.2.2.1. Dispositif de cyclage

Afin de pouvoir effectuer nos tests de cyclage en température, nous avons dû développer une nouvelle cellule de mesures, présentée **Figure III.32**. Cette nouvelle cellule se compose de deux corps de Swagelock[®] de part et d'autre d'un tube en silice de 13 mm de diamètre. La batterie préparée sous forme de pastille par pressage à froid est introduite dans le tube et deux plongeurs en acier viennent assurer le contact électrique. Une pression est maintenue au sein de la cellule grâce à un ressort. L'étanchéité de la cellule est assurée par huit joints en téflon répartis de part et d'autre de chaque corps de Swagelock[®].

La cellule est ensuite introduite dans un four spécialement développé. Les corps de Swagelock[®] sont situés en dehors du four afin que les joints en téflon ne fondent et que le ressort puisse continuer à assurer son rôle. Les dimensions de la cellule sont telles que la zone optimale de chauffe est située au niveau exact de la pastille afin d'être tout à fait sûr de la température à laquelle sont cyclées nos batteries.



Figure III.32. Schéma de la cellule utilisée pour le cyclage en température et photo du four dans lequel elle est introduite.

5.2.2.2. Courbes de cyclage à 100°C

L'utilisation de la cellule en température nous oblige à préparer nos batteries d'une façon un peu différente de celles déjà présentées au cours de ce chapitre. Alors que les batteries testées à température ambiante sont préparées au sein d'une matrice en résine dans laquelle elles sont ensuite cyclées, ces nouvelles batteries sont préparées dans une matrice en

acier permettant d'obtenir une pastille dense qui sera ensuite introduite dans la cellule en température. D'un point de vue pratique, l'utilisation de cette matrice nous oblige à utiliser 20 mg d'électrode.

La **Figure III.33**, présente la courbe de rétention de capacité d'une batterie complète LCO/Arg-Cl/LTO utilisant des composites 38%LCO(ou LTO)/57%Arg-Cl/5% VGCF.

La cellule présente à un régime de C/10 une capacité de 7,4 mAh/g, soit une densité d'énergie de 18,2 Wh/kg, deux fois supérieure à celle obtenue pour la cellule présentée **Figure III.28**. L'augmentation de la température permet de réduire fortement la polarisation de la cellule lorsque l'on augmente le régime, du fait de l'augmentation de la conductivité ionique et électronique de chacun de constituants de la batterie. Ainsi, alors que la capacité délivrée par la batterie chutait drastiquement à C/5 à température ambiante, aucune diminution n'est observée à 100°C. Comme on peut le voir, la batterie présente une excellente résistance à la puissance, et une capacité de 6,2 mAh/g, soit 15 Wh/kg, est obtenue à un régime de 2C.

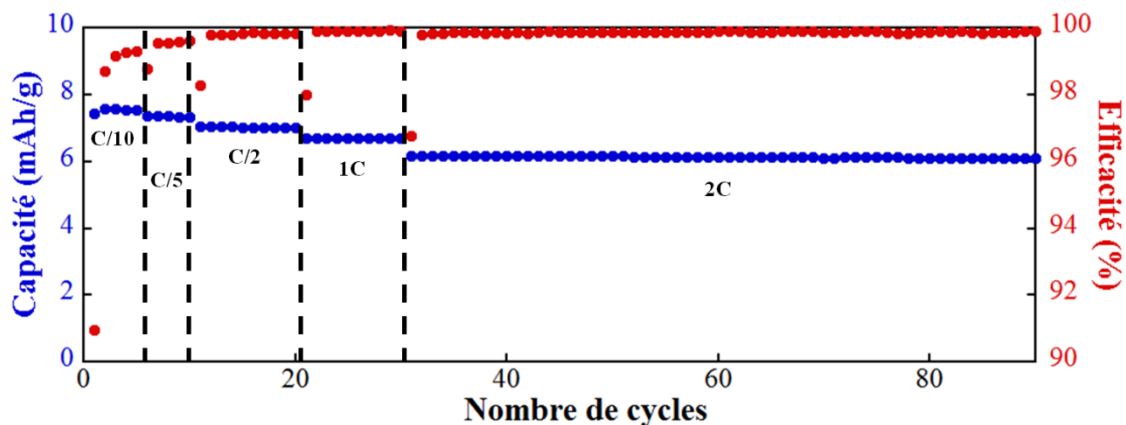


Figure III.33. Courbe de rétention de capacité d'une batterie LCO/Arg-Cl/LTO assemblée avec 20 mg d'électrode, testée à 100°C à différents régimes de cyclage.

L'augmentation de la température à laquelle est cyclée notre batterie nous a permis d'augmenter drastiquement les énergies et puissances. Pour aller encore plus loin dans l'augmentation des performances, nous avons assemblé une batterie avec 50 mg d'électrode. Comme on peut le voir sur la **Figure III.34**, cette cellule présente une capacité 12,5 mAh/g, soit une densité d'énergie de 30,6 Wh/kg, à un régime de C/5. Contrairement à la batterie précédente, la capacité diminue fortement à un régime de 1C auquel la batterie ne délivre plus qu'une capacité de 8,7 mAh/g.

Cette diminution importante de la capacité peut s'expliquer par la différence de densité de courants appliqués au cours du cyclage. En effet, dans le cas de la batterie présentée **Figure III.33**, un régime de 1C correspond à une densité de $1,3 \text{ mA/cm}^2$ alors que dans le cas présent, celui-ci correspond à $3,3 \text{ mA/cm}^2$. L'augmentation de la densité de courant couplée à l'augmentation de l'épaisseur de nos électrodes explique la polarisation très importante de cette batterie à des régimes de cyclage plus faibles que dans le cas de l'étude de la batterie précédente.

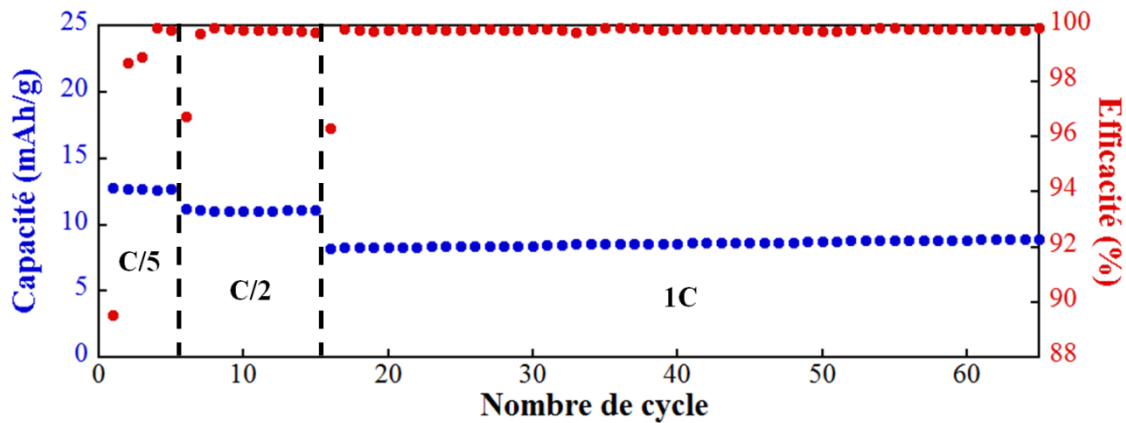


Figure III.34. Courbe de rétention de capacité d'une batterie LCO/Arg-Cl/LTO assemblée avec 50 mg d'électrode, testée à 100°C à différents régimes de cyclage.

5.2.3. Tests de Puissance

Un dernier test a été réalisé sur nos cellules en température afin de reproduire les résultats de Sakuda [131]. En effet, celui-ci a montré une cellule LCO/Li-In présentant une capacité de 100 mAh/g de LCO à 100°C à un régime de 10C, soit 40 mA/cm^2 . Dans ce cas, la tension de coupure a été augmentée de $4,1$ à $5,2 \text{ V}$ (vs. Li) afin de compenser la polarisation.

En ce sens, nous avons amélioré les performances de la cellule présentée **Figure III.33**, d'une part en augmentant la température à 150°C , et d'autre part en augmentant simultanément la densité de courant et la tension de coupure. La rétention de capacité de cette cellule est présentée **Figure III.35**.

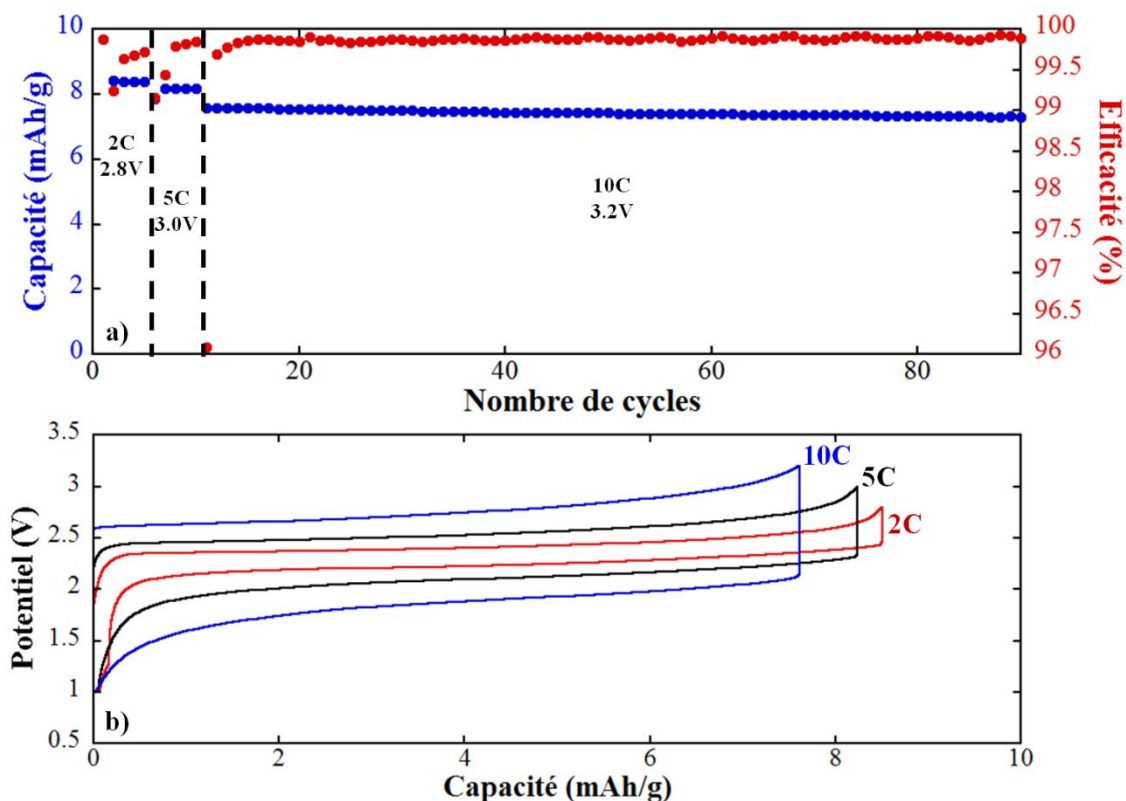


Figure III.35. (a) Courbe de rétention de capacité d'une batterie LCO/Arg-Cl/LTO assemblée avec 20 mg d'électrode, testée à 150°C à différents régimes de cyclage, avec différentes tensions de coupure.

(b) Courbes de cyclage galvanostatique obtenues pour chaque densité de courant.

L'augmentation de la température et de la tension de coupure à 2,8 V a permis d'atteindre une capacité de 8,2 mAh/g à C/2, comparée à 6,8 mAh/g à 100°C et 2,6 V. La tension a été augmentée jusqu'à 3,2 V à un régime de 10C et une densité de courant de 16,6 mA/cm², permettant à la batterie de délivrer une capacité de 7,5 mAh/g pendant 70 cycles avec une efficacité coulombique de 99,8 %. Cette capacité correspond à 100 mAh/g de LCO, soit une capacité identique pour un régime identique à celui de Sakuda avec une tension de coupure sensiblement plus faible.

6. Conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons pu voir les performances d'une série de Batteries « Tout-Solide » utilisant l'argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ synthétisée par broyage mécanique pendant 10 heures comme électrolyte solide. Quatre grands points ont ainsi pu être abordés.

Le premier est de nature sémantique et concerne l'expression de la capacité délivrée par une batterie. En effet, nous avons pu voir qu'exprimer la capacité en fonction de la masse de LiCoO_2 , ou de toute autre matière active d'ailleurs, pouvait entraîner une erreur sur l'optimisation des compositions. En effet, il est important, non pas d'exprimer la capacité en fonction de la masse de matière active, mais plutôt en fonction de la masse d'électrode composite. A la différence des batteries Li-ion conventionnelles, une forte proportion de la masse des électrodes (minimum 40 %) est composée d'électrolyte qui diminue fortement la densité d'énergie des batteries. Ainsi, il est nécessaire de savoir comment se comporte l'électrode en fonction de sa composition afin de mettre en évidence un effet de synergie entre les percolations électronique et ionique.

Dans un deuxième temps nous avons vu l'importance de la formulation de nos électrodes composites. En effet, nous avons pu observer que LiCoO_2 était suffisamment conducteur pour être employé sans additif et permettre à une cellule de délivrer une capacité proche de la capacité théorique de ce matériau à condition que celui-ci soit en forte proportion, au moins 70 % massique. Cette trop forte proportion en LCO induit néanmoins une forte réactivité avec l'électrolyte et donc une chute rapide de la capacité. Pour réduire cette réactivité il a été nécessaire de réduire la proportion en LCO et d'introduire dans notre composite un additif conducteur afin de conserver la percolation électronique de l'électrode. L'étude de la percolation électronique du VGCF au sein de notre composite a montré que le seuil de percolation est atteint à partir de 5 % massique. De plus, nous avons vu qu'une trop forte proportion en VGCF peut induire des diminutions des performances électrochimiques.

Nous avons également étudié la réactivité du LCO avec notre électrolyte. En effet au cours du cyclage une inter-diffusion d'ions cobalt, soufre et phosphore entraîne la formation d'une couche isolante à la surface du LCO pouvant diminuer les performances électrochimiques des électrodes. L'analyse de cette couche par spectroscopie d'impédance a montré que celle-ci croît au cours du cyclage devenant de plus en plus isolante et consomme

de la matière active au cours du cyclage. Cette croissance est indépendante du régime de cyclage, mais il apparaît qu'après un certain nombre de cycles à un régime donné, une augmentation du régime s'accompagne d'une stabilisation de la capacité délivrée et un ralentissement de la croissance de cette couche. D'après ces premiers résultats, il semble qu'un cycle de formation soit nécessaire pour améliorer la durée de vie de nos batteries.

La résistance de cette couche a pu être fortement diminuée grâce à l'enrobage des particules de LCO par Li_2SiO_3 amorphe, ce qui a permis d'augmenter drastiquement la puissance des électrodes. Néanmoins, cette couche ne semble pas empêcher la réactivité, mais permettrait plutôt de former une couche moins isolante à l'interface avec l'électrolyte. Cette couche croît également au cours du cyclage, ne permettant pas de réduire la consommation de matière active au cours du cyclage. Cet enrobage ne permet malheureusement pas d'améliorer la tenue en cyclage des électrodes et une étude des courbes signatures au cours du cyclage a montré que le gain en puissance apporté par l'enrobage disparaît complètement après le dixième cycle. De ce fait nous n'avons pas retenu l'enrobage pour assembler nos batteries complète LCO/LTO.

Le dernier point que nous avons abordé est celui de l'augmentation de nos batteries complète LCO/LTO grâce à une augmentation de la masse de nos électrodes et de la température de cyclage.

L'assemblage d'une batterie complète LCO/LTO avec 10 mg d'électrode composite 38%LCO(ou LTO)/57% Arg-Cl/5% VGCF a délivré une capacité de 3,8 mAh/g de batterie soit une densité d'énergie de 9,3 Wh/kg, ce qui est très faible pour une batterie Li-ion. Cette densité d'énergie a pu atteindre un maximum de 30,6 Wh/kg en utilisant 50 mg d'électrode et augmentant la température de cyclage à 100°C. L'augmentation de la température a permis d'améliorer drastiquement la puissance de nos batteries et une capacité de 7,5 mAh/g de cellule, soit 100 mAh/g de LCO, a pu être délivrée à 150°C à un régime de 10C, soit un lithium échangé en 6 minutes.

Au terme de cette étude des Batteries « Tout-Solide », il apparaît que cette technologie comporte de nombreux verrous limitant très fortement ses performances. Ainsi dans les différentes batteries que nous avons montrées, la teneur minimale en électrolyte au sein de la batterie que nous avons pu atteindre n'est que de 76 % massique. De ce fait la quasi-totalité de la masse de notre batterie est une masse « morte » ne servant qu'à conduire les ions lithium. Il apparaît que pour envisager une application industrielle, cette valeur devra être radicalement revue à la baisse afin de permettre une augmentation drastique des performances électrochimiques.

Chapitre IV

Etudes diverses : matériaux d'électrodes, synthèse flash d'électrolyte et conducteur sodium-ion

1. Introduction	159
2. Etude de divers matériaux d'électrode pour batterie Li-ion.....	160
2.1. Matériaux d'électrode conventionnels	160
2.1.1. <i>LiMn₂O₄</i>	160
2.1.2. <i>LiFePO₄</i>	161
2.1.3. <i>LiCoPO₄</i>	162
2.2. Le Naphtalène comme matériau d'électrode négative organique.....	162
2.2.1. <i>Description du matériau</i>	162
2.2.2. <i>Cyclage galvanostatique</i>	163
2.3. Le système Li-S	164
2.3.1. <i>Préparation des électrodes</i>	164
2.3.2. <i>Cyclage galvanostatique</i>	164
2.3.3. <i>Bilan</i>	167
3. Synthèse Flash d'un électrolyte solide.....	168
3.1. Caractérisation des précurseurs après broyage mécanique	168
3.1.1. <i>Paramètres de broyage</i>	168
3.1.2. <i>Caractérisation structurale</i>	168
3.1.3. <i>Conductivité ionique</i>	170
3.2. Caractérisation des électrolytes après traitement par frittage flash	171
3.2.1. <i>Conductivité ionique</i>	171
3.2.2. <i>Diffraction des rayons X</i>	172
3.2.3. <i>Stabilité vis-à-vis du lithium</i>	173
3.3. Intégration dans une Batterie « Tout-Solide » LCO/LSPS 3.....	174
3.4. Bilan.....	175
4. Etude du conducteur sodium-ion Na₃PS₄.....	176
4.1. Synthèse et caractérisations de Na ₃ PS ₄ synthétisé par broyage mécanique	176
4.1.1. <i>Caractérisation structurale</i>	176
4.1.2. <i>Caractérisation électrochimique</i>	177
4.2. Impact d'un traitement thermique sur les propriétés de Na ₃ PS ₄	179
4.3. Tests en Batterie « Tout-Solide ».....	180
4.3.1. <i>Présentation du matériau d'électrode Na₃V₂(PO₄)₃</i>	180
4.3.2. <i>Cyclage galvanostatique</i>	181
4.4. Bilan.....	182
5. Conclusions	183

1. Introduction

Ce dernier chapitre sera structuré autour de trois grandes parties.

La première partie sera dédiée à la caractérisation de Batteries « Tout-Solide » Li-ion utilisant l'électrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ préparé par broyage planétaire que nous avons vu dans les deux chapitres précédents. Le chapitre précédent portant exclusivement sur LiCoO_2 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, nous verrons que cet électrolyte est compatible avec d'autres matériaux d'électrode positive et négative. Cette partie vise à démontrer le large choix de matériaux d'électrode avec lesquels l'argyrodite peut être testée, et à la hisser au même rang que le système $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ou le thioLISICON $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$. Ont été testés ici des matériaux conventionnellement utilisés dans les batteries Li-ion à électrolyte liquide tel que LiMn_2O_4 et LiFePO_4 , mais également un matériau plus exotique, le 2,6-Naphtalène dicarboxylate de dilithium. Nous verrons également que nos batteries ont montrées des performances très intéressantes dans le système lithium soufre Li-S.

La deuxième partie de ce chapitre concerne la synthèse flash d'un électrolyte céramique. L'électrolyte choisi pour cette étude est $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$, dont la synthèse n'a jamais été rapportée dans la littérature mais dont l'étude par DFT a révélé des propriétés prometteuses en termes de conductivité ionique [21]. La synthèse de ce matériau a été effectué par une action conjointe de la mécanosynthèse et du frittage flash par SPS (Spark Plasma Sintering). Nous verrons au cours de ce chapitre qu'un électrolyte présentant une conductivité ionique de 8×10^{-4} S/cm a pu être obtenu en seulement 1h30 de synthèse et son application en tant qu'électrolyte solide a démontré des résultats très prometteurs.

La dernière partie de ce chapitre concerne la synthèse et la caractérisation d'un nouvel électrolyte sodium rapporté par Hayashi en 2012, Na_3PS_4 [83]. La synthèse de ce matériau qui a été rapportée est en deux étapes, un broyage mécanique suivi d'un traitement thermique à 270°C . Ce composé présente une symétrie cubique et une conductivité ionique de 2×10^{-4} S/cm à température ambiante. Nous verrons dans cette partie que la synthèse de ce composé a pu être reproduite et même améliorée du fait qu'aucun traitement thermique n'a été nécessaire. Après la caractérisation de notre électrolyte nous verrons son application dans une Batterie « Tout-Solide » symétrique avec le matériau d'électrode $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

2. Etude de divers matériaux d'électrode pour Batteries « Tout-solide »

Dans cette partie nous verrons les performances électrochimiques de Batteries « Tout-Solide » utilisant différents matériaux d'électrode positive et négative. Cette étude ne se veut pas aussi complète que celles effectuées sur LiCoO_2 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, et montre uniquement la faisabilité de l'utilisation de notre électrolyte avec ces matériaux. Les quantités de composite et d'électrolyte sont les mêmes que celles utilisées précédemment à savoir 10 et 80 mg respectivement.

2.1. Matériaux d'électrode conventionnels

2.1.1. LiMn_2O_4

Le deuxième matériau d'électrode positive que nous avons testé est le spinelle LiMn_2O_4 (noté LMO). Ce matériau présente une capacité théorique 148 mAh/g pour un potentiel moyen de 4,1 V, soit une densité d'énergie de 607 Wh/kg.

Le LMO a été testé en Batterie « Tout-Solide » dans une électrode de composition 38%LMO/57%Arg-CI/5%VGCF, à un régime de C/10 et à température ambiante. Comme on peut le voir sur la **Figure IV.**, la batterie délivre au cours du premier cycle une capacité de 80 mAh/g, soit 54 % de la capacité théorique. Ce résultat est comparable à celui présenté par Kitaura *et al.* utilisant le LMO enrobé par $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ avec l'électrolyte $80\text{Li}_2\text{S}-20\text{P}_2\text{S}_5$ [128]. Au cours du cyclage la capacité chute rapidement jusqu'à se stabiliser à 50 mAh/g à partir du 50^{ème} cycle à l'image des résultats présentés par les japonais.

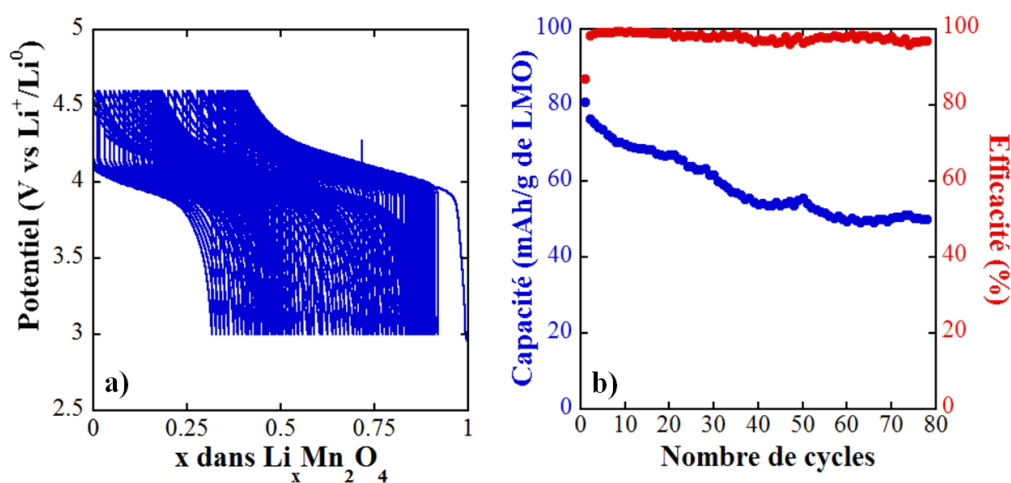


Figure IV.1. Courbe de cyclage galvanostatique d'une composite 38%LMO/57%Arg-CI/5%VGCF, à un régime de C/10, à température ambiante. (b) Courbe de rétention de capacité associée

2.1.2. LiFePO_4

Dans la littérature des Batteries « Tout-Solide », un seul article a été rapporté avec LiFePO_4 comme matériau actif [171]. Le matériau utilisé dans cette étude était un LiFePO_4 (noté LFP) partiellement rendu amorphe par broyage planétaire, et la batterie assemblée avec ce matériau présentait une capacité stable de 100 mAh/g de LFP sur 9 cycles à 50°C.

Pour notre étude nous avons choisi d'utiliser une poudre de LFP enrobé d'une couche de carbone, procédé très largement utilisé pour en compenser sa très faible conductivité électronique. L'électrode présentée ici est de composition 28,5%LFP/66,5%Arg-Cl/5% VGCF et a été cyclée à un régime de C/10, à température ambiante.

Comme le montre la **Figure IV.2**, la batterie délivre au premier cycle une capacité de 90 mAh/g, soit 53 % de la capacité théorique. La courbe de cyclage galvanostatique ne présente pas le plateau caractéristique du mécanisme biphasé de LFP. Cela laisse supposer deux choses, soit l'oxydation de LFP s'accompagne d'une forte augmentation de la résistance interne de l'électrode, soit ce LFP réagit avec notre électrolyte, modifiant le tracé de la courbe. Au vue de l'efficacité coulombique de 90 %, nous serions plus enclins à choisir la deuxième option, mais une étude DRX *post mortem* sera nécessaire pour clarifier ce point. Néanmoins, la batterie délivre une capacité relativement stable de 100 mAh/g au cours des 50 premiers cycles.

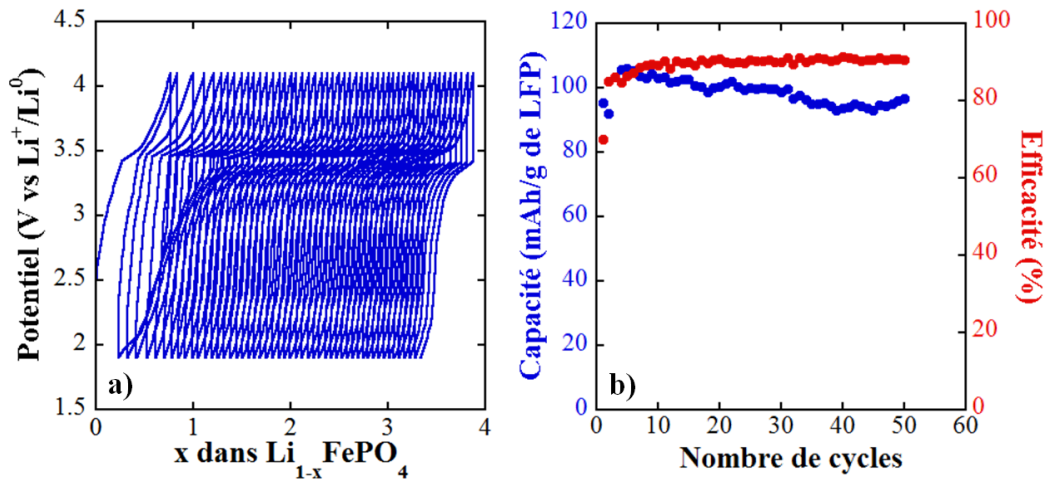


Figure IV.2. Courbe de cyclage galvanostatique d'une composite 28,5%LFP/66,5%Arg-Cl/5% VGCF, à un régime de C/10, à température ambiante. (b) Courbe de rétention de capacité associée

2.1.3. LiCoPO₄

Le principal intérêt des Batteries « Tout-Solide » étant la grande fenêtre de stabilité électrochimique de leurs électrolytes, nous avons voulu tester un matériau à 5V, jamais rapporté dans cette configuration, LiCoPO₄.

LiCoPO₄ (noté LCP) est une olivine présentant une capacité théorique de 169 mAh/g pour un potentiel moyen de 4,9 V, soit une densité d'énergie de 828 Wh/kg [167]. Malheureusement son potentiel trop élevé entraîne une dégradation rapide d'un électrolyte liquide organique. Ainsi, ce composé est un candidat idéal pour démontrer l'intérêt des électrolytes solides.

LCP a été testé en Batterie « Tout-Solide » dans une électrode de composition 28,5%LCP/66,5%Arg-Cl/5%VGCF, à un régime de C/45 et à température ambiante. Néanmoins, aucune réponse électrochimique n'a pu être obtenue.

2.2. Le Naphtalène comme matériau d'électrode négative organique

Depuis plusieurs années, une nouvelle génération de matériaux d'électrode a été développée à partir de composés organiques. Ces matériaux ont pour avantage d'être facilement recyclables, d'être non toxiques et de présenter des synthèses éco-compatibles [172-174]. Un autre avantage, la chimie organique permet de multiples combinaisons de centres redox et de groupements donneurs ou accepteurs d'électrons, permettant de moduler le potentiel du matériau mais également de contrôler la délocalisation des électrons dans la structure.

En revanche, certains de ces composés présentent le désavantage d'être solubles dans les électrolytes liquides organiques [175] et c'est dans cette optique que nous avons voulu savoir si un électrolyte inorganique solide pouvait améliorer la cyclabilité de ces matériaux d'électrode.

2.2.1. Description du matériau

Le matériau que nous avons testé ici est un dérivé de la naphtalène, le 2, 6-Naphtalène dicarboxylate de dilithium (noté Li₂-NDC). Ce matériau d'électrode négative a été développé au laboratoire par Lionel Fédèle, étudiant en thèse, et Mathieu Becuwe, maître de conférences. Le mécanisme de réactivité de la réduction du Li₂-NDC est présenté **Figure IV.3**.

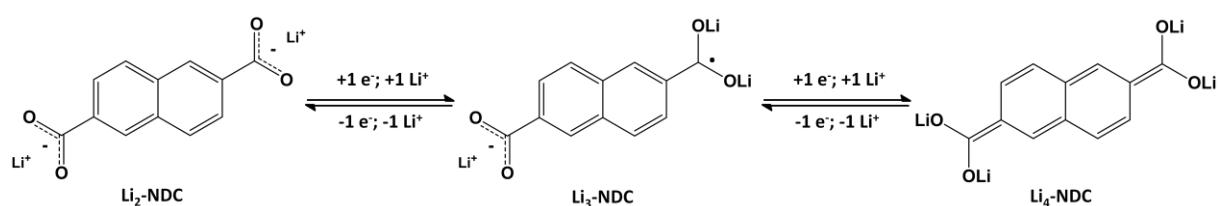


Figure IV.3. Mécanisme réactionnel de la réduction du Li₂-NDC en Li₄-NDC

Deux ions lithium peuvent être insérés dans ce matériau, soit une capacité théorique de 233 mAh/g, à un potentiel de 0,8 V, soit une densité d'énergie théorique de 186,4 Wh/kg.

2.2.2. Cyclage galvanostatique

Li₂-NDC a été testé en Batterie « Tout-Solide » dans une électrode de composition 27%Li₂-NDC/63%Arg-Cl/10%VGCF, à un régime de C/2 et à température ambiante. Comme le montre la Figure IV.4, la courbe de cyclage présente une irréversibilité extrêmement importante de 60 %, soit près de 1,5 Li⁺. Cette batterie présente néanmoins une capacité de 110 mAh/g au premier cycle, soit 47 % de la capacité théorique, et une capacité de 80 mAh/g après 50 cycles. A régime équivalent, ces résultats sont en accord avec ceux obtenues en électrolyte liquide [176].

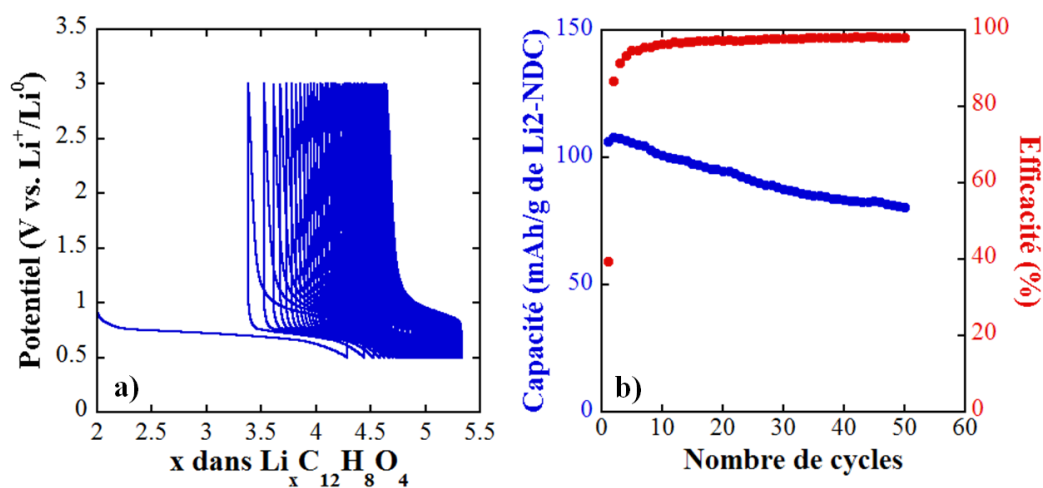


Figure IV.4. (a) Courbe de cyclage galvanostatique d'une composite 27%Li₂-NDC/63%Arg-Cl/10%VGCF, à un régime de C/2 et à température ambiante. (b) Courbe de rétention de capacité associée.

2.3. Le système lithium soufre Li-S

Au cours de cette partie nous verrons les différents tests qui ont été effectués sur le système Li-S utilisant Arg-Cl comme électrolyte. Nous verrons que ces tests ont permis de mettre en évidence l'instabilité de l'interface Li/Arg-Cl à de hautes densités de courant. Nous verrons également les premiers tests mettant en jeu un alliage Li-In comme contre-électrode.

2.3.1. Préparation des électrodes

L'additif conducteur utilisé pour ces tests est du Ketjen Black 300, carbone présentant des tailles de particules nanométriques de formes diverses. Par similitude avec les travaux d'Hayashi, nous avons utilisé du noir d'acétylène à la place du classique VGCF. Les électrodes composites S/Arg-Cl/KB300 ont été préparées par broyage planétaire comme suggéré par les travaux d'Hayashi sur ce système [142].

Les matériaux ont donc été introduits dans une jarre en zircone dans un ratio massique 25/50/25 en soufre, électrolyte et carbone respectivement. Le broyage a été effectué à l'aide de 15 billes en zircone de 10 mm de diamètre à 370 tours par minute pendant 5 heures.

2.3.2. Cyclage galvanostatique

2.3.2.1. Cyclage à haute densité de courant

Le premier test de cyclage de la composite 25%S/50%Arg-Cl/25%KB300 a été effectué à un régime de 1C, soit une densité de courant égale à 1,3 mA/cm².

Comme on peut le voir sur la **Figure IV.5a**, lors de la première décharge, la batterie présente une excellente capacité de 900 mAh/g de soufre. En revanche, et comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la charge s'accompagne d'une capacité très largement supérieure à la capacité déchargée et même à la capacité théorique du matériau, due à des micros courts-circuits induit par la formation de dendrites. Bien entendu, cela reste pour le moment qu'une hypothèse, et une étude de microscopie *in situ* nous permettrait d'éclaircir ce phénomène.

Néanmoins, lors des décharges suivantes, la batterie délivre une capacité comprise entre 1200 et 1000 mAh/g de soufre pendant 40 cycles comme illustré sur la **Figure IV.5b**. L'extra-capacité de 300 mAh/g observée entre le premier et le deuxième cycle a pu être expliquée grâce à l'étude de la batterie à une densité de courant radicalement plus faible.

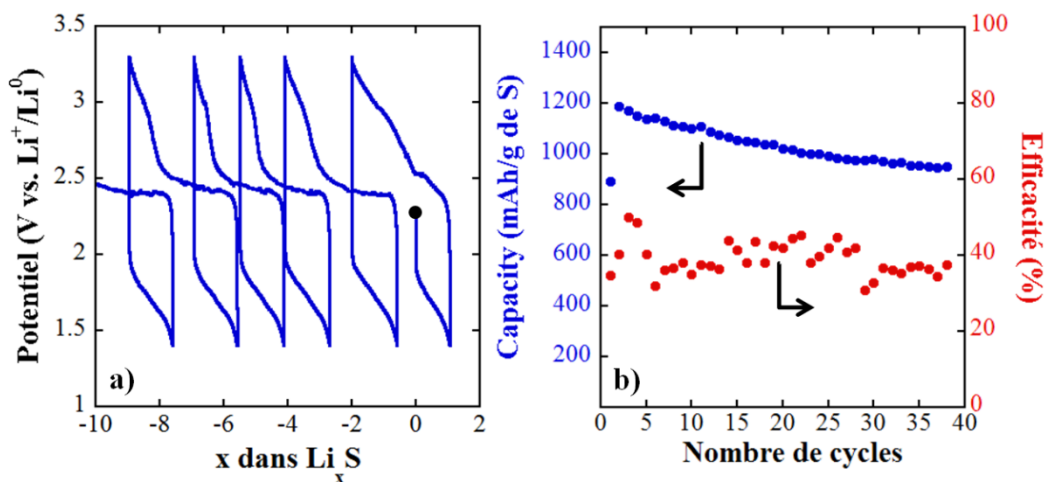


Figure IV.5. Courbe de cyclage galvanostatique d'une composite 25%S/50%Arg-Cl/25%Kb300, à un régime de 1C et à température ambiante. (b) Courbe de rétention de capacité associée.

2.3.2.2. Cyclage à faible densité de courant

Le cyclage de la composite 25%S/50%Arg-Cl/25%KB300 à un régime de C/20, soit une densité de courant de $64 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, a permis à la batterie de délivrer la capacité théorique du matériaux correspondant à l'insertion de 2 lithium, 1675 mAh/g (**Figure IV.6a**). En revanche, lors de la décharge, la batterie délivre une capacité de 2120 mAh/g. Nous pouvons remarquer que dans ce cas ci, la charge et la décharge s'effectuent sans problème.

L'explication de cette extra-capacité a pu être donnée par l'étude de la dérivée des courbes de cyclage. Comme on peut le voir sur la **Figure IV.6b**, quatre mécanismes redox ont lieu au cours du cyclage.

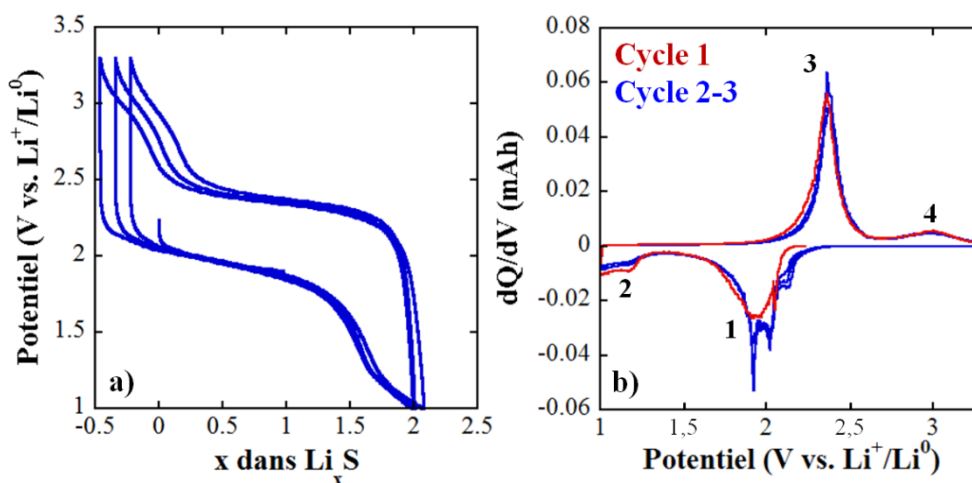


Figure IV.6. Courbe de cyclage galvanostatique d'une composite 25%S/50%Arg-Cl/25%Kb300, à un régime de C/20 et à température ambiante. (b) Courbe dérivée associée.

Lors de la première décharge, nous pouvons observer un premier mécanisme à 1,9 V (1), correspondant à la réduction du soufre dans l'électrode positive. Une deuxième réduction apparaît également à 1,2 V (2) mais nous n'avons pas été en mesure d'identifier clairement cette réaction. Nous pouvons cependant émettre l'hypothèse que celle-ci pourrait être induite par le KB300 puisque l'intensité du pic 2 diminue au cours du cyclage, ce qui pourrait traduire une insertion irréversible de lithium au sein du carbone.

Lors de la première charge, deux mécanismes d'oxydation apparaissent à 2,3 V (3) et 3 V (4). Le premier semble correspondre à la réduction du S_8 , traduisant une polarisation au sein de la batterie de 400 mV que nous pouvons observer sur la **Figure IV.6a**.

Le deuxième pic à 3 V quant à lui correspond au phénomène responsable de l'extra-capacité, observable sur la courbe de cyclage galvanostatique par un changement de pente au-delà de 2,6 V. Il semblerait que ce pic correspond à l'oxydation de Li_2S contenu dans notre électrolyte solide.

Nous avons tâché de valider cette hypothèse en assemblant une batterie $Li_2S/Arg-Cl/KB300$ mais celle-ci a montré une capacité extrêmement faible de l'ordre du $\mu Ah/g$ et ce même à des régimes très faibles. Il apparaît donc que la réduction du soufre a activé le Li_2S contenu dans notre électrolyte et a permis son oxydation. Cette hypothèse est appuyée par le fait que cette réactivité n'a jamais été observée sur nos batteries utilisant $LiCoO_2$ comme matière active.

La réduction de Li_2S est observable sur la courbe du deuxième cycle où le mécanisme de réduction comporte trois contributions alors qu'au cours du premier cycle il n'en comportait qu'une. Ces multiples contributions traduisent les réductions successives du soufre et/ou des polysulfures Li_2S_x contenu dans l'électrode positive et de celui contenu dans l'électrolyte, issu de l'oxydation de Li_2S .

Ces réactions de réductions/oxydations sont dommageables pour la stabilité de l'électrolyte et donc pour celle de la batterie. Ainsi, il sera nécessaire pour les prochaines études d'ajuster les bornes de cyclage de nos Batteries « Tout-Solide » Li-S, en tenant compte de la polarisation interne de la cellule, afin de ne pas dégrader l'électrolyte.

2.3.2.3. Utilisation de l'alliage lithium-indium comme contre-électrode

Nous avons complété notre étude sur ces Batteries « Tout-Solide » en utilisant l'alliage Li-In comme contre-électrode. Nous avons donc déposé à la surface de l'électrolyte

un feuillet de 10 mm de diamètre d'indium, puis un feuillet de 6 mm de diamètre de lithium. La cellule a ensuite été pressée à 125 MPa pendant 2 min et mise en relaxation pendant 12 heures, afin que l'alliage Li-In se forme à température ambiante, avant d'être testée à un régime de 1C, soit 1,3 mA/cm². La courbe de cyclage et la rétention de capacité de cette batterie sont présentées **Figure IV.7**.

Comme on pouvait l'espérer, l'utilisation de l'alliage indium-lithium permet d'obtenir des cycles de charge/décharge sans aucun problème de micros courts-circuits et ce même à haute densité de courant (**Figure IV.7a**). En revanche on peut constater une chute rapide de la capacité de 600 à 100 mAh/g en 35 cycles. Cette diminution peut s'expliquer par un vieillissement de l'électrode dans la boîte à gants ayant entraîné une détérioration de ses propriétés électrochimiques. Une deuxième explication serait que l'alliage Li-In n'est pas optimal pour permettre un cyclage performant, et une optimisation de sa préparation serait nécessaire.

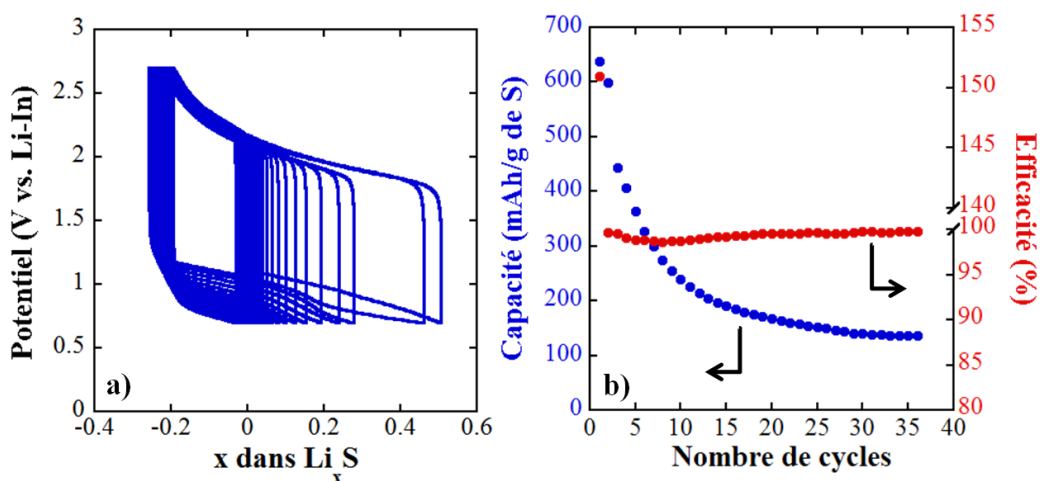


Figure IV.7. Courbe de cyclage galvanostatique d'une composite 25%S/50%Arg-Cl/25%KB300 vis-à-vis d'un alliage lithium-indium, à un régime de 1C et à température ambiante. (b) courbe de rétention de capacité associée

2.3.3. Bilan

Au cours de cette partie nous avons pu voir l'intégration possible de notre électrolyte dans le système Li-S. L'utilisation du lithium comme contre-électrode s'est avérée impossible du fait de l'instabilité de l'interface Li/Arg-Cl à haute densité de courant. En revanche, à de plus faibles densités de courant, la batterie délivre la capacité théorique de l'électrode et nous avons vu que les bornes de potentiel appliquées doivent être maîtrisées afin de ne pas entraîner une détérioration de l'électrolyte au cours du cyclage.

3. Synthèse Flash d'un électrolyte solide

L'électrolyte choisi pour cette étude de synthèse est un thio-LISICON s'inscrivant dans le système $\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ étudié pour la première fois en 2002 par Murayama *et al.* et amélioré par Hayashi *et al.* en 2003 [50, 52]. Ce système, qui présente pourtant une conductivité de $1,2 \times 10^{-3}$ S/cm, n'a pas été étudié depuis. Les rapports molaires choisis pour cet électrolyte correspondent à la préparation de la phase $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$, non rapportée dans la littérature, mais dont l'étude DFT effectuée par Ceder prédit une conductivité ionique de 21×10^{-3} S/cm [21]. Cette synthèse extrêmement rapide d'à peine 1h30 est effectuée à l'aide de l'action conjointe de deux techniques permettant des préparations rapides d'échantillons : le broyage mécanique et le frittage flash (SPS). Au cours de cette partie seront ainsi développés les paramètres de synthèse de cet électrolyte, sa caractérisation électrochimique et enfin son utilisation dans une Batterie « Tout-Solide ».

3.1. Caractérisation des précurseurs après broyage mécanique

3.1.1. Paramètres de broyage

Les précurseurs Li_2S , SiS_2 et P_2S_5 ont été broyés mécaniquement afin de permettre une homogénéité optimale en vue du traitement thermique par SPS. Les proportions stœchiométriques des précurseurs introduits dans les jarres de broyage correspondent à la stœchiométrie $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$ (noté LSPS). Trois voies de préparation ont été comparées :

- Broyage planétaire à l'aide de 15 billes de 10 mm de diamètre en zircone dans une jarre en zircone à 600 tours par minute pendant 20 heures (broyage 1 : LSPS 1)
- Broyage planétaire à l'aide de 95,42 g de billes de 4 mm de diamètre en zircone dans une jarre en zircone à 600 tours par minute pendant 20 heures (broyage 2 : LSPS 2)
- Broyage vibrationnel type SPEX à l'aide d'une bille en acier de 12 mm de diamètre pendant 45 min à une fréquence de 70 Hz (broyage 3 : LSPS 3).

3.1.2. Caractérisation structurale

Les diagrammes de diffraction des rayons X des poudres obtenues après chaque broyage sont présentés **Figure IV.8**. Ceux-ci sont sensiblement identiques et révèlent que les poudres présentent un caractère fortement amorphe avec des traces de Li_2S cristallisé. Dans le cas du broyage 3, les pics correspondant à Li_2S sont beaucoup plus intenses que pour les deux autres broyages, laissant supposer que ce broyage est beaucoup moins efficace.

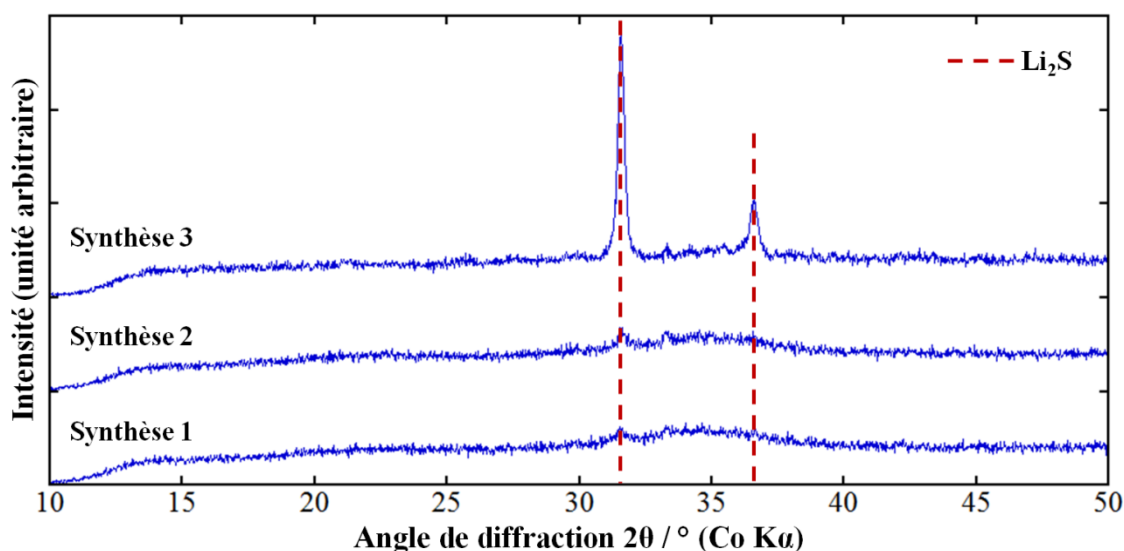


Figure IV.8. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda(\text{CoK}\alpha) = 1,7905 \text{ \AA}$) des précurseurs après les différents broyages mécaniques.

Les tracés DSC de ces composés sont présentés **Figure IV.9**. Le tracé correspondant au broyage 3 nous conforte dans l'idée que celui-ci est moins énergétique que les deux autres au vu de la série de pics à 240°C. En effet, dans le cas d'un broyage plus énergétique, cette série de pics disparaît au profit d'un seul pic de cristallisation à 220°C, avec une transition vitreuse peu marquée.

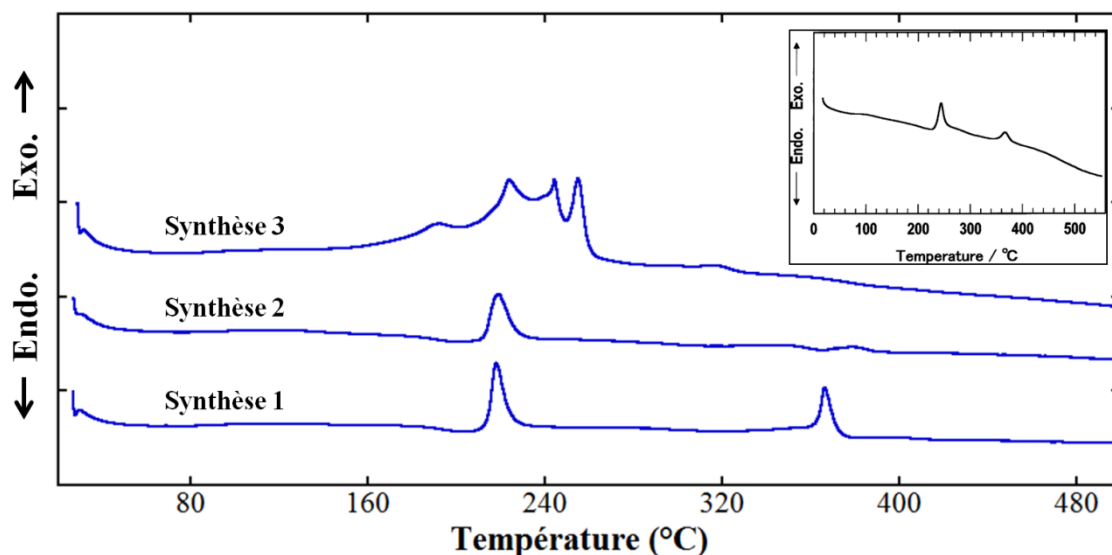
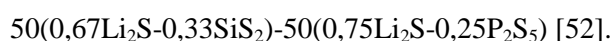


Figure IV.9. Tracés DSC des précurseurs après les différents broyages mécaniques.

Encart : tracé DSC obtenu après broyage planétaire par Hayashi pour le composé



Ce phénomène est encore accentué dans le cas du broyage 1, pour laquelle on peut clairement identifier une transition vitreuse à 210°C et l'apparition d'un deuxième pic de cristallisation à 380°C. On peut remarquer que dans le cas du broyage 1, nous retrouvons un tracé DSC similaire à celui obtenu par Hayashi pour le composé $50(0,67\text{Li}_2\text{S}-0,33\text{SiS}_2) - 50(0,75\text{Li}_2\text{S}-0,25\text{P}_2\text{S}_5)$ [52].

3.1.3. Conductivité ionique

L'analyse structurale des composés a montré que le broyage vibrationnel type SPEX aboutissait à l'obtention d'une poudre mal mélangée qui a très peu réagi. En revanche, le broyage planétaire a permis l'obtention de poudres présentant un caractère vitreux, illustrant une forte réactivité au cours du broyage. De ce fait, nous pouvons prévoir des valeurs de conductivité radicalement différentes pour ces deux broyages.

En effet, comme on peut le voir sur la **Figure IV.10**, le diagramme de Nyquist de la poudre issue de la synthèse 3 présente un matériau très isolant dont la résistance dépasse la gamme admise par notre appareil de mesure, soit une conductivité inférieure à 10^{-9} S/cm. En revanche les poudres obtenues après les broyages 1 et 2 présentent toutes les deux une conductivité ionique de $1,7 \times 10^{-4}$ S/cm. Nous retrouvons ici une conductivité légèrement supérieure à celle obtenue par Hayashi [52], à savoir $7,6 \times 10^{-5}$ S/cm, après broyage planétaire des précurseurs à 370 tours par minute dans une jarre en alumine avec 10 billes d'alumine de 10 mm de diamètre. Cette augmentation de conductivité illustre bien l'impact d'un broyage énergétique sur les propriétés électrochimiques des électrolytes.

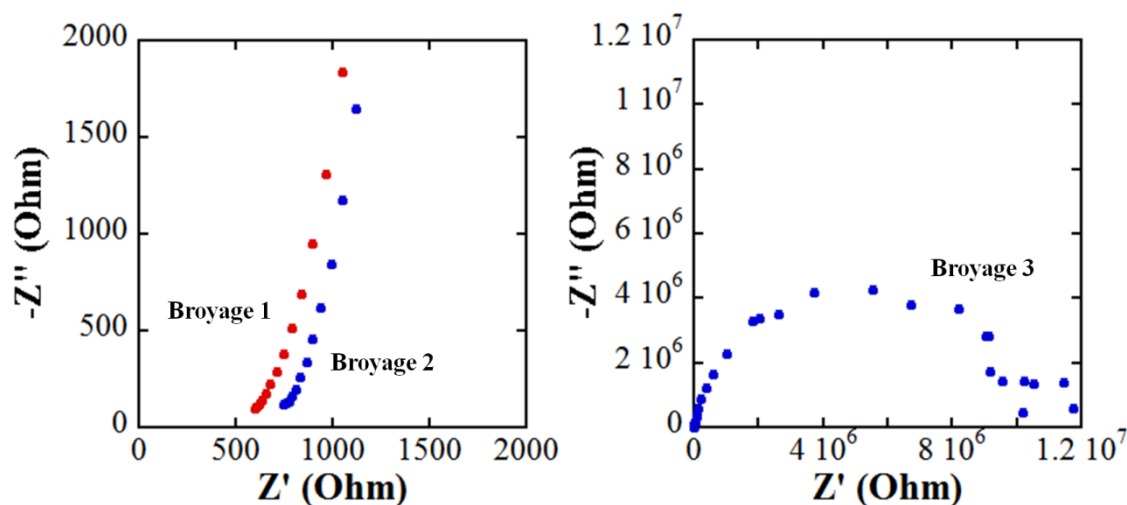


Figure IV.10. Diagrammes de Nyquist des précurseurs après les différents broyages mécaniques.

3.2. Caractérisation des électrolytes après traitement par frittage flash

Des tests préliminaires effectués sur les poudres obtenues après les broyages 1 et 2 ont montré que celles-ci réagissent très fortement et fondent au cours du traitement thermique. De ce fait, nous avons choisi d'effectuer nos tests sur la poudre obtenue par la synthèse 3 (noté LSPS 3), et nous verrons que malgré une conductivité initiale extrêmement faible, ce composé se révèle très intéressant après traitement au frittage flash.

3.2.1. Conductivité ionique

La poudre LSPS 3 a été traitée thermiquement par frittage flash. Afin d'obtenir au terme du traitement une pastille dense et suffisamment solide, 400 mg de poudre ont été introduits dans une matrice en carbone de 10 mm de diamètre. La poudre a ensuite été traitée sous atmosphère d'argon, sous une pression de 50 MPa, pendant 10 min à une température de 300, 350 ou 400°C, avec une rampe de 100°C/min. Nos tests ont montré qu'au-delà de 400°C, la poudre entre en fusion. La **Figure IV.11** présente les diagrammes de Nyquist des pastilles obtenues après chaque température de recuit.

Comme on peut voir, la conductivité ionique augmente très rapidement avec la température et un maximum de $2,66 \times 10^{-3}$ S/cm à température ambiante est obtenu après un traitement thermique à 400°C, avec une énergie d'activation associée de 0,22 eV. La conductivité mesurée ici est deux fois supérieure à celle rapportée par Hayashi pour le système $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-SiS}_2$ [52], mais presque vingt fois inférieure à celle prédite par l'étude DFT de Ceder [21] sur $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$.

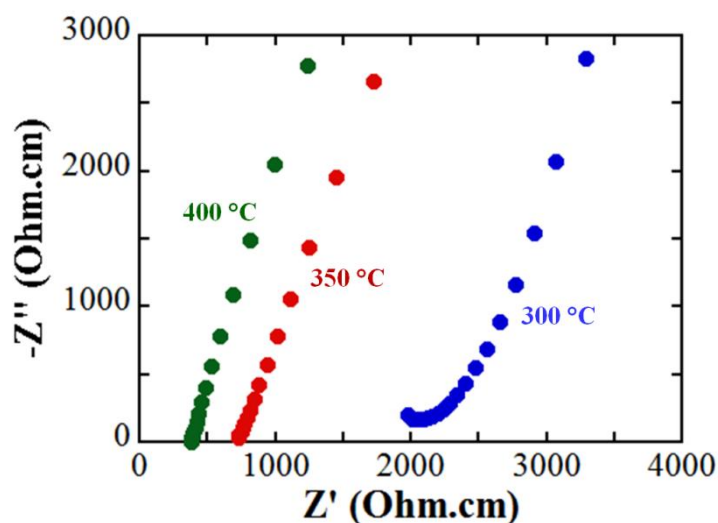


Figure IV.11. Diagrammes de Nyquist du LSPS 3 après traitement par frittage flash à 300, 350 et 400°C.

Il est important de souligner que ces mesures de conductivité ont été réalisées sur des pastilles densifiées par SPS et ne sont donc pas représentatives pour une application en Batterie « Tout-solide ». En effet, lors de l'assemblage en batterie, les poudres utilisées sont uniquement mises en forme par pressage à froid. Ainsi pour évaluer la conductivité de notre électrolyte lors de son intégration dans une batterie, nous avons broyé la pastille obtenue après traitement à 400°C et l'avons pastillé à nouveau à froid à 375 MPa. Cette nouvelle pastille montre une conductivité de 8×10^{-4} S/cm, soit trois fois moins que celle mesurée sur la pastille densifiée. Néanmoins, ces valeurs sont en accord avec celle rapportée par Kanno en 2002 pour la solution solide $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ [50].

3.2.2. Diffraction des rayons X

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'électrolyte obtenu après un traitement thermique à 400°C de la poudre LSPS3 (notée LSPS3-400) est présenté **Figure IV.12**. Un affinement Le Bail de ce diagramme a permis de décrire notre composé dans une maille cubique de groupe d'espace $P2_1/m$ avec des valeurs de paramètres de maille a , b et c égales à 13,137(8) Å, 23,556(2) Å et 18,726(9) Å respectivement. Ces paramètres sont caractéristiques de l'analogie thio-LISICON II mis en évidence par Kanno [23] dans la solution solide $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ et repris pour la phase au silicium [52].

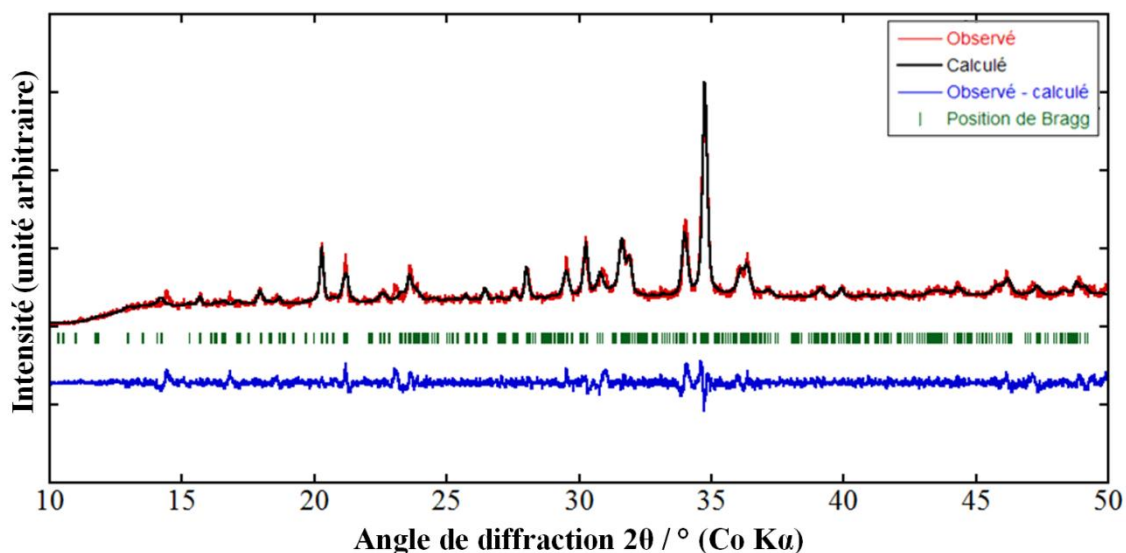


Figure IV.12. Diagramme de diffraction des rayons X ($\lambda(\text{CoK}\alpha) = 1,7905$ Å) de LSPS 3-400. Groupe d'espace : $P2_1/m$; $a = 13,137(8)$ Å, $b = 23,556(2)$ Å et $c = 18,726(9)$ Å.

Le but de cette étude étant la synthèse du $\text{Li}_{10}\text{SiP}_2\text{S}_{12}$, nous n'avons malheureusement pas pu affiner ce diagramme en utilisant les paramètres fournis par Kamaya sur le composé $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [17]. Une étude plus approfondie de ce système est actuellement effectuée par Ylias Tarouchi à l'ICMCB dans le cadre de sa thèse sur la compréhension des mécanismes de conductivité dans les verres et vitrocéramique conducteurs ioniques.

3.2.3. Stabilité vis-à-vis du lithium

Afin de pouvoir procéder à l'intégration de notre électrolyte dans une Batterie « tout-Solide », nous avons évalué sa stabilité vis-à-vis du lithium grâce à la polarisation d'une cellule symétrique Li/LSPS/Li à une densité de courant de $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La courbe de polarisation est présentée **Figure IV.13**.

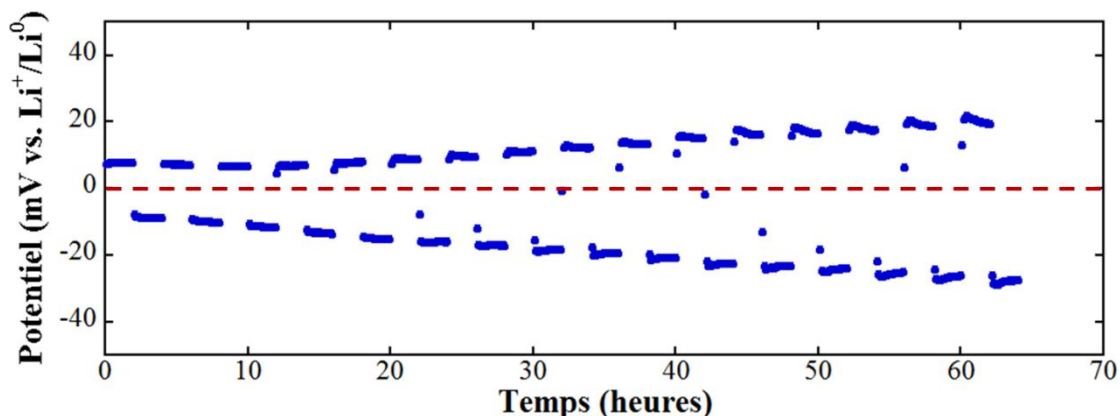


Figure IV.13. Courbe de polarisation d'une cellule symétrique Li/LSPS/Li à $32 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Comme on peut le voir, la polarisation de la cellule augmente au cours du temps, traduisant une augmentation de la résistance des interfaces et/ou de l'électrolyte lors du passage des ions lithium. Au terme de la mesure, un dépôt noir a pu être observé à la surface de notre électrolyte, mais celui-ci n'a pas pu être caractérisé.

Il apparaît que notre électrolyte n'est pas stable au contact du lithium, de ce fait nous allons devoir avoir recours à l'utilisation de l'indium comme contre électrode lors de nos tests en batterie.

3.3. Intégration dans une Batterie « Tout-Solide » LCO/LSPS 3.

La batterie présentée ici a été assemblée avec 10 mg d'une électrode composite 28,5%LCO/66,5LSPS 3-400/5%VGCF et 80 mg de LSPS3-400, mis en forme par pressage à froid à 375 MPa dans une matrice en résine de 10 mm de diamètre. Un feuillet d'indium a été utilisé comme contre-électrode et déposé à la surface de l'électrolyte. Un deuxième pressage à 125 MPa a été effectué afin d'améliorer le contact In/LSPS 3. La cellule a ensuite été testée à un régime de C/30 à température ambiante et la courbe de rétention de la capacité est présentée **Figure IV.14**.

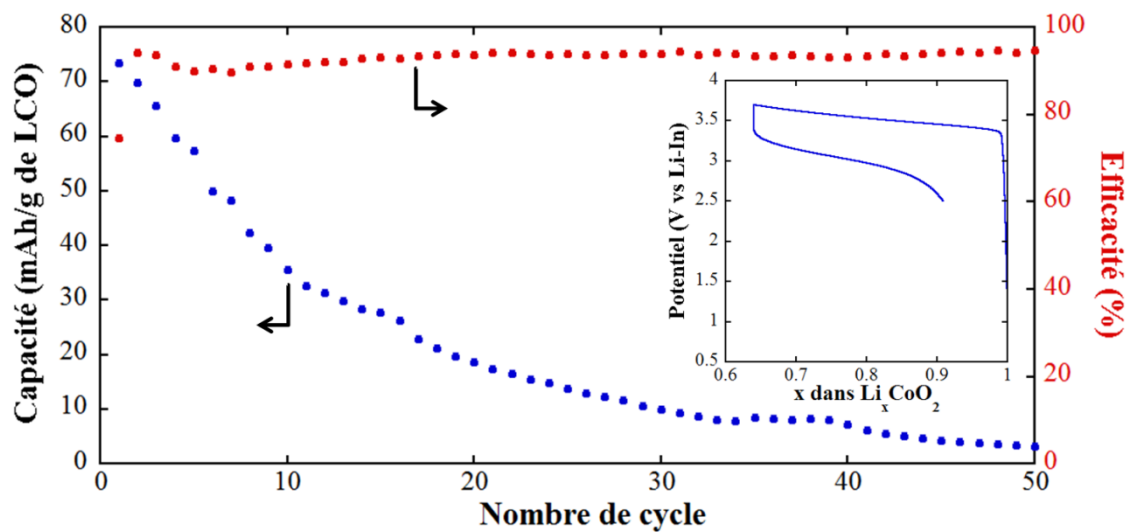


Figure IV.14. Courbe de rétention de capacité d'une composite

28,5%LCO/66,5%LSPS3-400/5%VGCF vis-à-vis de l'indium, à un régime de C/30, à température ambiante. Encart : courbe de cyclage galvanostatique du premier cycle.

Comme on peut le voir, la batterie délivre au premier cycle une capacité de 72 mAh/g de LCO, soit 60 % de la capacité théorique. Cette capacité chute rapidement jusqu'à être quasiment nulle après 50 cycles. L'efficacité coulombique de seulement 95 % indique une consommation du lithium lors de la décharge. Cette consommation est due à l'indium qui favorise la formation de l'alliage Li-In au détriment de la réinsertion des ions lithium dans l'électrode positive. De ce fait, l'utilisation et l'optimisation d'une électrode Li-In permettraient une amélioration de la durée de vie de cette batterie, comme nous l'avons vu dans le cas des batteries Li-S.

3.4. Bilan

Au cours de cette étude la faisabilité d'une synthèse extrêmement rapide d'un électrolyte présentant d'intéressantes propriétés électrochimiques a été démontrée.

En effet, nous avons pu voir que l'action conjointe du broyage vibrationnel (SPEX) et du frittage flash permet d'obtenir un électrolyte présentant une conductivité de 8×10^{-4} S/cm en seulement 1h30, ce qui en fait la synthèse la plus rapide de la littérature sur les électrolytes solides vitreux et vitrocéramiques à base de soufre.

Cet électrolyte a pu être intégré dans une Batterie « Tout-Solide » utilisant le couple LCO/In comme électrodes positive et négative respectivement. Cette batterie a délivré au premier cycle une capacité de 70 mAh/g de LCO, soit 60 % de la capacité théorique. La prochaine étape de cette étude serait l'assemblage d'une batterie de haute performance en une seule étape par frittage flash. Une étude préliminaire mettant en jeux LiFePO_4 comme matériau d'électrode a montré une très forte réactivité lors du traitement thermique entre LFP et LSPS 3 conduisant à la détérioration structurale de chacun des composants.

4. Etude du conducteur sodium-ion Na_3PS_4

Dans cette partie nous verrons la synthèse et les caractérisations d'un nouvel électrolyte vitrocéramique conducteur sodium développé par Hayashi en 2012, Na_3PS_4 [83]. Seront abordés les paramètres de synthèse de cet électrolyte ainsi que ces caractérisations physico- et électrochimiques. Nous terminerons par l'assemblage d'une Batterie « Tout-Solide » sodium ion symétrique utilisant le matériau d'électrode $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

4.1. Synthèse par broyage mécanique et caractérisations de Na_3PS_4

4.1.1. Synthèse et Caractérisation structurale

L'électrolyte Na_3PS_4 a été préparé par broyage mécanique des précurseurs Na_2S et P_2S_5 . Une masse d'1 g de mélange stœchiométrique de ces précurseurs a été introduite dans une jarre de broyage en zircone avec 15 billes de même nature de 10 mm de diamètre. La poudre a été broyée pendant 20 heures à une vitesse de 600 tours par minute. Le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre obtenue après broyage est présenté **Figure IV.15**.

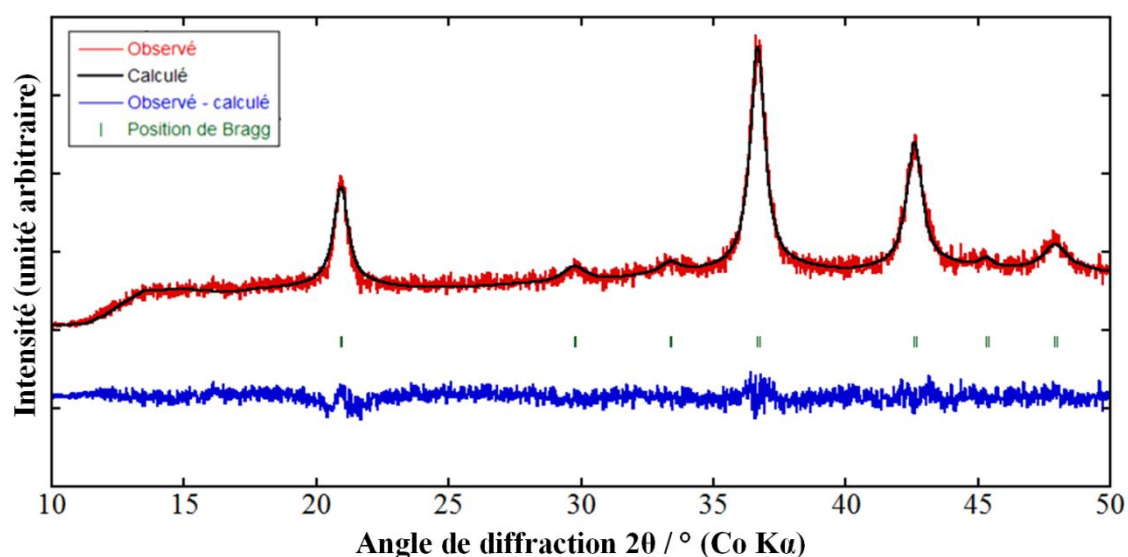


Figure IV.15. Diagramme de diffraction des rayons X de Na_3PS_4 synthétisé par broyage planétaire pendant 20 heures. Groupe d'espace : $P-421c$, $a = c = 6,9698(14) \text{ \AA}$.

Ce diffractogramme présente des pics larges, caractéristique de particules de petite taille. L'analyse de la taille des particules grâce à l'équation de Scherrer a montré que celles-ci sont de l'ordre de 10 nm. Un affinement Le Bail de ce diagramme a permis de décrire notre composé dans une maille tétragonale de groupe d'espace $P-42_1c$, caractéristique de Na_3PS_4

[84]. L'affinement nous montre une distorsion de la maille vers une symétrie cubique avec des valeurs de paramètres de mailles a et c égaux à 6,9698(14) Å. Néanmoins, la forme des pics ne nous permet pas d'être catégoriques sur la symétrie de la maille du fait que leur largeur serait susceptible de masquer un dédoublement lié à l'augmentation du paramètre c , comme nous le verrons dans la **Figure IV.19**. Le fort bruit de fond observé sur le diagramme de diffraction laisse supposer la présence d'une phase amorphe au sein de notre composé

Le tracé DSC de ce composé ne présente aucun signe de transition vitreuse ou de cristallisation hormis un pic de faible intensité à 430°C, comme illustré **Figure IV.16**. Ce résultat rappelle le tracé DSC obtenu pour les argyrodites après broyage planétaire (**Figure II.7 page 68**).

Il apparait ici que, à l'instar des argyrodites présentées dans le chapitre 2, le composé Na_3PS_4 se forme spontanément au cours du broyage et ce sans avoir recours à un traitement thermique comme suggéré par Hayashi (5h à 270°C sous argon) [83]. Les particules de Na_3PS_4 semblent également prises dans une matrice amorphe à l'image du composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ développé précédemment.

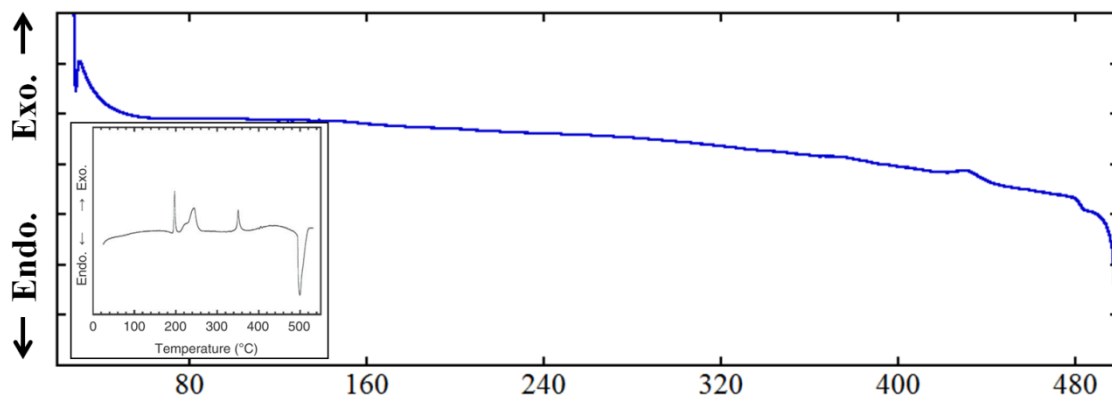


Figure IV.16. Tracé DSC du Na_3PS_4 obtenu après broyage mécanique de 20 heures à 600 tours par minute. Encart : tracé DSC du composé Na_3PS_4 obtenu après broyage planétaire par Hayashi [83].

4.1.2. Caractérisation des propriétés de conduction et de stabilité électrochimique

4.1.2.1. Conductivité ionique

Le diagramme de diffraction des rayons X ne nous permettant pas de déterminer la symétrie dans laquelle se trouve notre composé, nous avons évalué la conductivité ionique par spectroscopie d'impédance afin de pouvoir statuer. En effet, Hayashi a montré que la

transition de la structure tétragonale vers celle cubique entraîne une forte augmentation de la conductivité de 6×10^{-6} à 2×10^{-4} S/cm à température ambiante.

La mesure de la conductivité présentée **Figure IV.17**, a montré que notre composé obtenu après broyage planétaire présente une conductivité de $1,2 \times 10^{-4}$ S/cm à température ambiante, nous permettant de conclure que nous sommes bien dans une symétrie cubique.

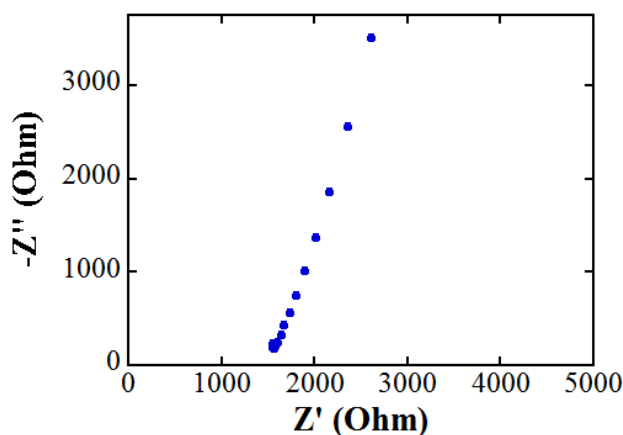


Figure IV.17. Diagramme de Nyquist de Na_3PS_4 obtenu par broyage planétaire pendant 20 heures.

4.1.2.2. Stabilité électrochimique

L'étude de la stabilité de notre électrolyte Na_3PS_4 dans une cellule $\text{Na}/\text{Na}_3\text{PS}_4/\text{acier}$ a montré une grande stabilité du composé jusqu'à 5 V comme illustré par la **Figure IV.18**. Néanmoins, comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, une étude plus poussée devra être effectuée, notamment en ayant recours à l'usage d'un additif conducteur, avant de pouvoir confirmer la stabilité de cet électrolyte.

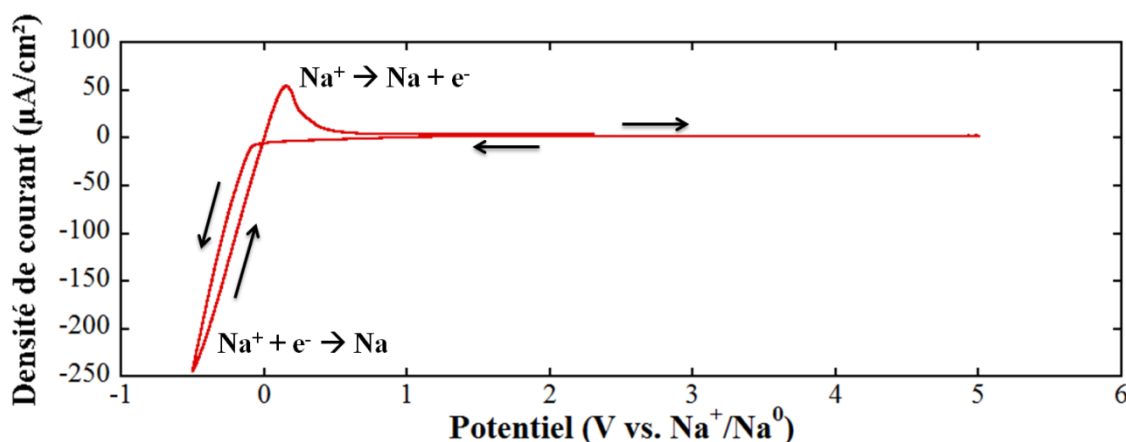


Figure IV.18. Stabilité électrochimique du Na_3PS_4 préparé par broyage planétaire, évaluée dans une cellule $\text{Na}/\text{Na}_3\text{PS}_4/\text{acier}$.

4.2. Impact d'un traitement thermique sur les propriétés de Na_3PS_4

Afin de reproduire les conditions de synthèse rapportées par Hayashi, nous avons traité thermiquement notre électrolyte à 270 et 430°C pendant 5 heures sous atmosphère d'argon.

La **Figure IV.19** présente le diagramme de diffraction des rayons X du composé après traitement à 430°C. Comme on peut voir, ce traitement entraîne un dédoublement des pics indiquant une transition vers une symétrie tétragonale, comme l'indique l'affinement de la valeur du paramètre de maille c à 7,0223(3) Å et celui du paramètre a à 6,9603(4) Å. Après traitement thermique, nous observons également la présence de pics non identifiés correspondant à des impuretés induites par les conditions de synthèse. Cette transition s'accompagne également d'une augmentation de la taille des particules à environ 50 nm. Ce dédoublement de pics est également observé après traitement thermique à 270°C, mais dans une moindre mesure.

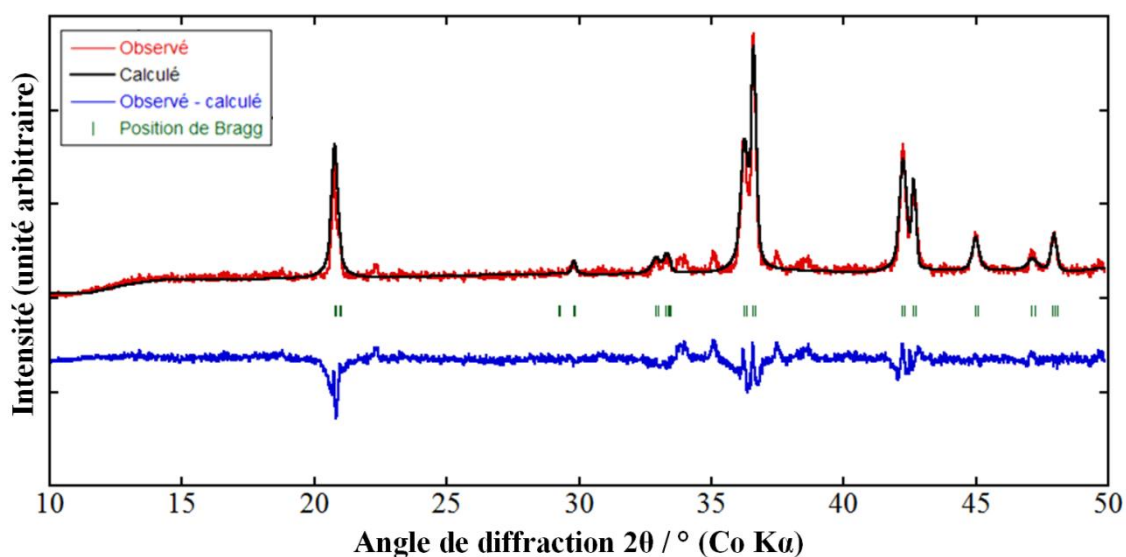


Figure IV.19. Diagramme de diffraction des rayons X du Na_3PS_4 synthétisé par broyage planétaire pendant 20 heures après un traitement thermique de 5 heures à 430°C. Groupe d'espace : P-421c, $a = 6,9603(4)$ Å et $c = 7,0223(3)$ Å.

Cette transition s'accompagne également, comme l'avait démontré Hayashi, d'une diminution de la conductivité du composé, comme illustré **Figure IV.20**. En effet, les poudres obtenues après traitement à 270 et 430°C présentent des conductivités ioniques de 5×10^{-5} S/cm et $2,8 \times 10^{-5}$ S/cm respectivement.

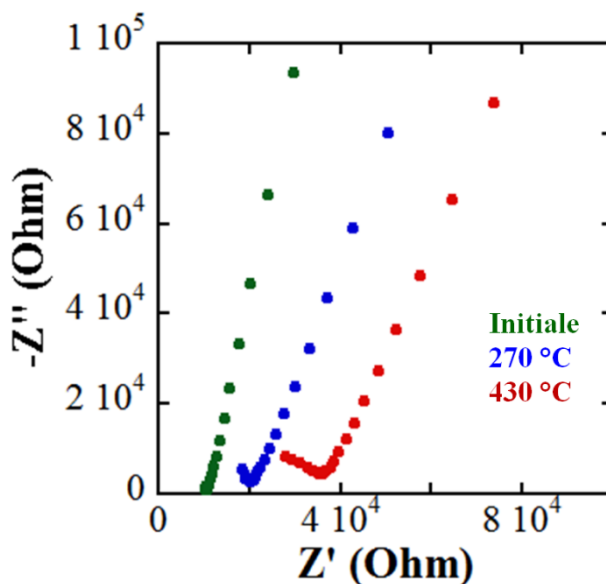
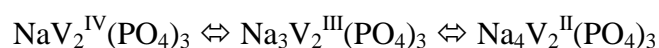


Figure IV.20. Diagrammes de Nyquist du Na_3PS_4 obtenu après broyage planétaire (en vert) suivi d'un traitement thermique à 270 (en bleu) et 430°C (en rouge) pendant 5 heures sous atmosphère d'argon.

4.3. Tests en Batterie « Tout-Solide »

4.3.1. Présentation du matériau d'électrode $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$

Le matériau d'électrode utilisé pour notre test en batterie est $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (noté NVP), un matériau pouvant être utilisé à la fois comme électrode négative et positive [177, 178]. Les mécanismes de réactivité de ce composé sont les suivants :



L'oxydation de V^{3+} en V^{4+} s'effectue à un potentiel de 3,4 V avec une capacité théorique de 117,6 mAh/g, et la réduction de V^{3+} en V^{2+} s'effectue à 1,6 V avec une capacité de 58,8 mAh/g. Les courbes de cyclage de ce composé en tant qu'électrode négative et positive sont présentées **Figure IV.21a**.

Le caractère amphotère de ce composé permet l'assemblage de batteries symétriques NVP/NVP délivrant un potentiel moyen de 1,8 V, soit une densité d'énergie théorique de 211,68 Wh/kg [179, 180]. La courbe de cyclage galvanostatique d'une telle cellule est présentée **Figure IV.21b**.

Ces courbes ont été fournies par Fabien Lalère, doctorant au laboratoire.

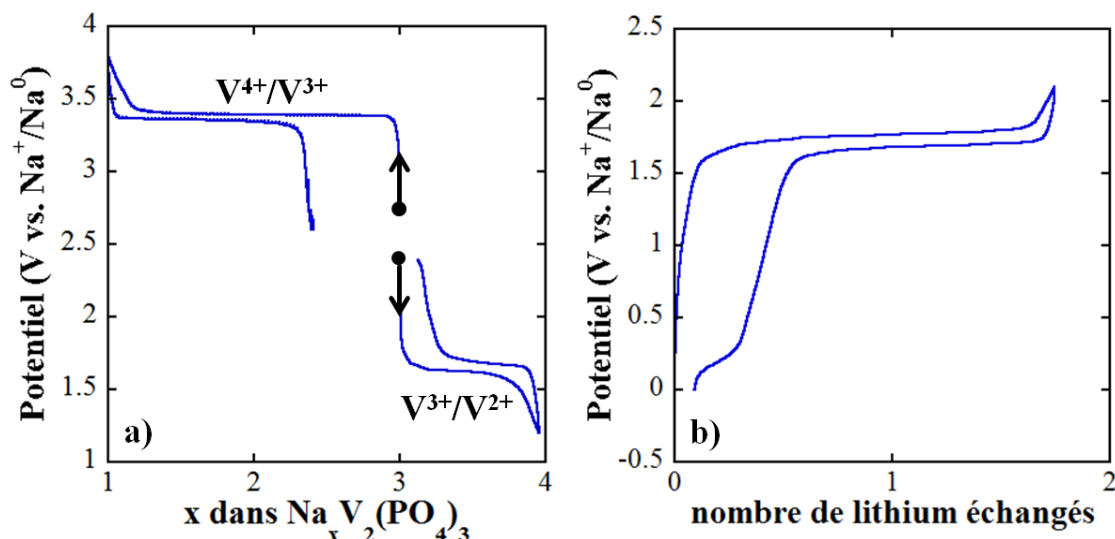


Figure IV.21. (a) Courbe de cyclage galvanostatique de NVP en tant que matériau d'électrode positif et négatif. (b) Courbe de cyclage galvanostatique d'une cellule symétrique NVP/NVP. Batteries cyclées à 25°C, à C/20, en Swagelock®, électrolyte : 1M NaClO₄ dans PC.

4.3.2. Cyclage galvanostatique

Afin de nous affranchir d'une quelconque réactivité de notre électrolyte avec le sodium lors de tests en batterie, nous avons choisi d'assembler une cellule symétrique composite NVP/Na₃PS₄/composite NVP. La composition utilisée pour chacune des électrodes est 27%NVP/63%Na₃PS₄/10%VGCF. La batterie a été assemblée en utilisant 10 mg de chaque électrode déposés de part et d'autre de 80 mg d'électrolyte Na₃PS₄, l'ensemble est mis en forme à 375 MPa sous une presse uniaxiale dans une matrice en résine de 10 mm de diamètre. La capacité théorique de notre cellule est donc de 58,8 mAh/g, soit un lithium échangé à un potentiel de 1,8 V. La **Figure IV.22** présente les résultats du cyclage de cette batterie.

Comme on peut le voir sur la **Figure IV.22a**, 0,9 lithium sont échangés lors de la charge, soit 90 % de la capacité théorique. Une forte polarisation de 500 mV environ ne permet néanmoins de récupérer que 35 mAh/g lors de la décharge, soit 60 % de la capacité théorique.

Comme illustré par la **Figure IV.22b**, la capacité chute rapidement jusqu'à 10 mAh/g, chute due à une augmentation de la polarisation de la cellule au cours du cyclage, et augmente à nouveau après 20 cycles. Malgré cette instabilité de la capacité en décharge, la batterie présente une efficacité coulombique de 98 %.

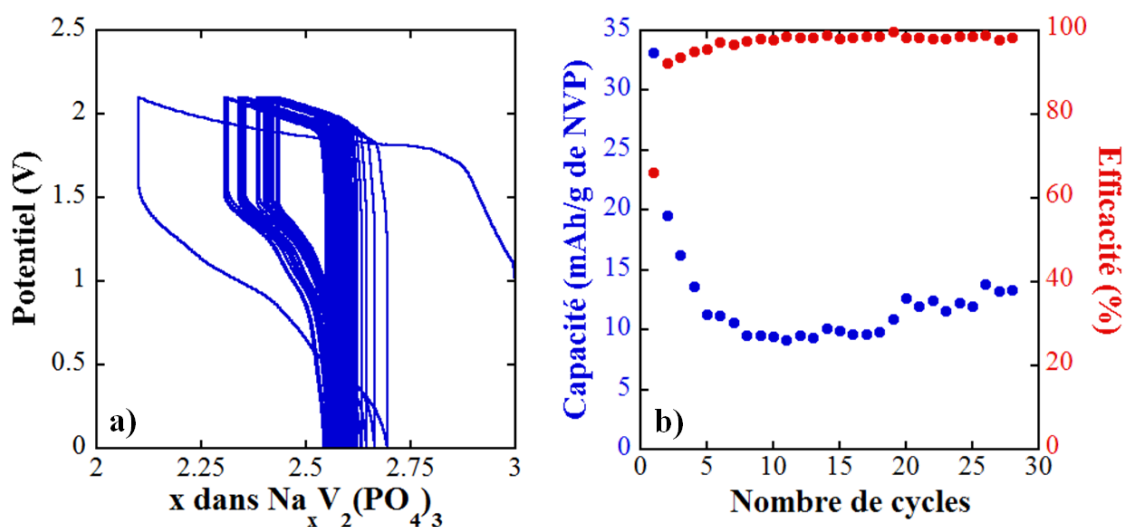


Figure IV.22. (a) Courbe de cyclage galvanostatique d'une cellule symétrique NVP/Na₃PS₄/NVP, à un régime de C/25, à température ambiante. La composition des 2 électrodes est 28,5% NVP/66,5% Na₃PS₄/10% VGCF. (b) Courbe de rétention de capacité associée.

4.4. Bilan

L'étude du composé Na₃PS₄ a montré que la mécanosynthèse, à l'instar des argyrodites, permet une synthèse facile, directe et reproductible d'électrolyte solide à base de soufre présentant des propriétés électrochimiques très intéressantes.

En effet, le composé Na₃PS₄ a pu préparé en une seule étape de mécanosynthèse de 20 heures et sans traitement thermique. Ce composé présente une conductivité ionique de $1,2 \times 10^{-4}$ S/cm et une stabilité électrochimique jusqu'à 5 V vis-à-vis du sodium. La mécanosynthèse permet la stabilisation de la phase cubique de ce composé, et la phase traitée thermiquement voit sa conductivité chuter drastiquement du fait d'une transition vers la symétrie tétragonale.

Une première Batterie « Tout-Solide » sodium symétrique a ainsi pu être assemblée en utilisant le matériau amphotère Na₃V₂(PO₄)₃. Cette batterie délivre une capacité de 15 mAh/g après 30 cycles, soit 26 % de la capacité théorique. Néanmoins, il ne s'agit là que d'un test préliminaire et une optimisation de la composition des électrodes sera nécessaire pour en améliorer les performances.

5. Conclusions

Au cours de ce chapitre nous avons pu aborder différentes thématiques.

Tout d'abord nous avons pu valider l'utilisation de notre électrolyte argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ préparé par broyage planétaire avec des matériaux d'électrode autres que LiCoO_2 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Les premiers tests réalisés avec LiMn_2O_4 et LiFePO_4 ont montré des résultats intéressants et une étude doit être poursuivie en vue d'augmenter les performances électrochimiques des Batteries « Tout-Solide ». En revanche, l'absence d'activité électrochimique pour LiCoPO_4 , matériau à très haute potentiel, semble confirmer le fait que les mesures de stabilité électrochimiques classiquement rapportées dans la littérature ne sont pas suffisantes pour traduire le comportement d'un électrolyte solide à base de soufre lors de son intégration dans une batterie.

Nous avons également pu valider l'utilisation d'une molécule organique comme matériau d'électrode, ce qui ouvre de nouvelles perspectives quant à l'utilisation de la technologie « Tout-Solide ». En effet, si cette technologie ne semble pas apte à permettre l'utilisation de matériaux à haut potentiel dans le cas des électrolytes à base de soufre, elle pourrait apporter une solution aux problèmes de dissolution des matériaux organiques dans les électrolytes liquides.

Le système Li-S a également été étudié et nous a permis de mettre en évidence l'instabilité de l'interface Li/Arg-Cl à haute densité de courant. A faible densité de courant nous avons pu observer une réactivité de l'électrolyte au cours du cyclage induisant une surcapacité. Cette réactivité, dépendante des bornes de potentiel appliquées, entraîne une détérioration de l'électrolyte et donc un vieillissement prématuré de la cellule. L'utilisation de l'alliage lithium-indium nous a permis de tester nos cellules à $1,3 \text{ mA/cm}^2$ sans aucun problème, mais l'optimisation de la préparation de cet alliage reste à effectuer.

En conclusion de cette étude et des résultats vus dans les chapitres précédents, l'électrolyte $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ apparaît comme un candidat sérieux au même titre que le système $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ou le thio-LISICON $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$.

Nous avons également vu dans ce chapitre une synthèse flash d'un électrolyte céramique à base de soufre grâce à l'action combinée du broyage planétaire et du frittage flash. En seulement 1h30, nous avons pu préparer un électrolyte de composition $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$ présentant une conductivité ionique de 8×10^{-4} S/cm à température ambiante. Il est apparu que cet électrolyte était instable vis-à-vis du lithium métallique mais son intégration dans une Batterie « Tout-solide » utilisant le couple LiCoO_2/In comme électrodes a montré des résultats encourageants.

En dernier lieu nous avons étudié un électrolyte conducteur sodium qui nous a permis d'assembler une des rares Batterie « Tout-Solide » sodium-ion de la littérature. L'électrolyte Na_3PS_4 a été synthétisé par broyage planétaire à l'instar des argyrodites présentées dans les chapitres 2 et 3. Ce composé présente à température ambiante une conductivité de $1,2 \times 10^{-4}$ S/cm, ce qui en fait un des meilleurs conducteurs sodium solides inorganiques. Ce matériau présente une bonne stabilité électrochimique jusqu'à 5 V, mais celle-ci devra être approfondie comme nous l'avons fait avec Arg-Cl. Son intégration dans une batterie symétrique utilisant le matériau $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ comme matériau d'électrode négative et positive, a montré des résultats intéressants et une optimisation de la composition des électrodes, à l'image de l'étude réalisée sur LiCoO_2 et $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, sera nécessaire. Au vu de la transition structurale s'effectuant dans ce matériau, une étude de la stabilité en température permettra d'envisager un cyclage en température de cette batterie.

Conclusion générale

L'objectif de ce travail de thèse a été de synthétiser de nouveaux matériaux inorganiques à base de soufre et d'évaluer leurs propriétés structurales, de conduction et de caractériser leur stabilité électrochimique en vue de leur utilisation comme électrolytes dans des Batteries « Tout-Solide » Li-ion et Na-ion.

La méthodologie mise en place au cours de ce projet a permis d'évaluer les paramètres clés nécessaires à l'assemblage d'une Batterie « Tout-Solide » de hautes performances, paramètres qui sont résumés dans le diagramme de Venn présenté **Figure 1**.

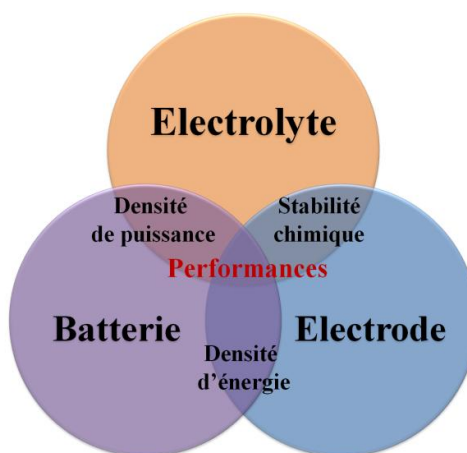


Figure 1. Diagramme de Venn des paramètres clés de l'assemblage d'une Batterie « Tout-Solide »

Notre étude a porté sur les composés appartenant à la famille des Argyrodites, de formule générale $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I), récemment rapportés comme conducteurs d'ions lithium. Cette étude a montré que $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ présente les propriétés les plus intéressantes, de part sa stabilité électrochimique couplée à une bonne conductivité ionique.

Au cours de ce travail de thèse nous avons rapporté pour la première fois la préparation de ces matériaux par mécanosynthèse sans aucun traitement thermique. L'analyse structurale *ex situ* de notre électrolyte au cours du broyage a montré que celui-ci s'organise en un verre de composition $x\text{Li}_2\text{S}-y\text{P}_2\text{S}_5-z\text{LiCl}$, qui cristallise progressivement dans une structure Argyrodite de formule $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Cl}_x$ (notée Arg-Cl). L'électrolyte utilisé pour les tests en batterie a été obtenu après seulement 10 heures de broyage et se compose de nanoparticules d'Argyrodite baignant dans une matrice amorphe de composition quasi-similaire. Il présente une conductivité de $1,3 \times 10^{-3}$ S/cm à température ambiante et une énergie d'activation de 0,2 eV.

La mécanosynthèse d'électrolyte par broyage de grande énergie a également pu être observée pour le composé Na_3PS_4 , qui présente des propriétés de conduction similaires au même matériau obtenu après traitement thermique. Cette voie de synthèse n'est cependant envisageable que dans le cas où le composé présente des températures de formation suffisamment faibles (*i.e.* 200°C pour $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et 250°C pour Na_3PS_4).

Ce biphasage entre phase cristallisée et phase amorphe constitue le principal atout de notre système au sein duquel la matrice amorphe, facilement déformable, garantit la cohésion mécanique des particules cristallisées assurant la conduction des ions lithium. Nos études menées sur des systèmes céramiques ont montré que **la déformabilité de l'électrolyte** constitue le premier paramètre clé d'un électrolyte solide, celle-ci permettant à la batterie de s'accommoder des expansions volumiques des matériaux d'électrodes lors des cycles de charge/décharge.

Le deuxième paramètre clé est **la stabilité électrochimique**. Nous avons pu voir lors de nos mesures que les protocoles d'évaluation de la stabilité rapportés dans la littérature ne sont pas suffisants. En effet, l'ajout d'un additif conducteur, permettant de mimer les conditions réelles d'utilisation de l'électrolyte en batterie, a montré que celui-ci se décomposait à partir de 5 V, alors qu'il apparaissait totalement stable jusqu'à 7 V dans les conditions classiques de mesure (cellule Li/électrolyte/acier). Ce fait semble expliquer pourquoi aucun matériau d'électrode à haut potentiel tel que LiCoPO_4 , n'a été rapporté dans la littérature des Batteries « Tout-Solide » alors que tous les électrolytes solides étudiés sont jugés stables dans sa gamme d'utilisation.

Le troisième et dernier paramètre clé d'un électrolyte solide est **la stabilité vis-à-vis du lithium**. Bien que le composé Arg-Cl présente une bonne stabilité au phénomène de dissolution et de déposition du lithium, il a été montré que des pertes de contacts à l'interface avec le lithium ont lieu lorsque qu'un courant trop important est appliqué, dû probablement à l'apparition de dendrites. Ce problème ne se pose que dans le cas d'une batterie lithium métallique et d'excellents résultats ont été obtenus à de très hauts régimes pour des batteries Li-ion $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Les propriétés intrinsèques de l'électrolyte étant connues, nous avons procédé à son intégration en Batterie « Tout-Solide » et avons préparé nos premières batteries Li-ion présentant des performances encourageantes. Afin d'améliorer ces performances, nous avons tâché d'optimiser la composition de nos électrodes au travers de l'étude de la réactivité de

notre électrolyte avec LiCoO_2 , et de son impact sur la tenue en cyclage et sur la densité d'énergie des cellules.

La formation de la couche isolante induite par la réactivité entre les électrolytes et LiCoO_2 a pu être mise en évidence par des mesures *in situ* de spectroscopie d'impédance. D'après nos résultats, il apparaît que cette couche croît au cours du cyclage et consomme la matière active, entraînant une diminution des performances électrochimiques. La résistance de cette couche est également directement liée à la teneur en matière active au sein de l'électrode et, dans notre cas, 50 % massique de LiCoO_2 constitue une valeur maximum au-delà de laquelle la tenue en cyclage n'est plus assurée. Bien entendu cette valeur est fortement dépendante de la morphologie de la poudre et de la préparation de l'électrode composite.

Cette valeur peut également être augmentée grâce à l'enrobage des particules de LiCoO_2 par une couche protectrice. Au cours de notre étude, l'enrobage par Li_2SiO_3 a permis de diminuer par un facteur trois la valeur de la résistance de la couche, grâce à ce qui semble être la formation d'une couche de composition chimique différente moins isolante. De ce fait, cet enrobage ne permet pas de limiter la consommation de matière active et le gain en puissance observé pendant le premier cycle se révèle négligeable au cours du cyclage. L'enrobage de la matière active reste cependant la piste la plus valable pour augmenter la teneur en matière active et donc la densité d'énergie des Batterie « Tout-Solide ». Pour cela, il sera nécessaire de trouver un matériau enrobant chimiquement inerte dans les conditions de cyclage, même si cela ne s'accompagne pas forcément d'un gain substantiel de puissance.

L'optimisation de la composition de nos électrodes et la compréhension de leurs mécanismes réactionnels nous ont permis d'apporter une première amélioration des performances de nos batteries. La deuxième amélioration a consisté à augmenter la température de cyclage des batteries. Le cyclage en température présentant deux avantages :

- Le premier avantage est celui de l'amélioration simultanée des propriétés de conduction de l'électrolyte et de la matière active. Le cyclage dans ces conditions a permis d'obtenir des performances en puissance bien supérieures, la batterie délivrant jusqu'à 100 mAh/g de LiCoO_2 à un régime de 10C, à 150°C.
- Le deuxième avantage concerne la masse d'électrode utilisable plus importante. En effet, augmenter la masse d'électrode, en vue d'accroître la densité d'énergie, s'accompagne d'une augmentation de l'épaisseur et donc de la résistance, entraînant une augmentation de la polarisation de la cellule. Ainsi, le cyclage à 100°C nous a permis de passer de 10 mg à 50 mg d'électrode permettant une augmentation significative des performances de notre batterie.

La **Figure 2** présente l'augmentation des performances de nos batteries en fonction des optimisations réalisées. Au cours de ce travail de thèse, et grâce à l'identification des différents verrous de la technologie « Tout-Solide », nous avons porté la densité d'énergie de nos batteries à 30,6 Wh/kg, performances tout à fait comparables à celles obtenues par les équipes japonaises d'Hayashi et de Kanno. Comme le présentent les calculs de l'**annexe 5**, le principal facteur faisant chuter les performances de nos batteries est le recours à $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ comme matériau d'électrode. Néanmoins, il a été présenté dans un très récent papier d'Ohtomo *et al.*, que le recours au graphite comme matériau d'électrode négative permet effectivement d'accéder à une grande densité d'énergie (44,5 Wh/kg) mais au détriment de la tenue en cyclage [181].

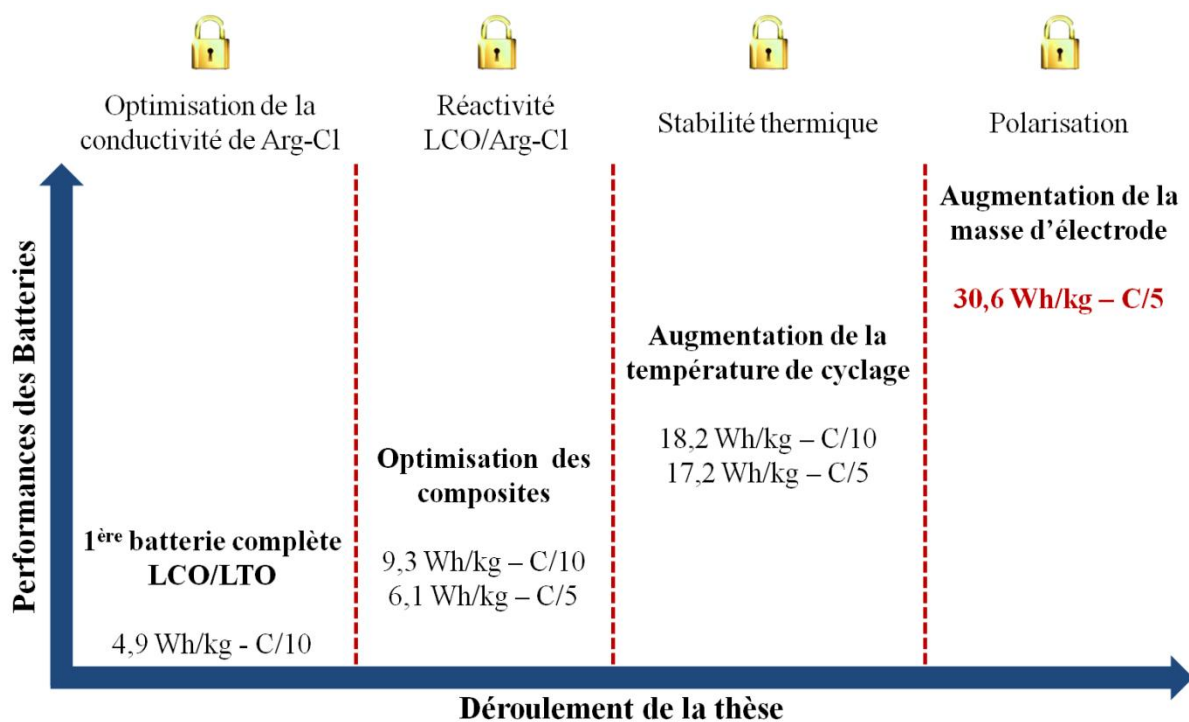


Figure 2. Synthèses des performances des différentes batteries réalisées au cours du projet de thèse et des verrous technologiques associés aux différentes étapes d'amélioration.

En conclusion, les Batteries « Tout-Solide » apparaissent comme une alternative pleine de promesses, mais les avantages de cette technologie, vantés dans la littérature, sont pour le moment largement éclipsés par de nombreux verrous technologiques limitant fortement les performances de ces batteries. A suivre...

ANNEXES

Annexe 1 :

La mécanosynthèse

1. Historique

L'origine de la mécanosynthèse remonte aux années 60 et à son utilisation par la société INCO (leader mondial de la production d'acier inoxydable) pour renforcer les superalliages à base de nickel. Cette technique a permis d'améliorer les propriétés mécaniques de ces alliages grâce à la dispersion de fines particules d'oxydes et par précipitation d'une phase intermétallique $Ni_3(Al, Ti)$. Ce procédé a été baptisé « Mechanical Alloying » lors de son annonce publique en 1970 [182]. Cette technique a ensuite été étendue à la préparation de nombreux autres matériaux tels que les alliages de cuivre, d'aluminium ou de magnésium, les supraconducteurs ou encore les céramiques.

Dans la littérature anglo-saxonne, le terme Mechanical Alloying se rapporte au fait de synthétiser un matériau au cours du broyage, et lorsque seule la texture et/ou structure du matériau évolue, on parle plutôt de Mechanical Grinding. Le terme français de Mécanosynthèse a été introduit par Le Caër.

2. Les différents types de broyeurs

Il existe 4 grands types de broyeurs utilisés en laboratoire et en industrie permettant de réaliser la mécanosynthèse : les broyeurs planétaires, vibrants, à boulets et à attrition. Les deux derniers sont principalement utilisés dans l'industrie pour permettre la préparation de plusieurs tonnes de matériaux. En laboratoire, sont généralement utilisés les broyeurs planétaires et vibrants dont nous allons voir le principe ici. Ces broyeurs, de taille plus modeste, permettent de préparer plusieurs centaines de grammes au maximum.

2.1. Les broyeurs planétaires

Dans le cas d'un broyeur planétaire, les jarres sont en rotation sur elle-même (à une vitesse i) et placées sur un plateau tournant également sur lui-même (à une vitesse j). Dans le cas des appareils commerciaux (*i.e.* la Pulverisette 7 de chez Fritsch que nous avons utilisée) les deux vitesses i et j sont liées. Gaffet a développé dans les années 90 un nouveau modèle de broyeur découplant ces deux vitesses dans le but de contrôler au mieux le broyage [183]. Ce modèle de broyeur est commercialisé par Fritsch sous la dénomination Pulverisette 4. La

Figure A. présente le mouvement des billes au sein de la jarre de broyage ainsi que le mécanisme de réactivité des poudres lors des chocs bille/bille et bille/paroi.

De nombreuses études ont été menées pour tenter de modéliser les chocs bille/bille et bille/paroi au cours du broyage, et ainsi pouvoir déterminer l'énergie développée par ces chocs qui sera transférée à la poudre. Les chocs sont définis par la vitesse des corps entrant en collision et par l'angle d'incidence. Les chocs tangentiels induisent des phénomènes de friction importants alors que les chocs frontaux génèrent des contraintes de compression équivalentes à un microforgeage.

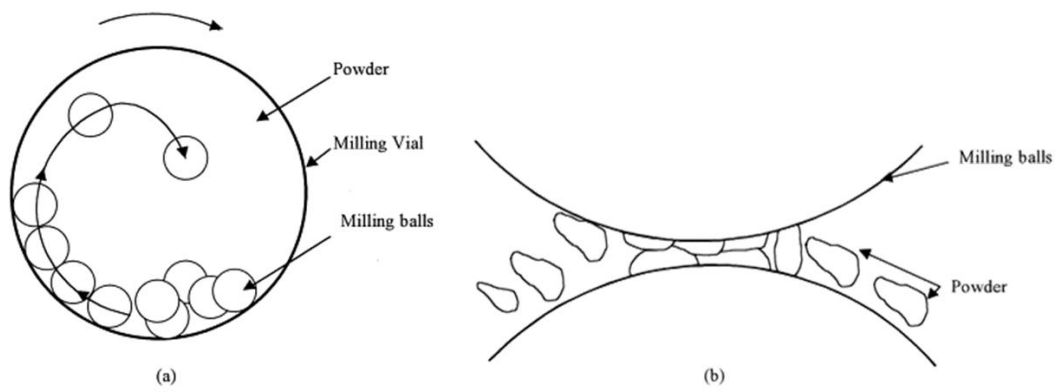


Figure A.1. (a) Principe de fonctionnement d'un broyeur planétaire.

(b) Représentation du mécanisme de réactivité de la poudre au cours du broyage

Au laboratoire, deux broyeurs planétaires sont disponibles, le PM100 développé par Retsch, offrant un poste de broyage, et la Pulverisette 7 développée par Fritsch, offrant deux postes de broyage. Tout deux permettant des vitesses de broyage allant jusqu'à 800 tours par minutes.

2.2. Les broyeurs vibrants

A l'inverse des broyeurs planétaires, ces broyeurs utilisent des jarres de plus petit volume (quelques dizaines de mL) et sont animés d'un mouvement de translation uni-, bi- ou triaxial dont la fréquence est de quelques dizaines de Hertz (*i.e.* au laboratoire les broyeurs possèdent une fréquence d'environ 70 Hz) (**Figure A.2**).

Les capacités de broyage pour ce type d'appareil sont assez limitées et seul un tiers du volume de la jarre doit être occupé par la poudre et les billes sous peine de voir le volume

libre être trop faible pour permettre aux billes d'acquérir une inertie suffisante pour un broyage efficace. Par ailleurs, ce type de broyeur engendre uniquement des chocs frontaux.

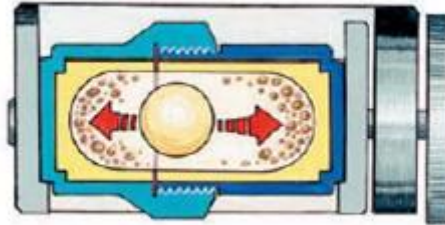


Figure A.2. Représentation schématique du mouvement des billes au sein d'une jarre de broyage type SPEX

Des études ont montré que dans un broyeur vibrant SPEX 8000 (celui utilisé au laboratoire), les billes peuvent atteindre des vitesses de plusieurs m/s et conduire à des pressions locales très importantes (*i.e.* 40 kbars avec des billes en acier de 6 mm de diamètre) [184]. D'autres études ont également mené à une meilleure compréhension de la cinématique des billes durant le broyage, grâce à l'utilisation d'une jarre transparente [185].

3. Les principaux paramètres de broyages

Au cours des broyages mécaniques, de nombreux paramètres vont influencer la cinétique de synthèse du matériau ainsi que ses propriétés structurales et donc physico-chimique. Certains de ces paramètres sont propre au type de broyeur que l'on utilise et d'autres sont applicables quel que soit celui-ci. Les points suivants reprennent, de façon non exhaustive, les principaux paramètres par ordre décroissant d'importance :

- Le temps de broyage.
- Le rapport entre la masse de billes et la masse de poudre. La taille et la nature des billes. Des billes plus lourdes et de matière plus dure (*i.e.* ; le carbure de tungstène) induisent des chocs plus énergétiques.
- La vitesse de rotation dans le cas des broyeurs planétaires ou à boulet. L'amplitude des vibrations dans le cas des broyeurs vibrants type SPEX.
- Le taux de remplissage de la jarre correspondant au rapport entre le volume des billes et de la poudre et le volume de la jarre. Ce rapport définit le libre parcourt des billes pendant le broyage.

Annexe 2 :

La Spectroscopie d'Impédance Electronique (SIE)

1. Principe

Un dipôle peut être caractérisé par son impédance complexe Z qui relie l'intensité d'un courant qui le traverse (I) et la différence de tension à ses bornes (ΔE) tel que $\Delta E = Z \times I$ (où E , Z et I sont des grandeurs complexes). L'impédance complexe peut être notée sous la forme :

$$Z = Z_{réel} + jZ_{imag.}$$

Où $Z_{réel}$ est la partie réelle et $Z_{imag.}$ la partie imaginaire (j étant un nombre complexe tel $j^2 = -1$). Rappelons que les valeurs $Z_{réel}$ et $Z_{imag.}$ dépendent de la fréquence f du signal imposé au dipôle.

La détermination de l'impédance d'un dipôle s'effectue en lui appliquant une perturbation sous la forme d'une variation sinusoïdale de différence de potentiel (d.d.p) électrique de fréquence ω , où ω est la pulsation rad/s, et d'analyser l'intensité résultante, c'est-à-dire la valeur efficace I_o et le déphasage φ par rapport à la tension imposée.

Signal imposé : $\Delta E = \Delta E_0 \times \cos(\omega t)$

Signal mesuré : $\Delta I = \Delta I_0 \times \cos(\omega t + \varphi)$

A une fréquence donnée, l'appareil relève alors les valeurs de ΔI_0 et de φ , et calcule ainsi $Z_{réel}$ et $Z_{imag.}$:

— — — — — équations (1)

I_o et φ étant dépendants de la fréquence ω , les mesures seront effectuées sur une large gamme de fréquence allant de 200 kHz à 1 mHz et à chaque fréquence $Z_{réel}(\omega)$ et $Z_{imag.}(\omega)$ pourront être calculés selon les équations 1. En traçant point par point la courbe $Z_{imag.} = f(Z_{réel})$, on obtiendra alors le diagramme de Nyquist.

2. Diagrammes de Nyquist des principaux circuits équivalents utilisés

2.1. Résistance

L'impédance d'une résistance est indépendante de la fréquence et sa valeur est telle que $Z_{réel} = R$ et $Z_{imag.} = 0$. Le diagramme de Nyquist sera ainsi représenté par un simple point sur l'axe des réels (**Figure A.3**).

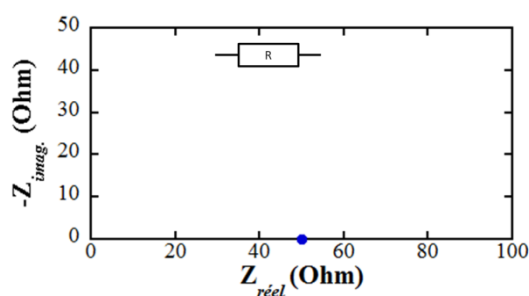


Figure A.3. Diagramme de Nyquist d'une résistance de 50 Ohm

2.2. Condensateur

L'impédance d'un condensateur est égale à $1 / jC\omega$. On en déduit donc que $Z_{réel} = 0$ et $Z_{imag.} = 1/C\omega$. Ainsi le diagramme de Nyquist de cet élément sera une droite verticale dans le plan complexe (**Figure A.4**).

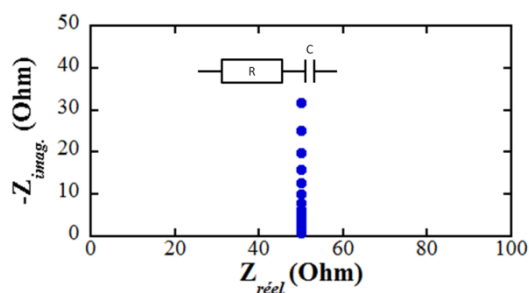


Figure A.4. Diagramme de Nyquist d'un condensateur de $1\mu\text{F}$ en série avec une résistance de 50 Ohm

2.3. Résistance et condensateur en parallèle

Pour rendre compte des phénomènes physico-chimiques aux interfaces, il est souvent nécessaire d'envisager des circuits R//C. Dans ce cas l'impédance Z est telle que :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{C}j\omega$$

On obtient alors :

$$Z_{réel}^2 + Z_{imag.}^2 - RZ_{réel} = 0$$

Dans la représentation de Nyquist, cette équation est celle d'un cercle de diamètre R passant par l'origine (**Figure A.5**).

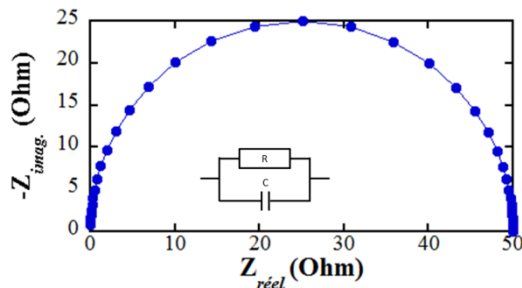


Figure A.5. Diagramme de Nyquist d'un circuit R//C composé d'un condensateur de 1µF et d'une résistance de 50 Ohm

Cependant, dans une batterie la rugosité des électrodes rend l'utilisation d'un circuit R//C impossible. Ainsi le condensateur est remplacé par « élément à phase constante » (noté CPE en anglais) qui consiste en l'impédance d'un pur condensateur élevée à une certaine puissance $n < 1$:

Plus n sera petit et plus la surface de l'électrode sera rugueuse. Le diagramme de Nyquist d'un circuit R//CPE donnera lieu à un arc de cercle décentré de l'axe des réels avec un angle de décentrage exprimable en fonction de n (**Figure A.6**).

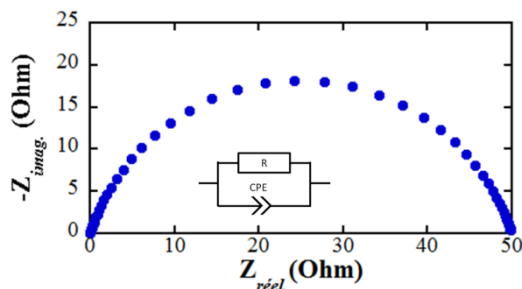


Figure A.6. Diagramme de Nyquist d'un circuit R//CPE composé d'un condensateur de 1µF avec $n=0,8$ et d'une résistance de 50 Ohm

2.4. Représentation idéale d'une interface électrolyte/électrolyte

Une interface électrolyte/électrode se caractérise par les différents processus d'une réaction électrochimique, comme le transfert électronique et le transfert de matière. Si on considère un modèle idéalisé d'une interface électrolyte/électrode où on tient compte de la migration des espèces ioniques au sein de l'électrolyte, de la réaction de transfert de charge à l'électrode et d'une diffusion semi-infinie des espèces dans le matériau d'électrode, sa représentation sous forme d'un diagramme de Nyquist est visible **Figure A.7**.

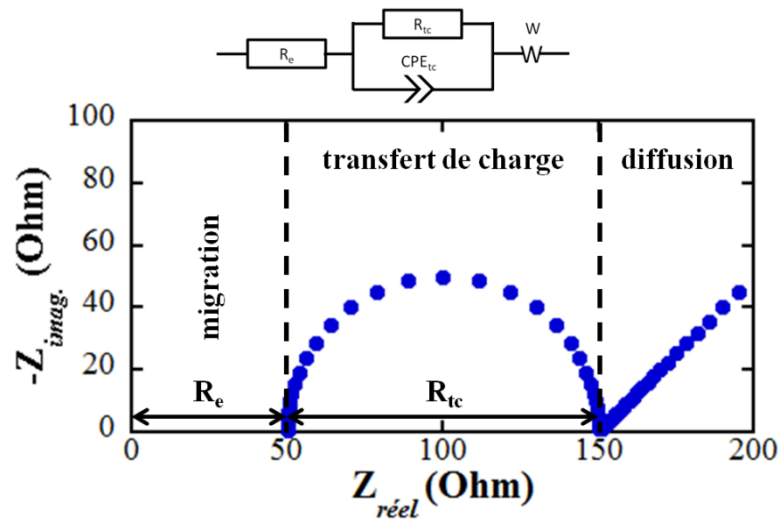


Figure A.7. Représentation idéalisée d'une interface électrolyte/électrode comportant une étape de transfert électronique et deux de transport de matière (migration et diffusion)

Annexe 3 : Techniques de caractérisation utilisées

1. Caractérisations physicochimiques

1.1. Diffraction sur poudre

Les diffractogrammes de rayons X sur poudre ont été obtenus à l'aide de deux Diffractomètres D8 Advance (Bruker) équipés respectivement d'une anticathode de cuivre et de cobalt ($\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}=1,54056 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1}=1,544439 \text{ \AA}$; $\lambda_{\text{CoK}\alpha 1}=1,78897 \text{ \AA}$ et $\lambda_{\text{CoK}\alpha 1}=1,79285 \text{ \AA}$) en géométrie θ - θ , opérant à 40 kV et 40 mA. Le diffractomètre au cuivre est équipé d'un détecteur LynxEye[®] et le diffractomètre au cobalt d'un détecteur Vantec[®]. Pour les mesures en température nous avons utilisé une chambre PAARTC450 permettant des mesures de -100 à +450°C, sous atmosphères contrôlées (vide, azote ou air).

Nos composés étant sensibles à l'air, nous avons utilisé une cellule hermétique développée au laboratoire par J-B Leriche (**Figure A.8**) ou un dôme industriel. Cette cellule est munie d'une fenêtre en béryllium absorbant peu les rayons X et peut être assemblée en boîte à gant sous atmosphère d'argon.

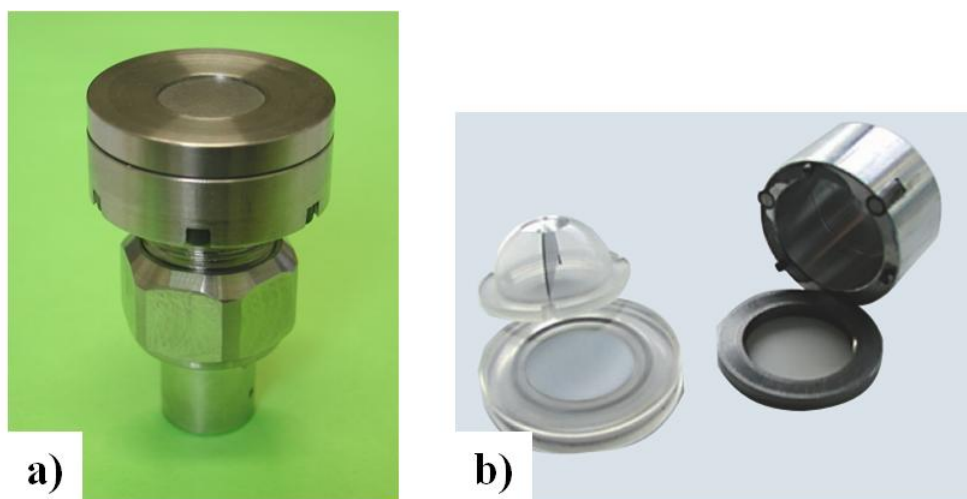


Figure A.8. (a) Cellule hermétique utilisée pour la diffraction des rayons X et (b) dôme de diffraction (diffractomètre D8)

1.2. Analyses thermique

Les mesures thermogravimétriques ATG couplées à la Spectrométrie de Masse ont été effectuées à l'aide d'un STA 449 Jupiter (Netzsh), sous un flux constant d'argon (50 ml/min)

et avec une rampe de 10 K/min. La dérive et la sensibilité isothermale sont de 0,6 µg/h et 0,1 µg respectivement. Les creusets en alumine utilisés pour l'analyse sont remplis avec 10-20 mg d'échantillon.

Le spectromètre de masse est un quadripole QMS 403 *Aëolos*[®] avec un capillaire en acier et un détecteur SEV (Channeltron). Le temps de comptage est de 20 ms par m/z avec un temps de repos de 1 seconde.

Les analyses enthalpiques différentielles DSC ont été effectuées sur un calorimètre différentiel DSC 204F1 (Netzsch) avec une rampe de 10 K/min sous un flux constant d'argon de 200 ml/min. Les creusets ont été remplis avec 10-15 mg d'échantillon en boîte à gant sous atmosphère d'argon. Un creuset vide a été utilisé comme référence.

1.3. Microscopie électronique et analyse élémentaire

Les caractéristiques morphologiques ont été obtenues grâce à un microscope électronique à balayage QUANTA 800FEG équipé d'un détecteur EDX SDD (Oxford 80 mm²) pour les analyses élémentaires par spectroscopie E.D.X. Pour la microscopie à balayage, les échantillons ont préalablement été déposés sur un autocollant carboné puis métallisés à l'aide d'or afin de compenser la faible conductivité électronique du matériau.

Les clichés de microscopie électronique en transmission haute résolution ont été pris grâce à un microscope Technai F20 S-Twin de chez FEI, équipé d'un détecteur E.D.X. Les clichés de diffraction électronique ont été réalisés par Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée (S.A.E.D.). Pour la microscopie en transmission, les échantillons ont préalablement été dispersés dans du méthanol et déposés sur une grille de cuivre enrobé de carbone.

1.4. Résonance Magnétique Nucléaire

Les mesures RMN ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Avance III, avec un aimant de 17,6T (¹H : 750 MHz, ⁷Li : 291,5 MHz, ³¹P : 303,7 MHz). La sonde utilisée est une sonde triple résonance. Les échantillons ont été placés dans des rotors en zircone de diamètre extérieur 1.3mm. Les rotors ont été mis en rotation à l'angle magique à une fréquence de 50 kHz. Le signal a été mesuré par un écho de hahn avec un champ de RF de 167kHz et un temps de recyclage de 35s et 40s pour les spectres lithium-7 et phosphore-31 respectivement. Les déplacements chimiques ont été référencés par rapport à une solution aqueuse de chlorure

de lithium 1M à 0ppm et une solution d'acide phosphorique concentré (85%) à 0ppm pour les spectres lithium-7 et phosphore-31 respectivement.

2. Caractérisations électrochimiques

2.1. Spectroscopie d'Impédance Electronique

Les mesures de Spectroscopie d'impédance ont été réalisées dans une cellule élaboré par J-B Leriche spécialement pour la thématique Batterie « Tout-Solide » (**Figure A.9**). Le matériau étudié a été pastillé à l'aide d'une presse uniaxiale *Specac 25,011* sous une pression de 275 MPa, introduit dans notre cellule et deux pastilles de carbone Papyex[®] ont été déposées sur chacune des faces.



Figure A.9. Photo de la cellule de conductivité et de cyclage galvanostatique utilisée.

Les mesures de conductivité ont été effectuées sous argon, grâce un multi-potentiostat « VMP » (Biologic S.A., Claix, France) à des fréquences comprises entre 10 mHz et 200 kHz avec une tension de perturbation de 10 mV.

Les conductivités des matériaux ont été obtenues en rapportant les résistances relevées sur les diagrammes de Nyquist aux dimensions de la pastille, d'après l'équation :

e : épaisseur de la pastille (cm)

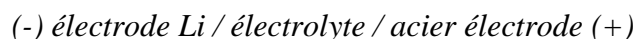
S : surface de la pastille (cm²)

R : résistance mesurée (Ohm)

σ : conductivité (S/cm)

2.2. Polarisation Hebb-Wagner par chronopotentiométrie

Cette technique consiste à créer une chaîne électrochimique dans laquelle le passage d'un courant continu dans un sens convenablement choisi permet de bloquer les échanges ioniques à l'une des électrodes. En considérant par exemple la chaîne :



Dans le cas de l'application d'une différence de potentiel, les ions Li^+ migrent depuis l'électrode d'acier vers l'électrode de lithium et les électrons migrent en sens opposé. L'interface Li/électrolyte laisse passer réversiblement les ions Li^+ . Maintenant, en appliquant une tension suffisamment faible devant la tension de décomposition, l'électrode ne permettant que le passage des électrons, un appauvrissement en porteurs Li^+ se crée au voisinage de cette électrode. Si la tension est appliquée de façon constante, l'intensité du courant traversant l'électrode va diminuer progressivement jusqu'à l'établissement d'un état stationnaire correspondant au courant électronique.

Ainsi la conductivité électronique de l'électrolyte peut être mesurée par application de la loi d'Ohm en considérant la valeur du courant électronique et la différence de potentiel appliquée.

Les mesures de polarisation ont été effectuées sous argon, grâce un multi-potentiostat « VMP » (Biologic S.A., Claix, France), avec des différences de potentiel de 3,5 et 5,5V.

2.3. Cyclage galvanostatique et voltammétrie cyclique

Une terminologie spécifique est adoptée dans le domaine des batteries. Comme celle-ci est largement utilisée dans ce mémoire, il convient de la définir.

- La notion de capacité est définie comme la quantité d'électricité Q théorique ou effective que le système peut fournir. Elle est en relation direct avec les quantités de matière active et a pour expression, en Ampères-heure :

F : constante de Faraday (96500 C/mol)

m : masse de matériau actif (g)

Δx : nombre de lithium théorique pouvant être échangés

M : masse molaire du composé (g/mol)

- L'énergie que peut fournir le système, E en Wh (ou en Wh/kg) est le produit de la capacité précédente par la tension moyenne de fonctionnement.

- La cyclabilité ou tenue en cyclage caractérise la durée de vie du système, c'est-à-dire le nombre de fois où il peut restituer la même capacité après chaque nouvelle recharge. Elle est exprimée en nombre de cycles, un cycle comportant une charge et une décharge.

Le principe du cyclage galvanostatique est d'imposer un courant I constant sur une batterie et de suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps. Les mesures de cyclage galvanostatique ont été effectuées sous argon, grâce un multi-potentiostat « VMP » (Biologic S.A., Claix, France). Pour ce type de mesures, le régime de charge/décharge est généralement exprimé en utilisant la nomenclature C/n qui signifie que l'intensité du courant imposé permet d'échanger entre les électrodes la totalité des lithiums.

La voltammétrie cyclique quant à elle consiste à évaluer les phénomènes rédox susceptible d'intervenir sur une gamme de potentiel. Ainsi une gamme de potentiel va être balayée à une vitesse fixée en mV/s et des pics de courants seront observés à chaque valeur de tension correspondant à une réaction électrochimique soit d'oxydation (pic d'intensité positive), soit de réduction (pic d'intensité négative). Ces tracés peuvent également être obtenus en dérivant les courbes de cyclage galvanostatique.

Annexe 4 :

Mise en forme par Spark Plasma Sintering

1. Contexte

Dans le domaine des sciences de la matière, de plus en plus de recherche sont menées sur les matériaux nanostructurés qui présentent, grâce à la petite taille de leur particules, des surfaces et interfaces extrêmement développées exerçant des influences multiples sur les propriétés mécaniques, optiques, magnétiques, chimiques...

Néanmoins lors de leur mise en forme, les traitements thermiques successifs entraînent une détérioration de ces propriétés en raison de la perte de l'état divisé. Beaucoup de techniques ont été développées pour palier à ce désagrément, tel que le frittage à haute pression ou le frittage assisté par phase liquide, qui a permis de préparer des céramiques denses, la réussite dépendant grandement de la technique utilisée. Or, un des facteurs limitant de la mise en forme de nanopoudres étant la durée du traitement, des équipes se sont tournées vers des techniques de mise en forme nécessitant des temps très courts tel que le Spark Plasma Sintering (SPS) ou frittage flash, permettant d'augmenter significativement la cinétique de frittage.

2. Principe

La grande différence du SPS avec les voies de mise forme conventionnelles, est que la source de chaleur n'est pas externe mais assuré par l'application d'un courant électrique (continu, continu pulsé ou alternatif) via des électrodes à travers l'enceinte de pressage conductrice.

Comme on peut le voir sur la **Figure A.10**, les précurseurs sont introduits dans une matrice, généralement en graphite mais peut être également en acier ou en carbure de tungstène, et deux pistons vont venir exercer une pression uniaxiale sur l'échantillon. En fonction de la matrice utilisée, la température de traitement peut aller de 500 à 2000°C et les pressions exercées peuvent atteindre plusieurs GPa. Le frittage est généralement effectué sous vide secondaire, mais il peut être l'être sous atmosphère neutre (argon, azote), réductrice (hydrogène) et même oxydante mais les matrices en graphite seraient à proscrire.

L'application du courant au travers de l'enceinte se fait par des séries de trains de pulses de courant continu entrecoupés de temps morts d'intensité et de tension variables, de manière à atteindre la température de frittage désirée. L'enceinte agit donc comme une source

de chaleur, ce qui permet d'obtenir des vitesses de chauffage élevées (jusqu'à 1000°C/min) et assure un bon transfert de la chaleur à l'échantillon.

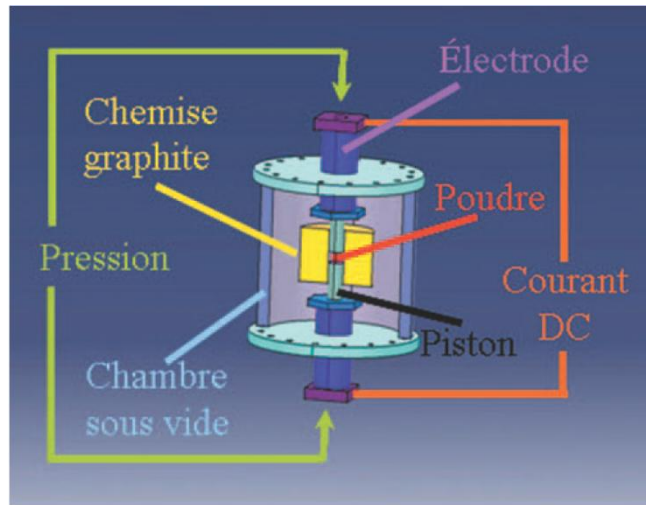


Figure A.10. Principe du Spark Plasma Sintering

L'industrialisation de ce procédé permet de produire des pièces d'objets frittés de forme complexe, et de diamètre de plus de 500 mm, de très grande compacité pour des températures plus faibles et surtout des temps de frittage résolument plus courts que lors de l'utilisation de méthodes conventionnelles.

3. Les principaux paramètres

Au cours du frittage, de nombreux paramètres vont influencer la cinétique de densification ainsi que ses propriétés structurales et donc physico-chimique du matériau. Les points suivants reprennent, de façon non exhaustive, les principaux paramètres :

- La rampe de montée en température qui influence la dynamique de mûrissement des grains.
- La température de frittage.
- La pression appliquée qui peut abaisser de plusieurs dizaines de degré la température de frittage.
- L'intensité et la série d'impulsion du courant.
- La conductivité électrique du composé pouvant entraîner des gradients de température et donc de densité.

Annexe 5 :

Etude calculatoire sur les Batteries « Tout-Solide »

Cette annexe propose ici une étude calculatoire visant à évaluer les paramètres à optimiser concernant les différents composants d'une Batterie « Tout-Solide » pour en améliorer la densité d'énergie.

L'étude se base sur nos propres électrodes. La batterie est composée au départ de 10 mg d'électrode composite 38%LCO/57%Arg-Cl/5%VGCF déposés sur 80 mg d'électrolyte comme présenté dans le chapitre 3. L

Les densités d'énergie volumétrique et massique ont été calculées selon les formules :



Le volume de la batterie a été évalué grâce aux densités des différents constituants en supposant une compacité de 80 %.

Les différentes étapes d'optimisation prennent en compte les paramètres suivant et sont regroupés sur la **Figure A.11**:

- **Choix de l'électrode négative :** Comme nous avons vu dans le manuscrit, le lithium constitue le meilleur choix d'électrode pour parvenir à des densités d'énergie optimales. Cependant nous avons vu que l'interface Li/Arg-Cl n'était pas forcément stable lorsque l'on augmente la densité de courant appliquée sur la batterie, le lithium ne peut pas être utilisé comme contre-électrode. Le deuxième choix, l'indium, bien que présentant des densités d'énergie intéressantes, ne peut pas être utilisé à cause de son prix prohibitif. Le choix que nous avons fait est celui de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ qui présente d'excellentes tenues en puissance mais ampute une grosse partie de l'énergie de la batterie à cause de son potentiel élevé.

→ **Densité d'énergie : 10,7 Wh/kg et 20,6 Wh/L.**

- **Optimisation de la composition de l'électrode positive :** Là encore nous avons vu qu'une trop grande proportion en matière active entraîne un vieillissement prématuré des électrodes. Nous avons donc choisi une composition raisonnable de 57%LCO/38%Arg-Cl/5VGCF.

→ **Densité d'énergie : 16,1 Wh/kg et 31,5 Wh/L.**

- **Optimisation de la masse de l'électrode positive :** L'augmentation de l'énergie d'une Batterie « Tout-Solide » passe obligatoirement par l'augmentation de la densité de matière active en mg/cm². Néanmoins cette augmentation de la masse d'électrode entraîne également une augmentation de l'épaisseur de l'électrode, ce qui va poser des problèmes de diffusion du lithium dans la totalité de l'électrode. Ainsi il faudra augmenter la température de cyclage à 100°C par exemple.

→ **Densité d'énergie : 44,4 Wh/kg et 90,2 Wh/L.**

- **Optimisation de la masse d'électrolyte :** L'électrolyte représentant déjà une grande partie de la masse des électrodes, il est nécessaire de diminuer la masse de l'électrolyte/séparateur afin d'augmenter l'énergie massique de la batterie. A l'échelle du laboratoire, il est difficile de mettre moins de 80 mg d'électrolyte sous peine de voir celui-ci se craqueler lors de l'assemblage. A l'échelle, de nombreuses techniques seront disponibles pour permettre le dépôt d'un film mince d'électrolyte.

→ **Densité d'énergie : 53,2 Wh/kg et 101,4 Wh/L.**

Au terme de l'optimisation de nos batteries, nous atteignons difficilement les performances des batteries au plomb et Ni-MH. Ces faibles performances peuvent être expliquées par l'utilisation d'une contre-électrode présentant un potentiel élevé, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. En effet, lorsque nous refaisons ces calculs avec une électrode négative à base de graphite, nous obtenons une densité massique de 106 Wh/kg et volumique de 196 Wh/L, ce qui placerait les Batteries « Tout-Solide » juste derrière les batteries Li-ion conventionnelles.

Ces calculs permettent de mettre en évidence le long chemin qu'il reste à parcourir par la technologie « Tout-Solide » avant de pouvoir rivaliser avec celle des batteries à électrolyte liquides organiques et plus encore avec la technologie redox-flow.

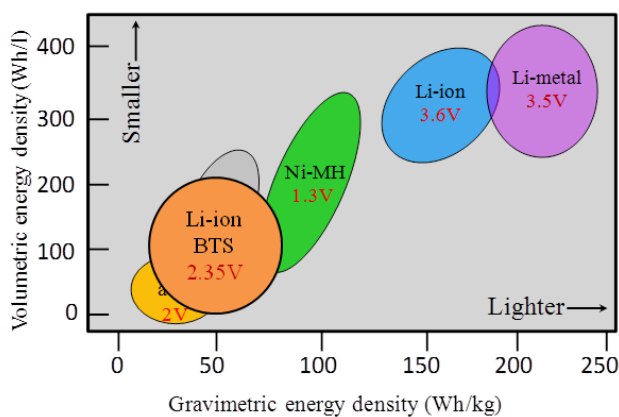
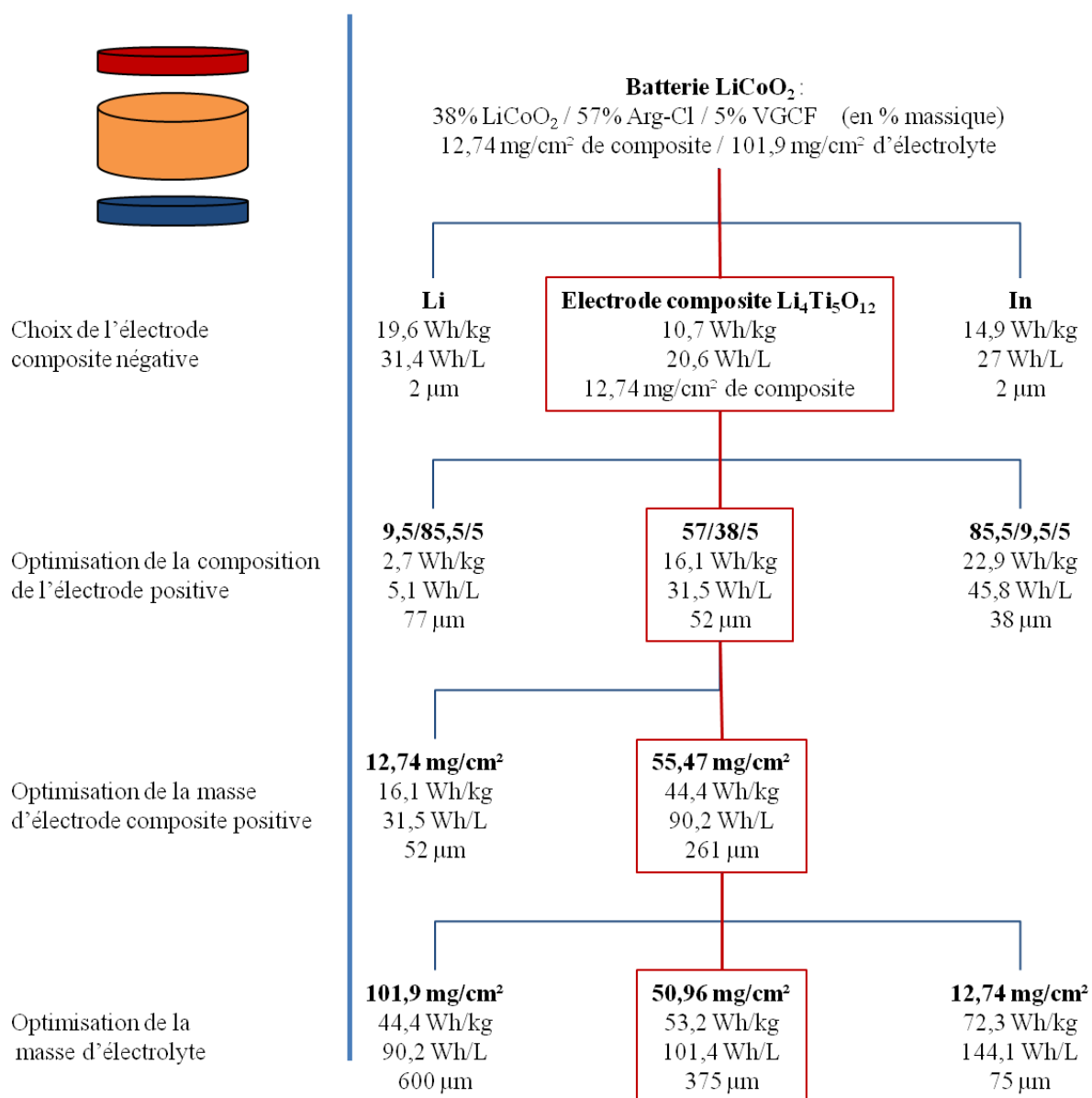


Figure A.11. Schéma des étapes d'optimisation et des densités d'énergie correspondantes

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

1. Haas, R., *et al.*, Energy Policy, 2008. **36**(11): p. 4012.
2. Tarascon, J. M. and Armand, M., Nature, 2001. **414**(6861): p. 359.
3. Mizushima, K., *et al.*, Materials Research Bulletin, 1980. **15**(6): p. 783.
4. Dollé, M., Thèse de doctorat, UPJV, Amiens, 2002.
5. Nagaura, T. and Towaza, K., Prog. Batteries and Solar Cells, 1990. **9**: p. 209.
6. Ceder, G., Collège de France, 26 Janvier 2011.
7. Bruce, P. G., *et al.*, Nat Mater, 2012. **11**(1): p. 19.
8. Tubandt, C. and Lorenz, E., Zeitschrift Fur Physikalische Chemie--Stoichiometrie Und Verwandtschaftslehre, 1914. **87**(5): p. 513.
9. Yao, Y. F. Y. and Kummer, J. T., Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry, 1967. **29**(9): p. 2453.
10. <http://www.avem.fr/?page=batterie&cat=technos&kind=zebra>.
11. Chiku, M., *et al.*, Electrochemistry, 2012. **80**(10): p. 740.
12. Hayashi, A. and Tatsumisago, M., International Battery Association (IBA) 2013 Meeting , Barcelona, Spain, 2013.
13. Xie, H., *et al.*, Journal of Power Sources, 2011. **196**(18): p. 7760.
14. Geiger, C. A., *et al.*, Inorganic Chemistry, 2011. **50**(3): p. 1089.
15. Aboulaich, A., *et al.*, Adv. Energy Mater., 2011. **1**: p. 179.
16. Ohta, S., *et al.*, Journal of Power Sources, 2012. **202**: p. 332.
17. Kamaya, N., *et al.*, Nature Materials, 2011. **10**(9): p. 682.
18. Kröger, F. A. and Vink, H. J., *Solid state physics*, in *Academic press*, F. Seitz and D. Turnbull, Editors. 1956: New York.
19. Déportes, C., *Electrochimie des solides*, P. U. d. Grenoble, Editor. 1994.
20. Strock, L. W., Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-Abteilung B-Chemie Der Elementarprozesse Aufbau Der Materie, 1935. **31**(1/2): p. 132.
21. Ong, S. P., *et al.*, Energy & Environmental Science, 2013. **6**(1): p. 148.
22. Maekawa, H., *et al.*, Journal of the American Chemical Society, 2009. **131**(3): p. 894.
23. Kanno, R. and Maruyama, M., Journal of The Electrochemical Society, 2001. **148**(7): p. A742.
24. Mercier, R., *et al.*, Solid State Ionics, 1981. **5**(OCT): p. 663.
25. Smith, G., Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1903. **34**: p. 467.
26. Boeke, H. E., Zeitschrift Fur Krystallographie Und Mineralogie, 1913. **53**(2): p. 149.
27. Thangadurai, V., *et al.*, Journal of the American Ceramic Society, 2003. **86**(3): p. 437.
28. Murugan, R., *et al.*, Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2007. **143**(1-3): p. 14.
29. Murugan, R., *et al.*, Ionics, 2007. **13**(4): p. 195.
30. Thangadurai, V., *et al.*, Ionics, 2005. **11**(1-2): p. 11.

31. Thangadurai, V. and Weppner, W., Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(2): p. 411.
32. Thangadurai, V. and Weppner, W., Journal of Solid State Chemistry, 2006. **179**(4): p. 974.
33. Cussen, E. J., Chemical Communications, 2006(4): p. 412.
34. Van Wullen, L., *et al.*, Physical Chemistry Chemical Physics, 2007. **9**(25): p. 3298.
35. Hagman, L. O. and Kierkegaard, P., Acta Chemica Scandinavica, 1968. **22**(6): p. 1822.
36. Goodenough, J. B., *et al.*, Materials Research Bulletin, 1976. **11**(2): p. 203.
37. Aono, H., *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 1989. **136**(2): p. 590.
38. Aono, H., *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(4): p. 1023.
39. Arbi, K., *et al.*, Journal of the European Ceramic Society, 2007. **27**(13-15): p. 4215.
40. Delmas, C., *et al.*, Solid State Ionics, 1988. **28**: p. 419.
41. Cretin, M. and Fabry, P., Journal of the European Ceramic Society, 1999. **19**(16): p. 2931.
42. Bruce, P. G. and West, A. R., Journal of Solid State Chemistry, 1984. **53**(3): p. 430.
43. Bruce, P. G. and West, A. R., Materials Research Bulletin, 1980. **15**(3): p. 379.
44. Alpen, U. V., *et al.*, Materials Research Bulletin, 1979. **14**(10): p. 1317.
45. Yakubovich, O. V. and Urusov, V. S., Crystallography Reports, 1997. **42**(2): p. 261.
46. Masquelier, C., *et al.*, Solid State Ionics, 1995. **79**: p. 98.
47. Masquelier, C., *et al.*, Journal of Power Sources, 1995. **54**(2): p. 448.
48. Robertson, A. D., *et al.*, Solid State Ionics, 1997. **104**(1-2): p. 1.
49. Murayama, M., *et al.*, Solid State Ionics, 2002. **154**: p. 789.
50. Murayama, M., *et al.*, Journal of Solid State Chemistry, 2002. **168**(1): p. 140.
51. Ahn, B. T. and Huggins, R. A., Materials Research Bulletin, 1989. **24**(7): p. 889.
52. Hayashi, A., *et al.*, Electrochemical and Solid State Letters, 2003. **6**(3): p. A47.
53. Mo, Y. F., *et al.*, Chemistry of Materials, 2012. **24**(1): p. 15.
54. Masquelier, C., Nat Mater, 2011. **10**(9): p. 649.
55. [Http://Techon.Nikkeibp.Co.Jp/English/News_En/20120926/241911/](http://Techon.Nikkeibp.Co.Jp/English/News_En/20120926/241911/).
56. Rogez, J., *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **262**(1-3): p. 177.

57. Ujiie, S., *et al.*, Journal of Solid State Electrochemistry, 2013. **17**(3): p. 675.
58. Wada, H., *et al.*, Materials Research Bulletin, 1983. **18**(2): p. 189.
59. Menetrier, M., *et al.*, Solid State Ionics, 1984. **14**(3): p. 257.
60. Ribes, M., *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids, 1980. **38-9**(MAY-): p. 271.
61. Pradel, A. and Ribes, M., Solid State Ionics, 1986. **18-19**, Part **1**(0): p. 351.
62. Kennedy, J. H. and Zhang, Z., Journal of The Electrochemical Society, 1988. **135**(8): p. C396.
63. Kennedy, J. H. and Yang, Y., Journal of Solid State Chemistry, 1987. **69**(2): p. 252.
64. Zhang, Z. M. and Kennedy, J. H., Solid State Ionics, 1990. **38**(3-4): p. 217.
65. Kondo, S., *et al.*, Solid State Ionics, 1992. **53-56**, Part **2**(0): p. 1183.
66. Aotani, N., *et al.*, Solid State Ionics, 1994. **68**(1-2): p. 35.
67. Takada, K., *et al.*, Solid State Ionics, 1996. **86-8**: p. 877.
68. Hirai, K., *et al.*, Solid State Ionics, 1995. **78**(3-4): p. 269.
69. Tatsumisago, M., *et al.*, Physics and Chemistry of Glasses, 1997. **38**(2): p. 63.
70. Hayashi, A., *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 1999. **146**(9): p. 3472.
71. Morimoto, H., *et al.*, Journal of the American Ceramic Society, 1999. **82**(5): p. 1352.
72. Morimoto, H., *et al.*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2000. **108**(2): p. 128.
73. Tatsumisago, M., *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2000. **274**(1-3): p. 30.
74. Hayashi, A., *et al.*, Journal of the American Ceramic Society, 2001. **84**(2): p. 477.
75. Hayashi, A., *et al.*, Electrochemistry Communications, 2003. **5**(2): p. 111.
76. Mizuno, F., *et al.*, Solid State Ionics, 2006. **177**(26-32): p. 2721.
77. Yamane, H., *et al.*, Solid State Ionics, 2007. **178**(15-18): p. 1163.
78. Minami, K., *et al.*, Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): p. 651.
79. Minami, K., *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(2-9): p. 370.
80. Hayashi, A., *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2009. **355**(37-42): p. 1919.
81. Minami, K., *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2010. **356**(44-49): p. 2666.
82. Yao, W. L., *et al.*, Journal of Non-Crystalline Solids, 2008. **354**(18): p. 2045.
83. Hayashi, A., *et al.*, Nature Communications, 2012. **3**.

84. Jansen, M. and Henseler, U., *Journal of Solid State Chemistry*, 1992. **99**(1): p. 110.
85. Weisbach, A., *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie*, 1886. **2**: p. 67.
86. Kuhs, W. F., *et al.*, *Materials Research Bulletin*, 1979. **14**(2): p. 241.
87. Deiseroth, H. J., *et al.*, *Angewandte Chemie-International Edition*, 2008. **47**(4): p. 755.
88. Rao, R. P., *et al.*, *Solid State Ionics*, (0).
89. Rao, R. P. and Adams, S., *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2011. **208**(8): p. 1804.
90. Miyazaki, R., *et al.*, *Solid State Ionics*, 2011. **192**(1): p. 143.
91. Ley, M. B., *et al.*, *Journal of Physical Chemistry C*, 2012. **116**(40): p. 21267.
92. Matsuo, M., *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2010. **22**(9): p. 2702.
93. Bates, J. B., *et al.*, *Solid State Ionics*, 1992. **53**: p. 647.
94. Yu, X. H., *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, 1997. **144**(2): p. 524.
95. Kanehori, K., *et al.*, *Solid State Ionics*, 1983. **9-10**(DEC): p. 1445.
96. Bates, J. B., *et al.*, *Solid State Ionics*, 2000. **135**(1-4): p. 33.
97. Akridge, J. R. and Vourlis, H., *Solid State Ionics*, 1986. **18-9**: p. 1082.
98. Akridge, J. R. and Vourlis, H., *Solid State Ionics*, 1988. **28**: p. 841.
99. Meunier, G., *et al.*, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 1989. **3**(1-2): p. 19.
100. Creus, R., *et al.*, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 1989. **3**(1-2): p. 109.
101. Bates, J. B., *et al.*, *Ieee Aerospace and Electronic Systems Magazine*, 1995. **10**(4): p. 30.
102. Wang, B., *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, 1996. **143**(10): p. 3203.
103. Neudecker, B. J., *et al.*, *Journal of Power Sources*, 1999. **81**: p. 27.
104. Baba, M., *et al.*, *Electrochemical and Solid State Letters*, 1999. **2**(7): p. 320.
105. Neudecker, B. J., *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, 2000. **147**(2): p. 517.
106. Phan, V. P., *et al.*, *Advanced Functional Materials*, 2012. **22**(12): p. 2580.
107. Dudney, N. J., *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 2005. **116**(3): p. 245.
108. Knutz, B. and Skaarup, S., *Solid State Ionics*, 1983. **9-10**(DEC): p. 371.
109. Minami, T., *et al.*, *Solid State Ionics*, 2000. **136-137**(0): p. 1015.
110. Komiya, R., *et al.*, *Solid State Ionics*, 2001. **140**(1-2): p. 83.
111. Mizuno, F., *et al.*, *Journal of The Electrochemical Society*, 2005. **152**(8): p. A1499.
112. Mizuno, F., *et al.*, *Chemistry Letters*, 2002(12): p. 1244.

113. Kitaura, H., *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(4): p. A407.
114. Mizuno, F., *et al.*, Journal of Power Sources, 2003. **124**(1): p. 170.
115. Kitaura, H., *et al.*, Electrochimica Acta, 2010. **55**(28): p. 8821.
116. Mizuno, F., *et al.*, Journal of Power Sources, 2005. **146**(1–2): p. 711.
117. Nagao, M., *et al.*, Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): p. 672.
118. Hayashi, A., *et al.*, Journal of Power Sources, 2005. **146**(1–2): p. 496.
119. Kitaura, H., *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(7): p. A725.
120. Nishio, Y., *et al.*, Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): p. 629.
121. Hayashi, A., *et al.*, Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): p. 669.
122. Nagao, M., *et al.*, Journal of Power Sources, 2011. **196**(16): p. 6902.
123. Aso, K., *et al.*, Journal of the Ceramic Society of Japan, 2010. **118**(1379): p. 620.
124. Ohzuku, T., *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 1995. **142**(5): p. 1431.
125. Nagao, M., *et al.*, Electrochemistry Communications, 2012. **22**: p. 177.
126. Ohta, N., *et al.*, Advanced Materials, 2006. **18**(17): p. 2226.
127. Ohta, N., *et al.*, Electrochemistry Communications, 2007. **9**(7): p. 1486.
128. Kitaura, H., *et al.*, Solid State Ionics, 2011. **192**(1): p. 304.
129. Sakuda, A., *et al.*, Electrochemical and Solid State Letters, 2008. **11**(1): p. A1.
130. Sakuda, A., *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2009. **156**(1): p. A27.
131. Sakuda, A., *et al.*, Chemistry of Materials, 2010. **22**(3): p. 949.
132. Sakuda, A., *et al.*, Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): p. 527.
133. Sakuda, A., *et al.*, Electrochemical and Solid State Letters, 2010. **13**(6): p. A73.
134. Kitaura, H., *et al.*, Journal of Materials Chemistry, 2011. **21**(1): p. 118.
135. Delaizir, G., *et al.*, Advanced Functional Materials, 2012. **22**(10): p. 2140.
136. Jin, Y. and McGinn, P. J., Journal of Power Sources, (0).
137. Takahashi, K., *et al.*, Journal of Power Sources, 2013. **226**(0): p. 61.
138. Stadler, F. and Fietzek, C., ECS Trans., 2010. **25**(36): p. 177.
139. Machida, N. and Shigematsu, T., Chemistry Letters, 2004. **33**(4): p. 376.
140. Hayashi, A., *et al.*, Electrochemistry Communications, 2003. **5**(8): p. 701.
141. Hayashi, A., *et al.*, Journal of Power Sources, 2008. **183**(1): p. 422.
142. Nagao, M., *et al.*, Electrochimica Acta, 2011. **56**(17): p. 6055.
143. Kobayashi, T., *et al.*, Journal of Power Sources, 2008. **182**(2): p. 621.
144. Nagao, M., *et al.*, Journal of Power Sources, 2013. **222**(0): p. 237.
145. Minami, K., *et al.*, Solid State Ionics, 2008. **179**(27–32): p. 1282.
146. Minami, K., *et al.*, Solid State Ionics, 2011. **192**(1): p. 122.
147. Gaudin, E., *et al.*, Zeitschrift Fur Kristallographie, 2001. **216**(1): p. 39.
148. Patterson, A. L., Physical Review, 1939. **56**(10): p. 978.

149. Suryanarayana, C., *Progress in Materials Science*, 2001. **46**(1–2): p. 1.
150. Neudecker, B. J. and Weppner, W., *Journal of The Electrochemical Society*, 1996. **143**(7): p. 2198.
151. Ujiie, S., *et al.*, *Solid State Ionics*, 2012. **211**: p. 42.
152. Eckert, H., *Angewandte Chemie-International Edition in English*, 1989. **28**(12): p. 1723.
153. Eckert, H., *et al.*, *Chemistry of Materials*, 1990. **2**(3): p. 273.
154. Tatsumisago, M., *et al.*, *Solid State Ionics*, 2002. **154**: p. 635.
155. Pecher, O., *et al.*, *Chemistry-a European Journal*, 2010. **16**(28): p. 8347.
156. Thamm, R., *et al.*, *Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements*, 1982. **12**(3): p. 319.
157. Ohtomo, T., *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2005. **146**(1–2): p. 715.
158. Grugeon, S., *et al.*, *Chemistry of Materials*, 2005. **17**(20): p. 5041.
159. Han, S. W., *et al.*, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2012. **42**(12): p. 1057.
160. Jow, T. R. and Liang, C. C., *Journal of The Electrochemical Society*, 1983. **130**(4): p. 737.
161. Jow, T. R. and Liang, C. C., *Solid State Ionics*, 1983. **9-10**(DEC): p. 695.
162. Hiratani, M. K., (Jp), Miyauchi, Katsuki (Hino, Jp), Ito, Yukio (Sayama, Jp), Kanehori, Keiichi (Sayama, Jp), Kirino, Fumiyoshi (Sugunami, Jp), Kudo, Tetsuichi (Setagaya, Jp), *Solid state lithium battery*. 1987, Hitachi, Ltd. (Tokyo, JP): United States.
163. Teyssot, A., *et al.*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005. **584**(1): p. 70.
164. Sakuda, A., *et al.*, *Journal of Power Sources*, 2011. **196**(16): p. 6735.
165. Desplanches, G., *et al.*, *American Ceramic Society Bulletin*, 1980. **59**(5): p. 546.
166. Kitaura, H., *et al.*, *Journal of Materials Research*, 2010. **25**(8): p. 1548.
167. Masquelier, C. and Croguennec, L., *Chemical Reviews*, 2013.
168. Molenda, J., *Solid State Ionics*, 1986. **21**(4): p. 263.
169. Kikkawa, S., *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry*, 1986. **62**(1): p. 35.
170. Tatsumisago, M. and Hayashi, A., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008. **354**(12–13): p. 1411.
171. Sakuda, A., *et al.*, *Chemistry Letters*, 2012. **41**(3): p. 260.
172. Chen, H., *et al.*, *Chemsuschem*, 2008. **1**(4): p. 348.
173. Armand, M., *et al.*, *Nature Materials*, 2009. **8**(2): p. 120.
174. Tarascon, J. M., *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences*, 2010. **368**(1923): p. 3227.
175. Nishida, S., *et al.*, *Chemsuschem*, 2013. **6**(5): p. 794.
176. Fédèle, L., *et al.*, *J. Mat. Chem.*, 2013(soumis).
177. Patoux, S., *Matériaux d'électrode positive à charpente polyanionique pour batteries au lithium: Approches cristallographiques et électrochimiques*, in *Science of Materials*. 2003, University of Picardie Jules Verne: Amiens. p. 212.

178. Uebou, Y., *et al.*, The Reports of Institute of Advanced Material Study, 2002. **16**.
179. Plashnitsa, L. S., *et al.*, Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(4): p. A536.
180. Noguchi, Y., *et al.*, Electrochimica Acta, 2012.
181. Ohtomo, T., *et al.*, Journal of Power Sources, 2013. **233**(0): p. 231.
182. Benjamin, J. S., Metallurgical Transactions, 1970. **1**(10): p. 2943.
183. Gaffet, E., *et al.*, Materials Transactions Jim, 1995. **36**(2): p. 198.
184. Maurice, D. R. and Courtney, T. H., Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1990. **21**(2): p. 289.
185. Davis, R. M., *et al.*, Metallurgical Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science, 1988. **19**(12): p. 2867.