



HAL
open science

Batterie tout solide pour application automobile : processus de mise en forme et étude des interfaces

Ognjen Hajndl

► **To cite this version:**

Ognjen Hajndl. Batterie tout solide pour application automobile : processus de mise en forme et étude des interfaces. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI026 . tel-02171564

HAL Id: tel-02171564

<https://theses.hal.science/tel-02171564>

Submitted on 3 Jul 2019

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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : Matériaux, Mécanique, Génie civil, Electrochimie (2MGE)

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Ognjen HAJNDL

Thèse dirigée par **Philippe AZAIS**
et codirigée par **Mohamed CHAKIR, Vasily TARNOPOLSKIY**

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux (CEA/LITEN)** et
du **Technocentre Renault**
dans **l'École Doctorale Ingénierie Matériaux, Mécanique,
Environnement, Energétique, Procédés, Production (IMEP-2)**

Batterie tout solide pour application automobile : processus de mise en forme et étude des interfaces

Thèse soutenue publiquement le **15 mars 2019**,
devant le jury composé de :

M. Fabrice ROSSIGNOL

Directeur de Recherche, Université de Limoges, Président du Jury

Mme Laurence CROGUENNEC

Directeur de Recherche, Université de Bordeaux, Rapporteur

M. Sylvain FRANGER

Professeur, Université Paris-Sud 11, Rapporteur

Mme Virginie VIALLET

Maître de Conférences, Université de Picardie Jules Verne, Membre

M. Philippe AZAIS

Ingénieur de recherche, CEA Grenoble LITEN, Directeur de thèse

M. Mohamed CHAKIR

Ingénieur de recherche, Groupe Renault - Paris, co-encadrant

M. Vasily TARNOPOLSKIY

Ingénieur de recherche, CEA Grenoble LITEN, co-encadrant



A mon père.

Remerciements

Je souhaiterais commencer par remercier les membres du jury qui ont accepté ce rôle et pris le temps d'évaluer mes travaux de thèse, à savoir Mme Laurence Croguennec, Mme Virginie Viallet, M. Sylvain Franger et M. Fabrice Rossignol. Merci pour vos remarques constructives et détaillées ainsi pour nos discussions très intéressantes lors de la soutenance.

Je tiens ensuite à remercier sincèrement et chaleureusement mon « trio d'encadrement » qui m'a permis d'apprendre, d'avancer et d'achever ces travaux de thèse dans les temps. Il y a dans un premier temps Philippe Azais, mon directeur de thèse avec qui j'ai eu toujours des discussions très formatrices et riches d'idées, Merci d'avoir été présent tout au long de la dernière ligne droite qui fut très intense ! Il y a ensuite Mohamed Chakir, mon encadrant coté Renault, sans qui je n'aurais tout simplement pas eu la chance de faire cette thèse. Il m'a recruté, suivi et m'a aidé à toujours garder le bon cap. Et pour finir, Vasily Tarnopolskiy, mon encadrant CEA et mon compatriote save ! Nous avons travaillé ensemble au quotidien, toujours sur la même longueur d'onde, ça a été un réel plaisir de bosser avec toi.

J'aimerais également remercier Pierre Tran-Van de m'avoir accueilli dans son équipe au sein du Groupe Renault ainsi que mes autres collègues du Technocentre : David L, David S, Nicolas, Nathalie, Philippe, Lucas et Thierry et Victor, sans oublier bien sûr les « jeunes », David G, Caroline, Yoan, Gwenaëlle, Thomas, Tuan-tu et Claire. Durant ces 3 ans je n'ai malheureusement pas été très présent au TCR mais je ne retiens que de très bons moments de mes venues avec à chaque fois de la bonne humeur et des échanges chaleureux.

Concernant mes collègues du CEA à Grenoble, que dire à part que j'ai passé de super moments à vos côtés que ce soit humainement ou professionnellement. Je pense entre autre à Kim, JB, David, Carole B, Corole G, José, Sébastien L, Claude, Benoit, Sylvie, Jean-François, Rémi, Eric D et bien d'autres, tous en fait ! Mention spéciale à Sébastien Chomette du DTBH sans qui ma thèse n'aurait clairement pas été la même, merci pour ton implication et ta générosité.

Je passe maintenant à la fameuse « Dream Team ». Ces 3 ans n'auraient clairement pas eu la même saveur sans vous, que de délires mémorables, soirées, bbq, ski, randonnées (ou pas), parties de Magic et autres, Donc merci à vous du fond du cœur : Guigui, Xavier, Alice, Gaëlle, Gle, Juju, PE, Natacha, Vincent, Benji, Léo, Dadou, Claire, Laurent, Piero, Virginie, Mathieu, Lucie, Camille, Lauréline, Philip, Eddy, Raph, Carolina, Alex, Laz, Laure, Pierre K, Yagmur, Thomas, Romain, Max.

Je remercie également mes potes de fac, (Jussieu forever !) pour avoir été là tout au long de ces années et pour m'avoir encouragé : Romain, Thiviya, Maxime, Milène, Chloé, Mélissa, Elsa, Amel. Petite mention spéciale à ceux qui sont venus à la soutenance, ça m'a fait trop plaisir !

Petite pensée également aux « Kage » de Paris qui ont su m'encourager à leur façon. Les délires que j'ai avec vous sont inimitables, tel un avion de chasse qui tourne en boucle ... Bien sûr, grosse mention spéciale à Mehdi, mon témoin, mon kum, qui s'est déplacé pour la soutenance, même si tu es arrivé en retard, boulet !

Petit mot pour la famille. Elle se résume aujourd'hui principalement à ma mère. Nous avons vécu beaucoup de choses difficiles dans nos vies mais nous avons toujours été là l'un pour l'autre, merci pour tout ma petite maman.

Merci enfin à Anissa qui était à mes côtés avant la thèse, pendant la thèse, mais qui le sera surtout après la thèse et pour très longtemps je l'espère. Volim te.

Si je ne garde que de bons souvenirs de cette aventure c'est grâce à vous tous, donc encore une fois, merci.

Table des matières

Introduction générale	5
Chapitre 1. Contexte bibliographique	10
1. Les batteries Li-ion conventionnelles	11
1.1. Principe de fonctionnement	13
1.2. Composition des électrodes usuelles	16
1.3. L'électrolyte, le cœur du système électrochimique	18
1.4. Pourquoi remplacer les électrolytes liquides ?	21
2. Les batteries tout-solide	24
2.1. L'élément clé du système tout-solide : l'électrolyte solide	26
2.1.1. Les électrolytes polymères	27
2.1.2. Les électrolytes inorganiques	30
2.2. Les systèmes tout-solide complets et leur maturité	37
3. L'électrolyte céramique de structure grenat	40
3.1. Propriétés de conductivité du lithium dans les grenats, la genèse	40
3.2. Mécanismes de conduction ionique dans les grenats	42
3.3. Cas particulier des grenats de type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, très riches en lithium....	45
3.4. Stratégie de dopage des grenats de type LLZO	47
3.5. Voies de synthèse du grenat LLZO et mécanismes réactionnels	50
3.6. Différentes techniques de densification de la céramique LLZO	56
3.7. Vers l'intégration du grenat LLZO dans un système tout solide complet...64	
3.7.1. Stabilité chimique et électrochimique du LLZO	64
3.7.2. Exemples de systèmes tout-solides complets avec le LLZO	68
3.8. Bilan et positionnement des travaux de thèse	74
Références bibliographiques du chapitre 1	75

Chapitre 2. Synthèse et mise en forme du grenat LLZO	83
1. Obtention de la phase cubique du LLZO par voie « tout-solide »	84
1.1. Synthèse en 2 étapes.....	85
1.2. Optimisation : synthèse en une seule étape.....	89
1.2.1. Modifications des conditions de la première calcination	89
1.2.2. Compaction à froid des précurseurs.....	92
1.2.3. Diminution de la hauteur du lit de poudre	95
1.2.4. Ajustement de la quantité d'excès de lithium.....	98
2. Ajustement de la taille et de la morphologie des particules synthétisées.....	100
2.1. Caractérisation de la poudre de LLZO obtenue	100
2.2. Impact du broyage à billes sur la taille et morphologie des particules.....	102
3. Densification de la céramique	107
3.1. Méthode par frittage naturel à haute température	107
3.2. Méthode par compression uniaxiale à chaud (CUC).....	111
3.3. Impact de l'état de surface du LLZO sur la densification par CUC.....	114
Références Bibliographiques du chapitre 2.....	118
Chapitre 3. Etude du système symétrique Li-métal / LLZO / Li-métal.....	121
1. Méthodes d'assemblages des cellules symétriques	122
1.1. Préparation de la surface des pastilles de grenat	122
1.2. Pressage du lithium métallique	123
2. Mesures par spectroscopie d'impédance.....	126
2.1. Principe de fonctionnement et application aux céramiques conductrices	126
2.2. Conductivités ioniques de l'électrolyte céramique LLZO	130
2.2.1. Impact de la densité des pastilles et de la poudre utilisée.....	130
2.2.2. Cas de la pastille obtenue par pressage à chaud.....	133
2.2.3. Evolution de la conductivité en fonction de la température.....	135
2.3. Caractérisation de la résistance de l'interface Li/LLZO	138

3. Cyclages galvanostatiques	143
3.1. Mise en évidence de la densité de courant critique (DCC).....	143
3.2. Impact de la résistance interfaciale sur la DCC.....	145
3.3. Observation post-mortem des cellules après cyclage.	150
Références bibliographiques du chapitre 3.....	157
Chapitre 4. Elaboration de la demi-cellule LLZO / cathode composite.....	160
1. Nécessité de densifier la cathode composite.....	161
1.1. Etapes d'élaboration de la cellule tout-solide pressée à froid.....	161
1.2. Caractéristiques de la cellule tout-solide pressée à froid	166
2. Etude préliminaire : stabilité à haute température du LLZO avec différents matériaux actifs d'électrode positive	168
2.1. Démarche expérimentale	168
2.2. Stabilité en température du mélange LLZO/LMNO	171
2.3. Stabilité en température du mélange LLZO/LMO	173
2.4. Stabilité en température du mélange LLZO/NCA	175
2.5. Stabilité en température du mélange LLZO/LCO	178
2.6. DRX en température (<i>in situ</i>) du mélange LLZO/LCO.....	180
3. Adaptation de la densification par CUC à la cathode composite	184
3.1. Impact de la pression sur la densification du LLZO par CUC.....	184
3.2. Impact de la rampe sur la densification du LLZO par CUC	187
3.3. Bilan des distributions de phases dans la pastille de LLZO en fonction des conditions du protocole de CUC.....	189
3.4. Mécanisme de formation de la phase pyrochlore.....	193
3.5. Conditions optimales pour une densification du LLZO à basse température.....	197

4. Essais de densification de demi-cellules par CUC.....	199
4.1. Protocole des essais	199
4.2. Problématique de réduction du cobalt	201
4.3. Problématique de diffusion du cobalt	207
4.4. Problématique liée à l'épaisseur de la couche composite	211
Références bibliographiques du chapitre 4	218
Conclusion générale et perspectives	220
Annexe 1 : Synthèse du LLZO par voie tout solide, protocole expérimental ..	226
Annexe 2 : Synthèse du LLZO par voies liquides.....	227
Annexe 3 : Technique de diffraction des rayons X.....	233
Annexe 4 : Granulométrie LASER en voie liquide	236

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Le contexte actuel autour du réchauffement climatique pousse les pays à mettre en avant les stratégies d'électromobilité afin de réduire l'empreinte environnementale et les conséquences sanitaires du parc automobile. Ainsi, les principaux constructeurs automobiles sont amenés à devoir diminuer progressivement les émissions de gaz à effet de serre de leurs véhicules. La réglementation européenne a fixé comme objectif des émissions inférieures à 95 g de CO₂/km pour les véhicules particuliers neufs d'ici 2020, cette même norme était à 130 g de CO₂/km en 2015. Ce nouveau cap contraint les constructeurs à électrifier au moins partiellement la chaîne de traction de leurs véhicules. Le véhicule tout électrique (VE), stade final de l'électrification, permet de disposer d'un mode de propulsion à zéro émission de CO₂. Depuis la loi N°2015-992 du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte (LTECV), une série de mesures rend le VE plus accessible au consommateur avec par exemple des tarifs préférentiels sur les autoroutes, la poursuite des aides de l'Etat comme le superbonus écologique, des objectifs chiffrés d'installation de bornes de recharge etc. Les restrictions de circulation dans les grandes agglomérations pourront également aiguiller le consommateur vers un VE lors de l'acquisition d'un nouveau véhicule. En agglomération, le VE permet également de diminuer la pollution sonore.

Renault dispose aujourd'hui d'une gamme composée de quatre véhicules électriques : ZOE, Kangoo Z.E, Master Z.E et Twizy. Fin 2016 est présentée la ZOE Phase 2 qui affiche une autonomie doublée (21 → 41kWh) par rapport à la première version sans modifier le volume du pack batterie. Le marché du VE en France affiche des records en 2018 avec une hausse des ventes de plus de 27% par rapport à 2017 ce qui représente une part de marché avoisinant les 1,5%. La ZOE représente à elle seule 54% des ventes de véhicules électriques particuliers en 2018. L'objectif de Renault est de faire en sorte que chacun puisse bénéficier d'une voiture écologiquement plus responsable tout en conservant les performances, la sécurité, le tout pour un prix acceptable.

Cependant, la diffusion du VE est liée à la réponse technique apportée aux exigences des consommateurs. Pour réellement démocratiser le VE il est nécessaire de continuer à améliorer les performances des batteries Li-ion. Les prochaines générations de batteries devront répondre à des attentes très fortes que ce soit en termes d'autonomie, d'impact environnemental, de vitesse de charge et de coût. Cependant la technologie Li-ion actuel est proche de ses limites de performances (300 Wh/g ; 800 Wh/L). Une rupture technologique est nécessaire pour continuer à répondre à ces attentes. L'une d'entre elles consiste à remplacer l'électrolyte liquide conventionnel de la cellule électrochimique par un électrolyte tout-solide.

L'électrolyte joue un rôle clé dans la composition des batteries puisque ses propriétés et plus particulièrement sa fenêtre de stabilité électrochimique, déterminent les matériaux d'électrodes pouvant être utilisés. Les propriétés de l'électrolyte imposent la gamme de température d'utilisation et définit *in fine* les performances de la batterie. A l'heure actuelle, l'électrolyte dans les batteries Li-ion conventionnelles est composé d'un solvant organique contenant un sel de lithium dissout. La combinaison de ces deux derniers éléments introduit dans le système, une part d'inflammabilité et de toxicité, nécessitant de prendre des précautions particulières lors de l'élaboration de la batterie et de son utilisation. Le remplacement de cet électrolyte liquide et de son séparateur par un électrolyte solide et inerte faisant office de barrière physique pourrait permettre de « débrider » la batterie. Cela se traduirait, entre autres, par la possibilité d'utiliser le lithium métallique (Li-métal) en tant qu'électrode négative, celle-ci ayant une capacité spécifique environ dix fois supérieure à l'électrode négative actuelle en graphite. Effectivement, le Li-métal n'est pas compatible avec un système contenant un électrolyte liquide à cause de la formation de dendrites métalliques lors du processus de recharge de l'accumulateur, induisant de sérieux problèmes de sécurité et de durée de vie. Son utilisation dans un système tout-solide permettrait donc d'accroître significativement la densité d'énergie (massique et volumique) et ainsi diminuer le coût du kWh. Ainsi, ces nouveaux systèmes tout-solides sont considérés aujourd'hui comme la prochaine grande évolution des batteries lithium.

Beaucoup de matériaux sont aujourd'hui étudiés pour leurs propriétés de conduction des ions lithium (Li^+) pour une utilisation en tant qu'électrolyte solide. Les électrolytes polymères sont déjà utilisés et commercialisés dans des systèmes tout-solides (Lithium Métal Polymère) pour le VE. Cependant, leur faible conductivité ionique nécessite de faire fonctionner la batterie entre 60 et 80°C. Dans la catégorie des électrolytes inorganiques, les matériaux de la famille des sulfures présentent des records de conductivité ionique à température ambiante et peuvent également être mis en forme/densifié à température ambiante. Cependant, ils présentent une faible stabilité électrochimique et peuvent se dégrader en matériaux nocifs voire toxiques (H_2S). La famille des électrolytes oxydes ne présente généralement pas ces problèmes de toxicité et de stabilité. Leur représentant le plus prometteur est la céramique $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) de type grenat. Ce matériau suscite un intérêt très fort depuis dix ans, période à partir de laquelle la conductivité ionique du matériau est devenue très intéressante. Cependant, comme toutes les céramiques conductrices, le LLZO a besoin d'être densifié et mis en forme à haute température afin d'acquérir ses propriétés conductrices pertinentes. Il est également important de noter que l'électrolyte liquide ou solide doit être présent dans le séparateur mais également dans les électrodes et pour pouvoir transporter les ions Li^+ dans toute la cellule électrochimique. Cette contrainte de densification est donc le verrou majeur à lever pour permettre l'utilisation du LLZO dans une batterie tout-solide.

Ces travaux de thèse s'inscrivent donc dans cette problématique avec pour but d'appréhender les verrous liés à l'intégration de cet électrolyte céramique dans un système tout-solide complet.

Dans le premier chapitre, nous avons présenté et organisé la bibliographie se rapportant au cœur du sujet des électrolytes tout solide. Cette bibliographie vise à éclairer sur les choix faits par la suite dans le manuscrit. Les verrous et les limites du système électrochimique lithium-ion fonctionnant en milieu liquide sont présentés, puis mis en perspective avec les différents électrolytes solides actuellement étudiés. La batterie tout-solide au lithium est également détaillée et les verrous sont exposés. L'électrolyte LLZO est ensuite présenté en mentionnant l'état de l'art associé.

Le second chapitre décrit la synthèse et la mise en forme du grenat LLZO. Différentes stratégies sont présentées pour appréhender les limites et les contraintes associées.

La problématique de la densification est exposée et nous a amené à faire le choix original de la densification par compression uniaxiale à chaud (CUC). Ce procédé est utilisé dans la suite du manuscrit pour réaliser différentes expériences.

L'étude du système symétrique Li-métal / LLZO / Li-métal est ensuite détaillée dans le troisième chapitre. Les méthodes d'assemblage des cellules symétriques sont décrites et commentées. Ces assemblages visent à permettre de mener des mesures par spectroscopie d'impédance et des cyclages galvanostatiques pour en extraire des informations de conductivité et de performance des différents électrolytes LLZO synthétisés préalablement. Nous verrons que l'une des clés de cet assemblage est l'interface entre le lithium et le LLZO. Aussi, nous avons exploré cette interface de manière plus précise.

Enfin, l'élaboration de la demi-cellule LLZO / cathode composite est ensuite appréhendée dans le chapitre 4. Les verrous de cet assemblage sont présentés et des solutions sont proposées. Différents matériaux de cathodes ont été testés et nous verrons que la compatibilité entre les matériaux est un facteur clé pour la réalisation d'un système complet. En fin de manuscrit, nous avons également tenté de réaliser une cellule complète pour tirer un certain nombre de conclusions et perspectives sur ces électrolytes LLZO.

CHAPITRE 1

Chapitre 1. Contexte bibliographique

Ce premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique permettant d'introduire le contexte et les enjeux de ces travaux de thèse autour des batteries lithium-ion (Li-ion). Dans un premier temps, le principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion sera détaillé ainsi que les principales grandeurs qui le caractérisent. Nous mettrons en évidence l'intérêt qu'il y a à remplacer l'électrolyte liquide conventionnel par un matériau solide afin d'obtenir une batterie dite « tout-solide ».

Nous nous focaliserons ensuite sur cette technologie tout-solide en détaillant les principaux électrolytes solides qui ont été étudiés dans la littérature, en abordant pour chaque matériau les avantages et les inconvénients. Cela nous amènera à l'électrolyte céramique LLZO de type grenat qui a été choisi pour ce travail de thèse. L'histoire, les caractéristiques et l'implémentation de ce matériau dans une cellule tout-solide seront enfin abordées.

1. Les batteries Li-ion conventionnelles

Les batteries basées sur les technologies au lithium ont connu ces trente dernières années un intérêt croissant comparé aux autres technologies de batteries. En effet, l'élément lithium, possède des propriétés uniques très intéressantes pour le stockage de l'énergie, elles sont résumées dans le Tableau 1. Celui-ci est petit, léger et très polarisable. Le lithium possède également une capacité théorique parmi les plus élevées des matériaux lorsqu'il est utilisé comme électrode négative et son potentiel électrochimique est le plus bas du tableau périodique.

Tableau 1 – Propriétés de l'élément lithium

Propriétés	Lithium
Masse molaire	6,94 g.mol ⁻¹
Densité	0,534
Potentiel vs ENH	-3,04 V
Électronégativité de Pauling	0,98
Capacité théorique	3862 mA.h.g ⁻¹

Ainsi son utilisation permet d'obtenir des systèmes électrochimiques avec les plus hautes densités d'énergie comme le montre le diagramme de Ragone présenté sur la Figure 1. Nous pouvons y voir que les systèmes NiCd (nickel-cadmium), très utilisés dans le passé, présentent des densités d'énergie environ deux fois inférieures aux systèmes Li-ion. Ces systèmes peuvent également s'adapter à l'application recherchée et ainsi s'orienter plus vers la densité de puissance ou la densité d'énergie.

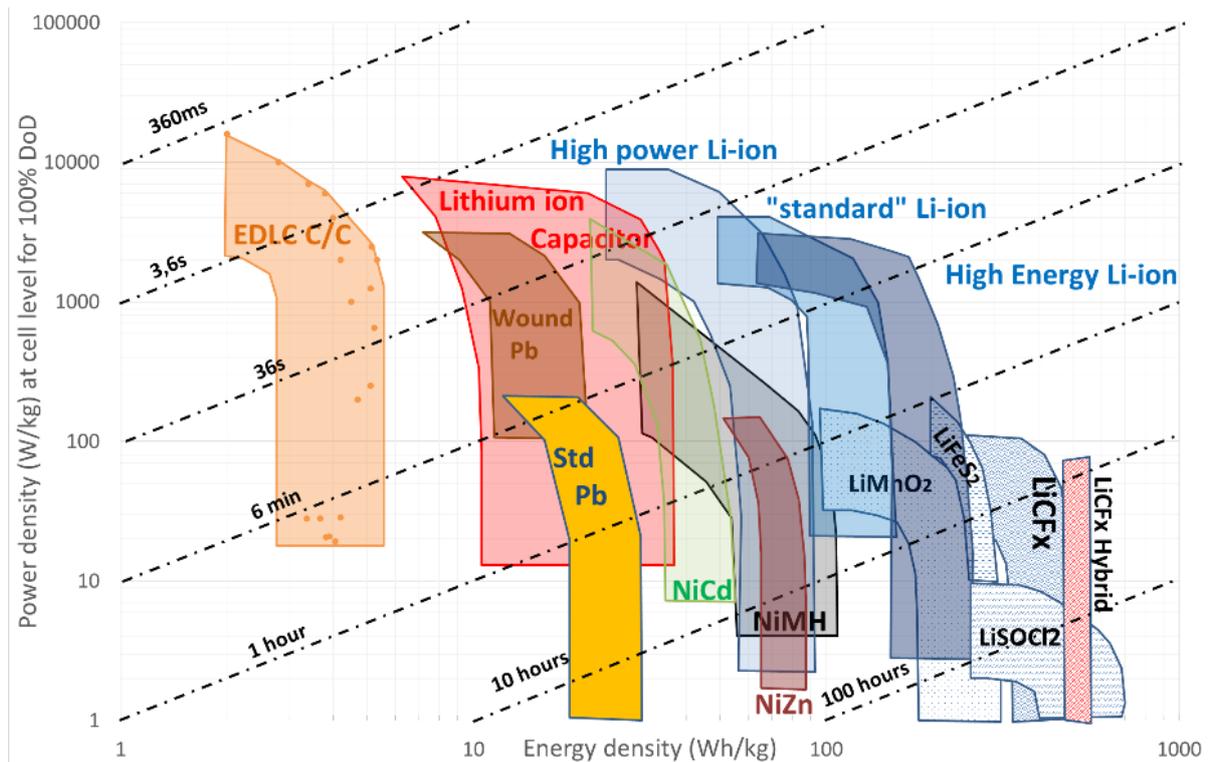


Figure 1 – Diagramme de Ragone comparant les densités d'énergie massique et densités de puissance massique de différents systèmes de stockage électrochimique (source CEA)

Les premières batteries lithium étaient basées sur la technologie « Li-métal » où le lithium métallique était utilisé en tant qu'électrode négative permettant d'obtenir, en théorie, les densités d'énergie les plus élevées. Cependant, l'utilisation du lithium sous forme métallique couplée à un électrolyte liquide provoquait la formation de dendrites créant à terme, un court-circuit interne et donc un emballement thermique [1]. Les sérieux problèmes de sécurité de ce système ont conduit à le retirer du marché. En 1991, Sony® commercialise la première batterie avec la technologie Li-ion [2] dans laquelle le lithium n'est plus présent sous forme métallique mais uniquement sous forme ionique (Li^+) dans un matériau « hôte » à un potentiel supérieur au lithium métal, limitant ainsi la formation des dendrites.

Depuis cette première mise sur le marché, les batteries Li-ion ont été très largement développées et sont présentes aujourd'hui dans tous les appareils portatifs nécessitant une batterie rechargeable (téléphone, ordinateur portable etc.). La baisse du coût de production des batteries Li-ion les rend aujourd'hui également viables pour les applications de stockage de l'énergie pour le véhicule électrique.

1.1. Principe de fonctionnement

Une batterie est un assemblage de cellules électrochimiques appelées accumulateurs permettant de stocker et restituer de l'énergie électrique par le biais de réactions électrochimiques réversibles. Très souvent, par abus de langage le terme batterie Li-ion est utilisé à la place d'accumulateur Li-ion. Celui-ci est classiquement composé de deux électrodes, une positive et une négative permettant chacune « d'accueillir » les ions Li^+ . Les deux électrodes sont isolées physiquement par un séparateur poreux contenant l'électrolyte liquide permettant le déplacement des ions Li^+ et l'isolation électrique. Le principe de la cellule repose sur l'échange réversible des ions Li^+ entre les deux électrodes, le sens de circulation des ions étant lié à la phase de fonctionnement (charge = insertion des ions lithium dans l'anode, décharge = insertion des ions lithium dans la cathode) d'où le nom de fonctionnement illustré par le terme « rocking-chair ». La différence de potentiel chimique entre les deux matériaux d'électrodes est la force électromotrice permettant le déplacement des ions Li^+ et la génération de courant. Le fonctionnement d'un accumulateur Li-ion en charge et en décharge est présenté sur la Figure 2.

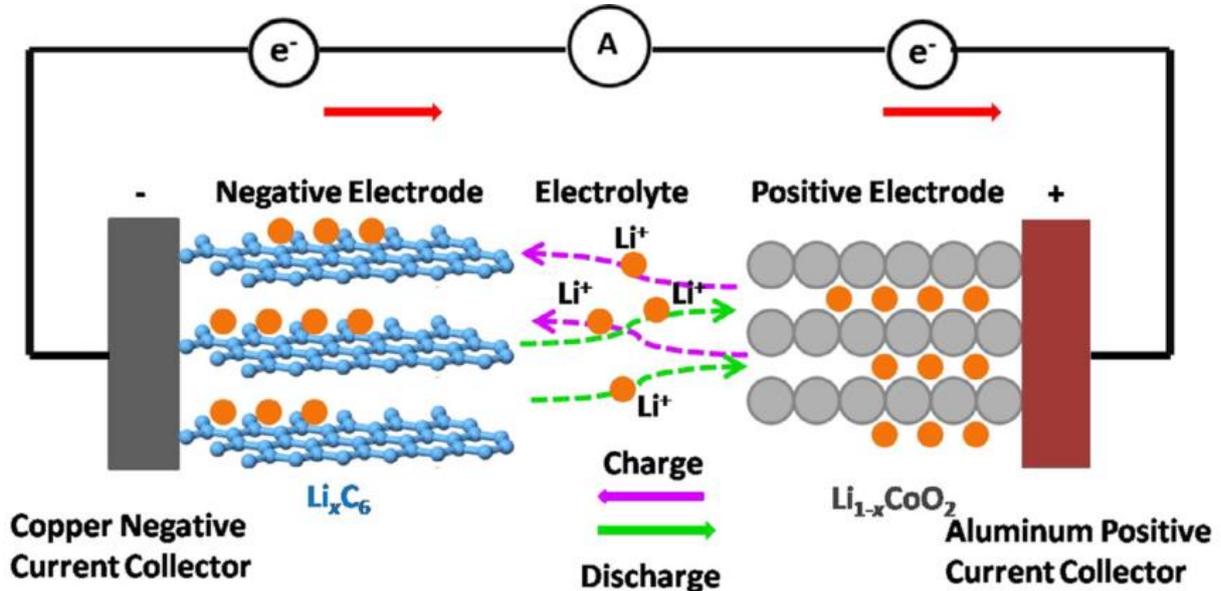


Figure 2 – Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion en charge et en décharge [3]

Dans cet exemple le matériau d'insertion de l'électrode négative est le graphite et celui de l'électrode positive est le LiCoO_2 (LCO), ce sont les matériaux dit « actifs » du système électrochimique. Ce type d'accumulateur est typiquement utilisé dans nos batteries Li-ion de téléphone portable.

Lors de la charge, les ions Li^+ présents initialement dans le matériau de l'électrode positive se desinsèrent de la structure et migrent dans l'électrolyte liquide jusqu'à l'électrode négative où ils s'insèrent entre les feuillets de graphène du graphite. Le phénomène inverse se produit lors de la décharge. Ces réactions électrochimiques réversibles induisent le passage d'électrons dans le circuit extérieur et donc la production d'un courant électrique. Celles-ci peuvent être décrites comme suit :

- A l'électrode positive : $\text{LiCoO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$
- A l'électrode négative : $\text{C}_6 + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$
- Réaction totale : $\text{LiCoO}_2 + \text{C}_6 \leftrightarrow \text{Li}_{(1-x)}\text{CoO}_2 + \text{Li}_x\text{C}_6$

Par abus de langage, l'électrode positive est souvent appelée cathode et l'électrode négative anode or ces termes ne sont vrais que lors de la décharge où il y a bien une réaction d'oxydation à la négative et une réaction de réduction à la positive. Lors de la charge les rôles sont inversés.

L'un des paramètres permettant d'évaluer les performances d'une cellule électrochimique est la capacité Q exprimée en A.h. Cette grandeur correspond à la quantité d'électrons que peut « échanger » un matériau actif, un accumulateur ou une batterie. Lorsque la capacité est rapportée à la masse de matériau actif, on parle de capacité spécifique (en mA.h/g).

Prenons l'exemple du matériau actif usuel de l'électrode négative, le graphite. Sa capacité théorique (Q_{th}) est calculée à partir de l'état 100% lithié de l'électrode, c'est-à-dire $\text{Li}_{x=1}\text{C}_6$. En utilisant la loi de Faraday, celle-ci s'exprime de la façon suivante :

$$Q_{th}(C_6) = \frac{n * x * F}{3,6 * M_{C_6}} = \frac{1 * 1 * 96485}{3,6 * 6 * 12} = 372 \text{ mAh/g}$$

où n est le nombre d'électrons échangés, x le nombre de lithium échangés, $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ la constante de Faraday, $M_{C_6} = 6 * 12 \text{ g.mol}^{-1}$ la masse molaire du graphite et 3,6 correspondant à la conversion A.sec en mA.heures.

Les capacités des deux électrodes doivent être bien équilibrées pour permettre un fonctionnement optimal de la batterie Li-ion : dans le cas de l'utilisation de carbone à l'électrode négative, la capacité réversible de l'anode doit être supérieure à la capacité réversible de la cathode pour éviter tout dépôt de lithium à l'anode lors de la recharge.

L'autre grandeur permettant de quantifier les performances d'une cellule est l'énergie électrique E exprimée en W.h. Elle correspond au produit de la capacité échangée entre les deux électrodes et la tension moyenne (V) lors du cycle considéré (par exemple en décharge) :

$$E = Q * V$$

Tout comme pour la capacité, l'énergie est généralement rapportée à la masse ou au volume de matériau actif, de la cellule ou de la batterie. Ainsi les grandeurs permettant au mieux d'évaluer les capacités de stockage de l'énergie d'un système de stockage électrochimique d'énergie sont la densité d'énergie massique (Wh/kg) et la densité d'énergie volumique (Wh/L). Ainsi afin d'augmenter l'énergie d'une batterie, il faut augmenter la capacité et/ou la tension de la cellule. La méthode la plus directe consiste à changer les matériaux actifs aux deux électrodes.

La dernière grandeur caractérisant un système électrochimique est la puissance en Watt (W). Elle traduit la capacité d'une batterie à délivrer plus ou moins rapidement l'énergie électrique stockée. La limite de puissance provient de la chute de la tension de décharge lorsqu'un courant trop fort est demandé à la batterie. Un paramètre directement lié à la puissance est le régime de charge et de décharge, il est noté C/n . Par convention 1C correspond à une charge ou décharge en une heure. Ainsi, un régime de $C/10$ signifie que la charge/décharge a été réalisée en dix heures. Plus le régime est rapide (valeur de n faible), plus la puissance continue est donc forte.

1.2. Composition des électrodes usuelles

L'électrode positive est composée de matériaux de différentes natures, formes et tailles formant une structure poreuse afin de pouvoir y faire pénétrer l'électrolyte liquide (Figure 3).

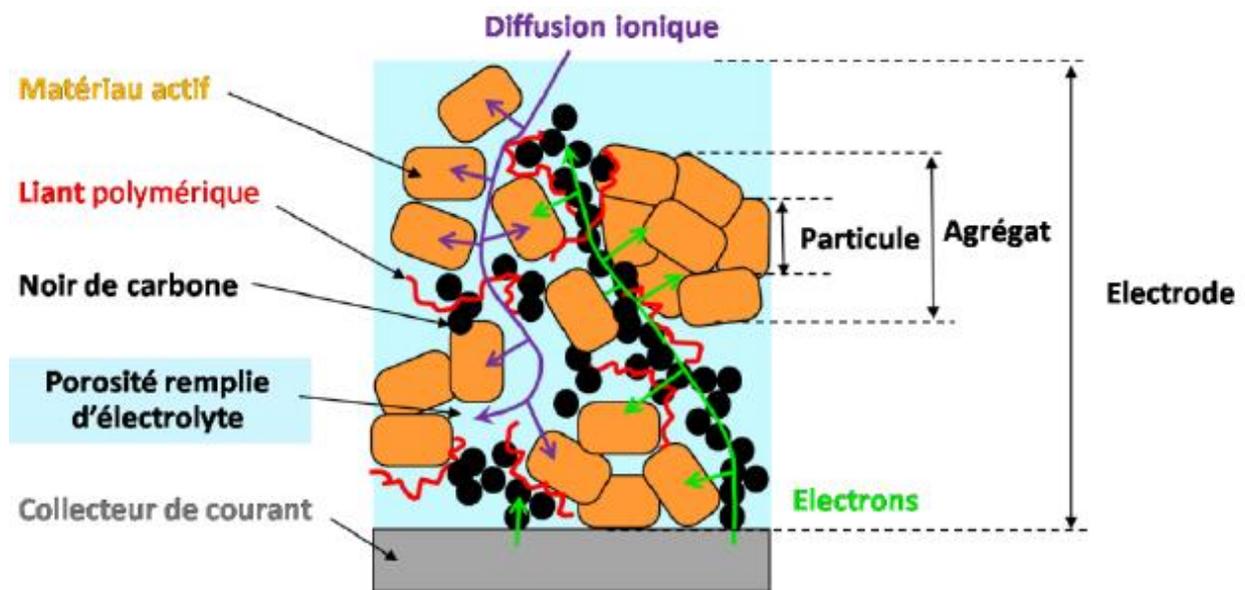


Figure 3 – Représentation d'une électrode positive d'accumulateur Li-ion avec tous ses constituants [4]

Ce sont dans les particules du matériau actif que s'effectuent les insertions et désinsertions des ions Li^+ . L'additif conducteur électronique est généralement un noir de carbone. Ce matériau permet de relier électriquement le matériau actif au collecteur de courant. Le liant polymère assure la tenue mécanique de l'électrode en se déposant autour des particules. Le polymère le plus couramment utilisé est le polyfluorure de vinylidène (PVdF).

Les matériaux actifs de positive les plus utilisés à ce jour dans les batteries Li-ion sont listés dans le Tableau 2.

Tableau 2 – Caractéristiques des principaux matériaux actifs d'électrode positive [5]

Matériau actif	Structure cristalline	Capacité spécifique (mAh/g)	Potentiel moyen vs. Li (V)	Energie spécifique (Wh/kg)
LiCoO ₂ (LCO)	Lamellaire	145	3.9	551
LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ (NCA)	Lamellaire	200	3.7	740
LiNi _{0.33} Mn _{0.33} Co _{0.33} O ₂ (NMC)	Lamellaire	170	3.7	629
LiMn ₂ O ₄ (LMO)	Spinelle	120	4.1	492
LiFePO ₄ (LFP)	Olivine	165	3.4	561

Comme nous avons pu le voir précédemment, l'oxyde lamellaire LiCoO₂ (LCO) est le premier matériau à avoir été utilisé dans un accumulateur Li-ion. Il est toujours présent dans la plupart des batteries de nos appareils portables. Cependant le prix du cobalt est devenu un problème majeur au cours de ces dernières années [5]. Par conséquent, l'utilisation du LCO dans des batteries de grandes tailles (40-60 kWh) destinées au véhicule électrique n'est plus envisageable. Ainsi, le manganèse et le nickel ont été utilisés pour substituer (partiellement) le cobalt de la structure lamellaire pour obtenir le composé NCA et la famille des NMC (Tableau 2). Concernant cette dernière, la tendance est à l'augmentation progressive de la teneur en nickel afin d'augmenter la capacité spécifique du matériau et de diminuer d'avantage la teneur en cobalt. Ainsi, les premières NMC dites « 111 » contenaient 1/3 de Ni, 1/3 de Mn et 1/3 de Co. Aujourd'hui, les NMC 811 arrivent sur le marché avec des teneurs en cobalt encore plus faible que les NCA et avec une capacité spécifique atteignant 210 mAh/g. Le matériau LFP de structure olivine est utilisé, principalement en Chine, dans les bus électriques. Le LMO est quant à lui, légèrement en marge avec une densité d'énergie limitée et une faible stabilité en cyclage mais ne contient pas de matériaux critiques.

Concernant les matériaux d'électrode négative, nous avons déjà parlé du Li-métal et du graphite. Nous pouvons également citer le Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) qui est généralement couplé au LFP pour les applications de puissance.

1.3. L'électrolyte, le cœur du système électrochimique

L'électrolyte est l'un des trois composants de base d'une cellule électrochimique. Peu importe la technologie d'accumulateur lithium, son rôle est de permettre la conduction des ions Li^+ entre les deux électrodes tout en assurant l'isolation électronique entre celle-ci. Les propriétés de l'électrolyte vont orienter le choix des électrodes et du potentiel de la cellule, définir les températures d'utilisation, le besoin ou non d'un séparateur ainsi que le régime de charge/décharge. Il est donc nécessaire de mentionner les propriétés clés de l'électrolyte :

➤ Forte conductivité ionique σ_i

Plus la conductivité ionique sera élevée, plus le déplacement des ions Li^+ sera efficace dans l'électrolyte minimisant la chute ohmique de la cellule, c'est-à-dire, la résistance interne. La grandeur généralement associée à la conductivité est le nombre transport de lithium (t^+). Lorsque sa valeur vaut 1, cela signifie que dans l'électrolyte, le seul ion qui se déplace est le lithium, c'est le cas idéal. Dans les batteries Li-ion commerciales, les électrolytes liquides ont une conductivité ionique d'environ $2 \cdot 10^{-2}$ S/cm à température ambiante ($t^+ < 0,5$). La propriété de conduction de l'électrolyte va avoir un impact direct sur la puissance d'un accumulateur. En effet, plus la conductivité ionique sera forte, plus la batterie stockera/délivrera rapidement de l'énergie.

➤ Faible conductivité électronique σ_e

L'électrolyte doit pouvoir s'assimiler à un isolant électrique se traduisant par une conductivité électronique la plus faible possible. En effet, cette conductivité électronique est la source du phénomène dit d'autodécharge : lors du stockage de la batterie chargée, celle-ci va se décharger progressivement à cause du transport d'électrons d'une électrode à l'autre via l'électrolyte.

➤ Bonne stabilité électrochimique

Dans une cellule, l'électrolyte doit pouvoir supporter les potentiels d'oxydation de l'électrode positive et les potentiels de réduction de l'électrode négative. Dans l'exemple précédant de la cellule Li-ion commerciale LiCoO₂/graphite, l'électrolyte doit rester stable aux potentiels de désintercalation des Li⁺ dans le LCO (au moins 4,2 V vs. Li⁺/Li). Mais celui-ci doit également rester stable aux potentiels d'intercalation des Li⁺ dans le graphite (entre 0,2 V et 0,05 V vs. Li⁺/Li), soit une fenêtre de stabilité électrochimique totale supérieure à 4 V. Si cette fenêtre n'est pas assez grande, l'électrolyte se dégradera continuellement impactant le bon fonctionnement de la batterie. A l'inverse une plus grande fenêtre de stabilité électrochimique donnera accès à des matériaux actifs de cathode fonctionnant à plus haut potentiel augmentant ainsi la tension de la cellule et donc également l'énergie embarquée dans la batterie.

Il est à noter que les électrolytes liquides actuels ne sont en réalité pas stables aux potentiels d'intercalation des ions Li⁺ dans le graphite (< 0,3 V vs. Li). Cependant, les batteries Li-ion arrivent à fonctionner parfaitement sur plusieurs centaines de cycles. Cet heureux constat repose sur la dégradation partielle de l'électrolyte formant lors de la première charge une couche de passivation appelée SEI (Solid Electrolyte Interphase) entre l'électrolyte et l'électrode négative en graphite. Cette couche, stable dans le temps, permet d'isoler électroniquement l'électrolyte de l'électrode négative (il n'est donc pas soumis directement à son potentiel) tout en gardant une certaine perméabilité aux ions Li⁺. La formation, la composition et la stabilisation de la SEI ont été très étudiée dans la littérature afin de mieux comprendre et améliorer ses propriétés [6].

Le bon fonctionnement et la durée de vie des cellules Li-ion conventionnelles sont fortement impactés par la « qualité » de cette SEI formée uniquement lors de la première charge. Ainsi, pour les fabricants de batteries, cette première charge est une étape cruciale. Leurs protocoles exacts sont généralement gardés secret. Ils s'opèrent à des températures précises et comprennent une étape de « vieillissement » de la SEI. Cette étape présente des fortes contraintes avec une immobilisation de toutes nouvelles cellules sur un temps plus ou moins long.

L'électrolyte liquide utilisé dans la quasi-totalité des batteries Li-ion actuelles est composé des éléments suivants :

- Le mélange de solvant organique : le carbonate d'éthylène (EC) permettant de dissoudre de sel de lithium et le carbonate de diméthylène (DMC). Ce mélange est réalisé dans des proportions massiques proches de 1:1. Des additifs sont généralement ajoutés pour stabiliser la SEI.

- Le sel de lithium : LiPF_6 qui est la source des ions Li^+ après dissolution. Sa concentration généralement de 1 mol/L permet d'assurer une quantité suffisante de porteur de charge dans le milieu liquide.

- Le séparateur en polymère poreux : polyéthylène (PE) et/ou polypropylène (PP) d'une épaisseur de 15 à 25 μm . Il empêche le contact direct entre les deux électrodes tout en permettant la circulation des ions.

1.4. Pourquoi remplacer les électrolytes liquides ?

La technologie Li-ion conventionnelle est proche de ses limites de performances dans la mesure où il ne peut y avoir de compromis sur la durée de vie ou la sécurité. Les derniers systèmes Li-ion dit « avancés » ne dépasseront pas les densités d'énergie de 800 Wh/L ou 300 Wh/kg à l'échelle de la cellule (Figure 4).

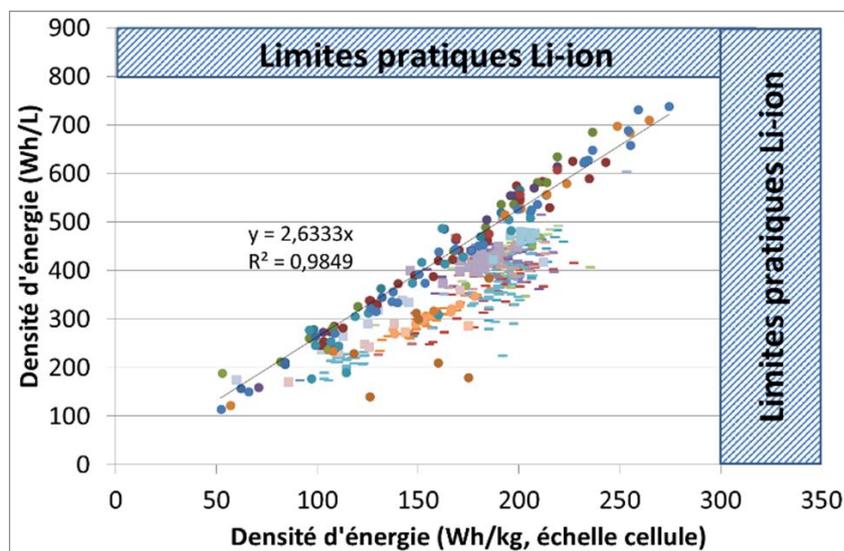


Figure 4 – Evolution de la densité d'énergie des cellules Li-ion (source CEA)

Pour obtenir des densités d'énergie encore plus élevées, principalement volumiques, il faudrait pouvoir utiliser le Li métallique à la place du graphite à l'électrode négative. En effet, le Li-métal a une capacité spécifique environ dix fois supérieure au graphite. Mais comme précisé au début de ce chapitre, le Li-métal n'est pas compatible avec un système contenant un électrolyte liquide à cause de la formation de dendrites induisant de sérieux problèmes de sécurité et de durée de vie. Les séparateurs poreux à base de polymères ne constituent pas une barrière physique suffisante pour stopper la propagation des dendrites.

De plus, l'électrolyte liquide actuel peut poser des problèmes de sécurité. En effet, les solvants carbonates sont des solvants organiques inflammables pouvant jouer le rôle de combustible lors de comportement accidentel (emballement thermique, surchauffe ou court-circuit). Egalement, le sel fluoré LiPF_6 présent dans l'électrolyte amène une certaine toxicité au système avec dégagement d'acide fluorhydrique, très toxique même en faible quantité, lors d'une fuite, sous certaines conditions d'humidité et température.

Pour ces mêmes raisons, la possibilité d'une charge rapide de la batterie, très demandée pour l'application véhicule électrique, est compliqué à mettre en œuvre. En effet, les forts courants de charge nécessaires induiront inévitablement une élévation de la température des cellules pouvant poser problème avec un électrolyte liquide et sa SEI.

Nous constatons donc que l'électrolyte liquide peut être considéré comme l'un des éléments limitant de la batterie Li-ion actuel. Son remplacement par un électrolyte solide, faisant également office de séparateur, créerait un système tout solide inerte pouvant répondre aux problématiques mentionnées ci-dessus. Ces nouveaux systèmes tout-solide sont ainsi considérés aujourd'hui par la communauté scientifique et industrielle comme la prochaine grande évolution des batteries lithium, comme le montre le graphique de la Figure 5.

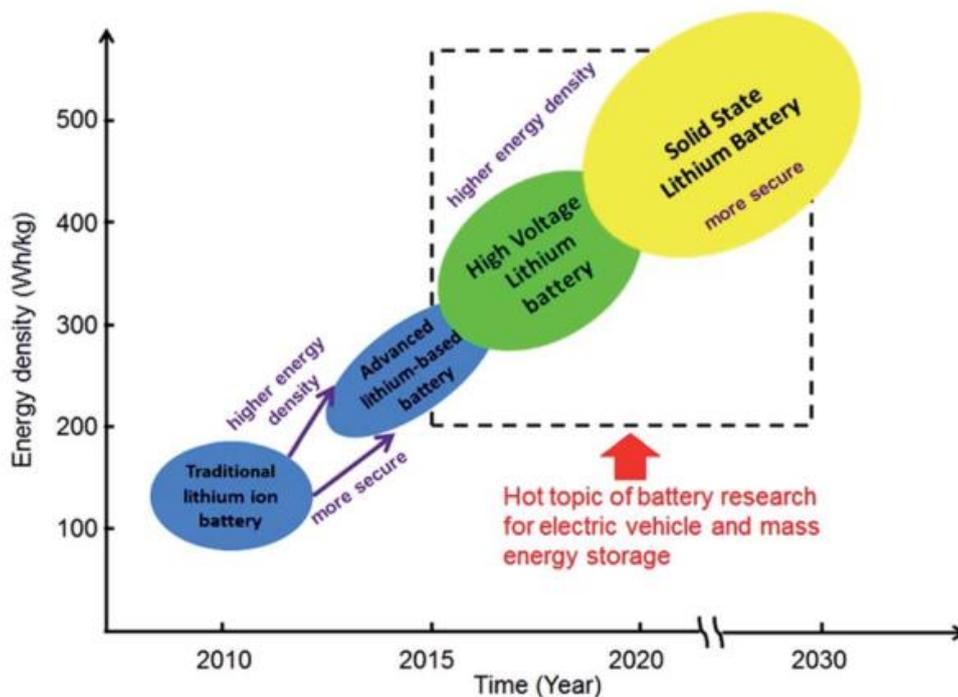


Figure 5 – Roadmap pour le développement futur des batteries lithium [7]

Un schéma du groupe Toyota, très porteur sur la thématique tout-solide, est souvent relayé pour illustrer l'évolution qu'apporterait le passage d'un système avec un électrolyte liquide à un système tout-solide en configuration bipolaire (Figure 6).

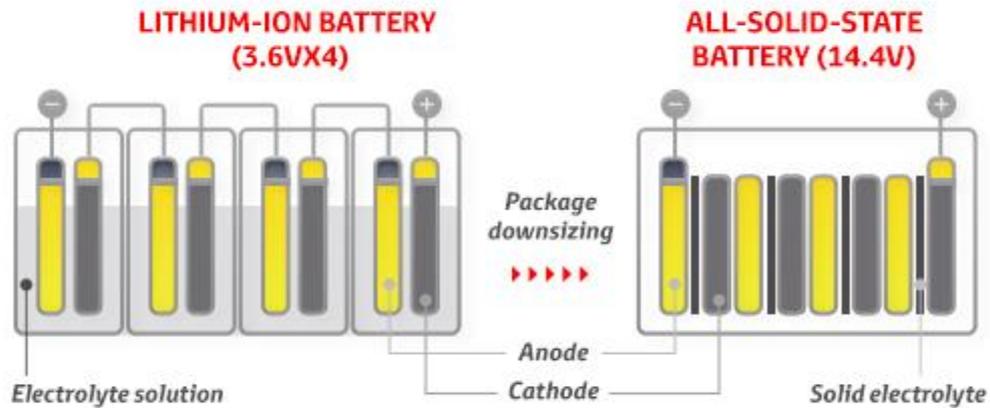


Figure 6 – Illustration du passage d'une batterie lithium avec un électrolyte liquide (gauche) à un électrolyte solide (droite) [8]

Même si ce schéma « exagère » un peu l'évolution, l'idée est bien là avec une simplification de la batterie à l'échelle de la cellule et une diminution du volume total. Cependant malgré cet engouement grandissant, les batteries tout-solide « idéales » n'existent pas encore pour pouvoir réellement concurrencer et dépasser les batteries Li-ion actuelles. Ce constat est dû à la faible maturité de cette technologie et aux problématiques et verrous inhérents à celle-ci. Ces points vont être abordés dans la partie suivante de ce chapitre.

2. Les batteries tout-solide

Au vu de ce qui a été énoncé dans la partie précédente, une cellule lithium tout-solide idéale serait constituée d'une électrode négative de Li-métal, un électrolyte solide dense et une électrode positive composite également dense composée du matériau actif, de l'électrolyte solide et d'additifs conducteurs électroniques. Le tout formerait un ensemble monolithique (Figure 7).

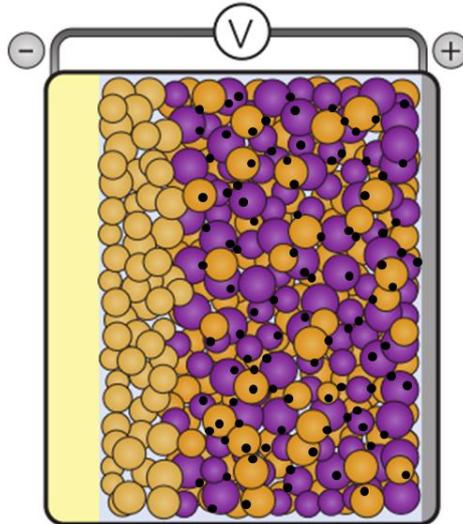


Figure 7 – Représentation d'une cellule lithium métal tout solide idéale [9]

Pour que ce système tout-solide soit viable et puisse concurrencer la technologie Li-ion actuelle en termes de coût et de performance, l'électrolyte solide doit remplir quatre critères majeurs :

- Une conductivité ionique supérieure à 10^{-3} S/cm à température ambiante. Les électrolytes liquides ont généralement l'avantage de la conductivité avec des valeurs autour de 10^{-2} S/cm comme nous avons pu le voir précédemment.
- Une bonne stabilité électrochimique allant de 0 V à 4,5 V vs. Li⁺/Li. En effet, il est important que l'électrolyte solide soit stable face au Li-métal, rester sur le graphite ferait perdre beaucoup d'intérêt à la technologie tout-solide. Il est également primordial que la fenêtre électrochimique de l'électrolyte solide soit compatible avec les matériaux actifs de type NMC, très utilisés ces derniers temps comme nous avons pu le voir précédemment.

- Une gestion simple des interfaces entre les constituants de la cellule. Les procédés de mise en forme de l'électrolyte solide et de ses interfaces doivent être réalisables industriellement et compatible avec le processus global de fabrication de la cellule.
- Gage de sécurité, pérennité et faible impact environnemental. L'électrolyte solide doit avoir un comportement inerte, non inflammable et non toxique. Il ne doit également pas contenir de matériau ou d'élément critique en terme de disponibilité et donc de coût.

Le cahier des charges que doit respecter l'électrolyte solide pour obtenir un système électrochimique tout-solide compétitif est conséquent. De nombreuses familles de matériaux sont étudiées pour leurs propriétés de conduction des ions Li^+ leur permettant d'être envisagées en tant qu'électrolytes solides. Les travaux sur cette thématique s'amplifient depuis une quinzaine d'années, se traduisant par une explosion du nombre de publications (Figure 8). Ces recherches peuvent porter sur le matériau d'électrolyte solide en tant que tel, sur sa mise en forme pour l'intégration dans une cellule tout-solide ou bien sur l'étude des interfaces électrode/électrolyte et leurs évolutions au cours du cyclage.

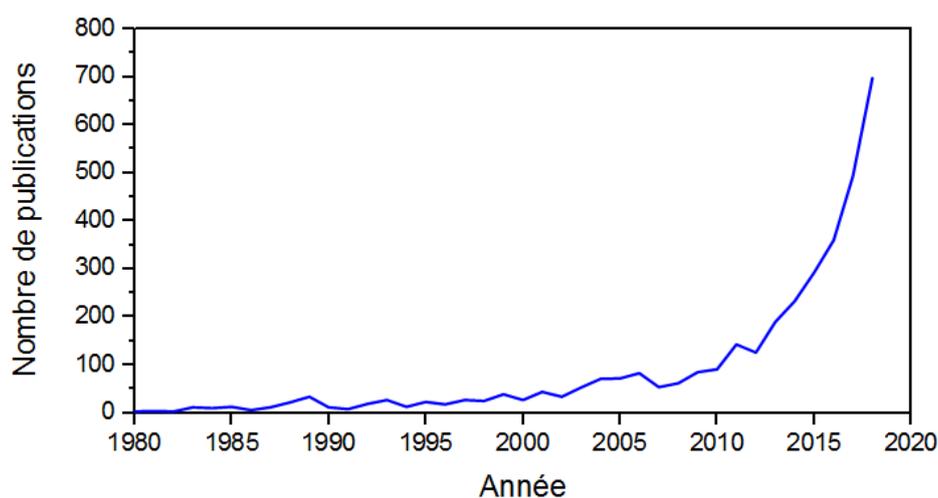


Figure 8 – Evolution du nombre de publications scientifiques portant sur la thématique des batteries lithium tout-solide (source Scopus)

2.1. L'élément clé du système tout-solide : l'électrolyte solide

Comme nous avons pu le voir précédemment, les propriétés de l'électrolyte solide détermineront si la cellule tout-solide qui en découle est viable ou non. La recherche de l'électrolyte solide « parfait » a permis d'étudier un nombre important de matériaux très variés, qu'ils soient organiques ou inorganiques, amorphes ou cristallins (Figure 9). Ils sont généralement classés en trois grandes familles, les polymères, les oxydes et les sulfures. A ces trois familles peuvent s'ajouter les électrolytes hybrides qui sont une combinaison d'un matériau polymère avec un matériau de l'une des deux autres familles. Chaque famille d'électrolytes solides a ses avantages et inconvénients, il est donc important de faire un état de l'art pour chaque famille.

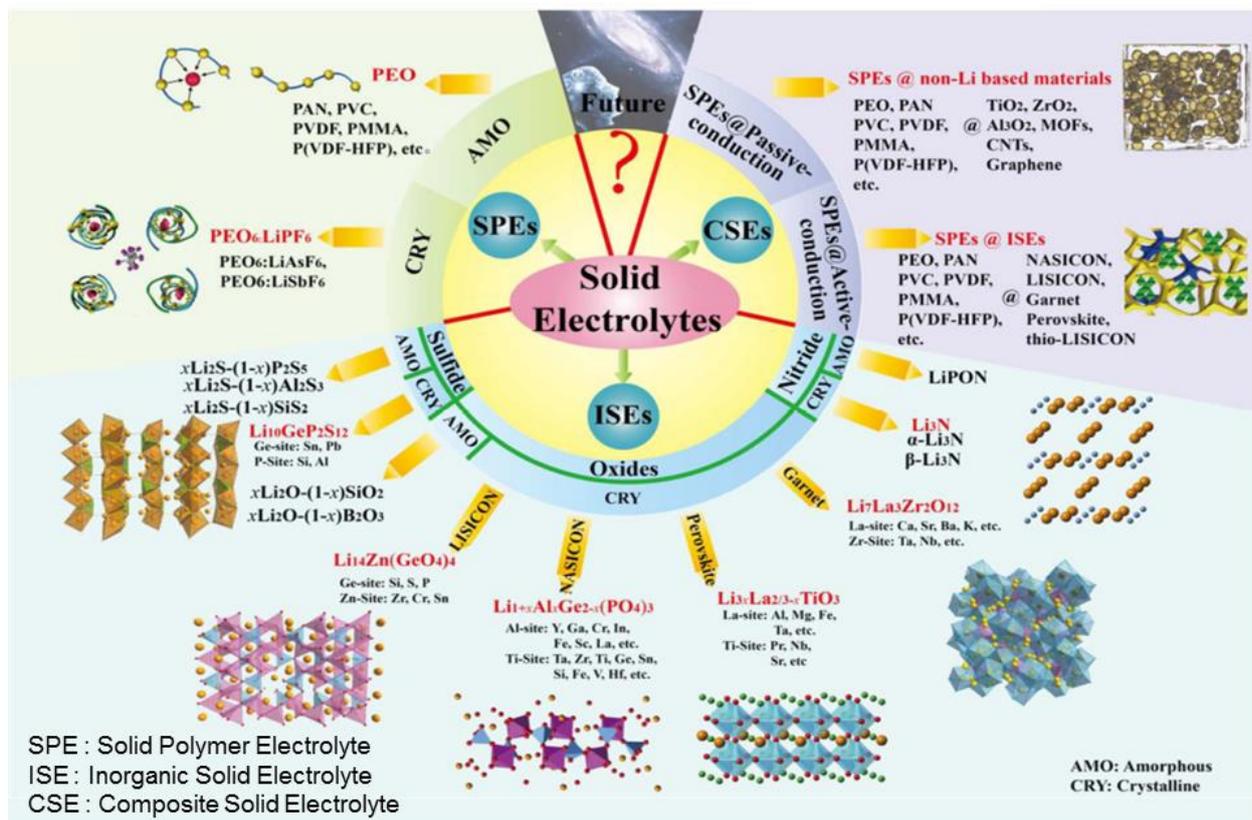


Figure 9 – Electrolytes solides conducteurs de Li^+ classés par familles [10]

2.1.1. Les électrolytes polymères

Les électrolytes polymères présentent de nombreuses caractéristiques particulièrement intéressantes. Ils peuvent tout d'abord être mis en forme grâce à de nombreux procédés industriels automatisés tels que l'extrusion ou l'emboutissage. Ils sont également souples et légers et leur épaisseur peut être contrôlée (de l'ordre de la dizaine de micromètres) [11]. Au sein d'une cellule électrochimique, les polymères ont l'avantage de leur flexibilité et leur capacité de mouillage des interfaces qui leur permettent de s'accommoder des variations de volume importantes des matériaux actifs, contrairement à la plupart des électrolytes solides inorganiques.

Le polymère le plus étudié comme électrolyte pour les batteries tout-solide est le polyéther POE (polyethylene oxide) couplé au sel de lithium LiTFSI (Figure 10).

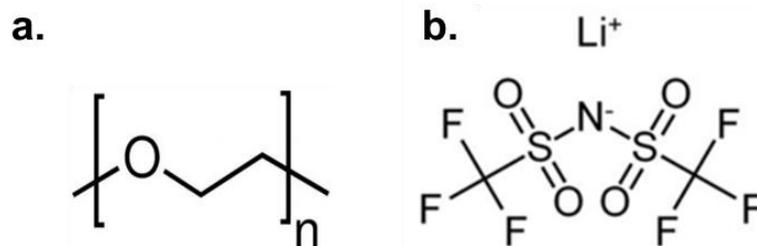


Figure 10 – Composant d'un électrolyte polymère typique à base de POE (a.) et de LiTFSI (b.)

Le PEO possède d'excellentes propriétés de solvation des sels de lithium. En effet, les fonctions éther polaires qui sont des bases de Lewis permettent une forte complexation du cation Li^+ , ce qui facilite la dissolution du sel.

Par ailleurs, les éthers forment des couches de passivation stables sur le lithium métallique et permettent un fonctionnement adéquat de l'interface Li/électrolyte [12]. Ainsi, du point de vue électrochimique, l'électrolyte POE permet d'envisager une batterie tout-solide avec le Li-métal en électrode négative. Il n'y a également pas de criticité au niveau de la synthèse du POE et les précurseurs sont disponibles commercialement.

Néanmoins le POE est un polymère semi-cristallin avec 80% de cristallinité impliquant une faible conductivité ionique, inférieure à 10^{-5} S/cm à température ambiante [13]. En effet, la diffusion des ions est assurée dans le POE par les parties amorphes du polymère. Ainsi il est nécessaire d'être au-dessus de sa température de fusion de 60°C pour obtenir une conductivité correcte [14]. Des valeurs supérieures à $1 \cdot 10^{-3}$ S/cm sont atteintes à partir de 80°C. Cependant, à ces températures, les complexes POE-Sel sont des liquides visqueux, le système ne peut donc plus être considéré comme « tout-solide ». Les propriétés mécaniques de l'électrolyte ne sont pas suffisantes pour empêcher la croissance de dendrites de Li-métal à l'électrode négative. Il est donc difficile d'avoir avec ces complexes un bon compromis entre conductivité ionique et propriétés mécaniques.

L'autre inconvénient du POE est sa faible stabilité à haut potentiel avec une limite à 3,8 V (vs Li⁺/Li). Cette limitation le prive des matériaux actifs les plus populaires du moment comme le NCA ou les différentes NMC nécessitant d'aller jusqu'à 4,1 – 4,2 V. Malgré ces contraintes, les systèmes lithium métal polymère (LMP) à base de POE ont été développés industriellement par le groupe Bolloré (entreprise Blue Solutions) pour une application de véhicule électrique en autopartage (Autolib', par exemple) et pour les applications stationnaires (Blue Zones). L'électrode positive est à base d'oxyde de vanadium (LiV₃O₈) ou de phosphate de fer (LiFePO₄), ces matériaux actifs étant compatibles avec la fenêtre électrochimique étroite du POE. Pour prévenir la croissance de dendrites, un second polymère a été ajouté, un copolymère du PVDF présentant des domaines cristallins aux températures de fonctionnement (70°C-90°C). Celui-ci permet donc d'améliorer la tenue mécanique de l'électrolyte.

Les récentes recherches sur le POE tentent de trouver des solutions pour résoudre le paradigme conductivité ionique/tenue mécanique. Une solution intéressante consiste à utiliser des copolymères à blocs, avec un bloc apportant une bonne tenue mécanique tel que le polystyrène (PS) et un bloc de POE dopé en sel pour amener la conductivité ionique. Ces matériaux présentent une nano-séparation de phase due à l'immiscibilité entre les blocs qui entraîne la formation de matériaux méso-structurés. Ainsi, le rapport volumique entre les blocs et la nature chimique des blocs sont autant de leviers pour optimiser les propriétés de ces électrolytes [15].

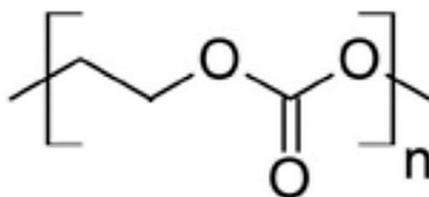


Figure 11 – Structure chimique du Poly(éthylène carbonate) (PEC)

Les polycarbonates sont une autre famille de polymères ayant suscité un intérêt grandissant et principalement le Poly(éthylène carbonate) (PEC) (Figure 11) dans des configurations « polymer in salt ». Dans cette configuration, la quantité de sel de lithium est très élevée correspondant classiquement à une molécule de sel pour deux monomères. Ce choix vient du fait, qu'à l'inverse du POE, la conductivité du PEC croît quasi linéairement avec la quantité de sel ajouté [16]. Même constat pour la T_g qui décroît avec des concentrations de sel élevées. Ces observations suggèrent fortement que la conduction ionique au sein du PEC est fondamentalement différente de celle du POE. Une conductivité intéressante de $4 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 40°C a été reportée [16]. Une très bonne stabilité électrochimique, notamment à haut potentiel permettrait d'envisager leur utilisation avec des matériaux actifs conventionnels allant jusqu'à 4 V (vs. Li⁺/Li) [17]. Cependant, avec ces taux de sel élevés, ces matériaux présentent de faibles propriétés mécaniques et doivent être associés à des séparateurs poreux ou des charges organiques ou inorganiques pour assurer leur rôle de séparateur.

2.1.2. Les électrolytes inorganiques

La grande famille des électrolytes solides inorganiques comprend un nombre important de matériaux ayant été étudiés pour leurs propriétés de conduction des ions lithium. De manière générale, ces matériaux présentent une conductivité ionique plus élevée à température ambiante que les polymères, jusqu'à atteindre voire dépasser celle des électrolytes liquides conventionnelles (Figure 12). Cependant, les propriétés de ces électrolytes inorganiques peuvent varier énormément d'un matériau à l'autre. Généralement une première distinction peut être faite en les séparant en deux catégories, les sulfures et les oxydes, leurs principaux candidats seront décrits dans cette partie.

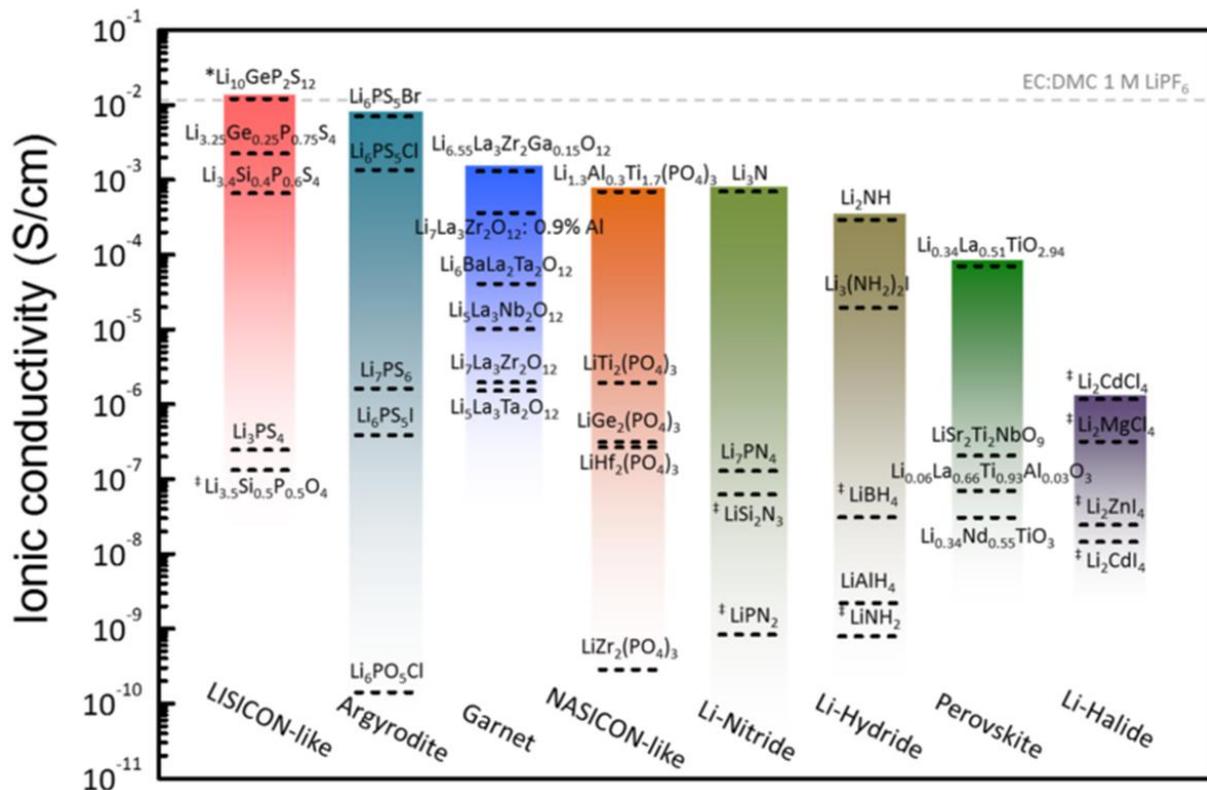


Figure 12 – Conductivités ioniques à température ambiante des principaux électrolytes inorganiques cristallins [18]

2.1.2.1. Les sulfures

Les électrolytes sulfures présentent généralement des conductivités supérieures à celles des oxydes du fait de la polarisabilité plus élevée et de la plus grande taille du soufre par rapport à l'oxygène. L'autre avantage principal comparé aux oxydes est leur capacité à pouvoir se densifier à température ambiante ou à température relativement peu élevée (<400°C), leur module d'Young se situe entre les oxydes et les polymères. En revanche les sulfures sont a priori moins stables à potentiel élevé, très sensibles à l'air et susceptible de former des composés toxiques (H₂S) en cas de défaillance de l'accumulateur [19]. Trois familles de composés sulfures ont été principalement étudiées ces derniers temps pour leur propriétés de conduction du lithium : les vitrocéramiques dans le système Li₂S-P₂S₅, les composés cristallins de type Li₁₀GeP₂S₁₂ (LGPS) et ceux de type argyrodites Li₆PS₅X (X= Cl, Br, I).

Les vitrocéramiques **Li₂S-P₂S₅** sont préparées à partir d'une phase vitreuse de Li₂S-P₂S₅ obtenue par fusion/trempe ou par mécanosynthèse [20]. La phase cristallisée Li₇P₃S₁₁ est formée après traitement thermique vers 200-300°C. Lorsque ces matériaux sont simplement compactés à froid, leur conductivité est déjà de l'ordre du 10⁻³ S/cm à température ambiante [21]. Cette valeur a pu peut être maximisée récemment en limitant la contribution résistive des joints de grains grâce à un rapide traitement thermique (280°C, 2h) après compaction [22]. La conductivité passe alors à 1,7.10⁻² S/cm, toujours à température ambiante. Ce même matériau présente une conductivité d'environ 10⁻³ S/cm à -35°C le rendant toujours fonctionnel. Les processus de conduction dans ces matériaux vitrocéramiques apparaissent multiples et complexes [23]. Cependant ce type de matériau n'est pas inactif électrochimiquement aux potentiels de travail des électrodes. En effet, le Li₂S-P₂S₅ forme des sulfates, sulfites et/ou des phosphates à l'interface avec l'électrode positive [24].

Le composé cristallin **Li₁₀GeP₂S₁₂** a été synthétisé pour la première fois par l'équipe du professeur Kanno à Tokyo en 2011 [25]. Ils mesurent une conductivité ionique élevée de $1,2 \cdot 10^{-2}$ S/cm à température ambiante créant un intérêt fulgurant pour cette famille de matériaux. Ce composé a une composition voisine de celle des thio-LiSiCON ($\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$) mais possède une structure cristalline différente. Il est aujourd'hui bien établi que la diffusion du lithium à température ambiante dans ce matériau se déroule dans les trois dimensions de manière relativement isotrope [26] ce qui est un point positif. La synthèse de ce matériau se fait entre 500-600°C sous atmosphère inerte. Au fil des années, la substitution de l'élément critique germanium a été réalisée par des éléments isovalents comme Si ou Sn, bien plus abordables tout en n'affectant que modérément les performances de conduction [27]. Récemment, l'équipe de Kanno a présenté le composé $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ de structure LGPS ayant une conductivité de $2,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm [28], un record pour un électrolyte solide et deux fois supérieure aux électrolytes liquides, ce qui est une prouesse en soit. Malgré certaines affirmations, la stabilité électrochimique du LGPS s'avère relativement limitée (réduction du Ge^{4+} en Ge^0 en dessous de 1.0 V vs. Li, oxydation de S^{2-} au-dessus de 2.8 V vs. Li) [29]. Sa forte réactivité à l'interface avec le Li-métal forme des produits qui n'ont pas de caractère passivant.

Les composés de type argyrodite **Li₆PS₅X** (X= Cl, Br, I) sont également une famille d'électrolytes sulfures très intéressante. La méthode de préparation consiste généralement en une étape de mécanosynthèse suivi d'une étape de calcination à 500-600°C permettant d'obtenir la phase argyrodite. Ainsi Rao *et al.* obtiennent une conductivité à température ambiante de $1,9 \cdot 10^{-3}$ S/cm pour le composé chloré et de $6,8 \cdot 10^{-3}$ S/cm pour le composé bromé [30]. Le composé à l'iode a une conductivité très faible de l'ordre de 10^{-7} S/cm comparé aux deux autres. Cela s'explique par l'absence de sites mixtes S^{2-}/X^- avec l'iode. Avec le brome et le chlore, on observe une délocalisation des charges plus importante facilitant la mobilité des ions lithium.

Boulineau *et al.* ont dans la même période formé la phase argyrodite dans une matrice amorphe de $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{LiX}$ uniquement avec une étape de mécanosynthèse optimisée. Leur composé $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ présente une bonne conductivité de $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ S/cm}$ à température ambiante. Ils effectuent également des mesures de voltamétrie cyclique (acier/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ /Li, 1 mV/s) indiquant une grande fenêtre de stabilité électrochimique allant de 0 à 7 V vs. Li. Ces composés sont ainsi de très bons candidats pour les systèmes tout-solide complets.

2.1.2.2. Les oxydes

Les électrolytes oxydes ont également fait l'objet d'études poussées ces dernières années. Comparés aux sulfures, ils possèdent généralement une meilleure stabilité chimique et électrochimique et se manipulent plus facilement. Cependant, bien que leur conductivité ait bien augmenté au cours des années, elle n'est pas encore au niveau des sulfures. L'inconvénient principal reste la nécessité de réaliser des traitements thermiques à haute température pour densifier le matériau.

Une mention spéciale peut être faite sur l'électrolyte vitreux **LIPON** (Lithium Phosphorus Oxynitride) qui ne possède pas les mêmes caractéristiques et dont sa vocation principale n'est pas d'intégrer les systèmes tout-solide dits « massifs ». Ce verre est généralement obtenu par dépôt en couche mince (pulvérisation cathodique) d'une cible de Li_3PO_4 sous atmosphère d'azote, formant ainsi un composé $\text{Li}_{3-x}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$. Le LiPON a été introduit dans les années 1990 par Bates *et al.* [31]. Le film obtenu, de quelques centaines de nanomètres, possède une conductivité ionique assez basse de l'ordre de 10^{-6} - 10^{-5} S/cm à température ambiante. Cependant ce procédé permet d'obtenir des surfaces très pures et d'aboutir à des contacts intimes avec les électrodes. De plus, sa grande fenêtre de stabilité électrochimique (0 - 5,5 V vs. Li) le rend compatible avec le Li-métal ainsi que la grande majorité des matériaux actifs de positive. Ainsi, cet électrolyte est devenu une référence dans les applications de microbatteries tout-solide. Nous ne nous attarderons pas d'avantage sur cette technologie ici pour se focaliser davantage sur les systèmes tout-solides massifs, bien moins matures.

Les électrolytes solides de structure **LiSICON** (lithium superionic conductor) ont été mentionnés pour la première fois en 1978 avec le composé $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$ [32]. Ces matériaux présentent une conductivité trop faible à température ambiante (10^{-7} S/cm) pour l'application de batterie tout-solide. Cependant, c'est en s'inspirant de cette structure que l'équipe de Kanno découvre en 2001 la famille des thio-LiSICON en remplaçant l'oxygène par le soufre [33]. Leurs travaux vont ensuite aboutir à l'avènement des composés de type LGPS, mentionnés dans la partie précédente.

Les électrolytes de type $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (**LLTO**) de structure pérovskite ont suscité un intérêt important dans les années 90 de par leur conductivité à température ambiante de 10^{-3} S/cm. Cependant, malgré cette bonne conductivité la présence du titane rend cet électrolyte instable en deçà de 1.5 V vs. Li. En effet, la réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+} en présence de lithium métallique crée une conductivité électronique incompatible avec les caractéristiques d'un électrolyte.

Une autre catégorie d'électrolyte oxyde céramique a fait l'objet d'études poussées ces dernières années, les **NaSiCON** (sodium superionic conductor). Comme son nom l'indique, ces matériaux sont initialement des conducteurs ion Na^+ mais leur homologues lithiés existent également. Deux composés doivent être mentionnés : le $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) et $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) avec une conductivité totale de $9 \cdot 10^{-4}$ S/cm pour le premier et de $4 \cdot 10^{-4}$ S/cm pour le deuxième [34] [35]. Cependant, le LATP présente une stabilité électrochimique insuffisante (du même ordre que pour le LLTO avec la présence du titane). Concernant le LAGP, sa composition riche en germanium pose des problèmes de coût évident. Plus récemment, la synthèse de composés $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$, toujours de structure NaSiCON, vise à pallier aux problèmes évoqués précédemment. Il est nécessaire d'effectuer un dopage pour stabiliser la phase rhomboédrique plus conductrice. Cette phase a pu être stabilisée avec un dopage au calcium, sa conductivité totale de $1,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm reste cependant inférieure aux composés précédents [36].

Plus récemment, une nouvelle catégorie de conducteurs ioniques de types oxy-halogénures de lithium **Li₃OX** (X=Cl, Br) de structure dite anti-pérovskite a montré des potentialités intéressantes. A l'état cristallisé, ces matériaux présentent en effet une conductivité ionique élevée à température ambiante de $1,9 \cdot 10^{-3}$ S/cm pour le composé $\text{Li}_3\text{OCl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$ et une conductivité électronique quasi-nulle [37]. Leur température de fusion relativement faible permet par ailleurs d'envisager la réalisation de films minces et/ou un co-frittage aisé avec les matériaux d'électrode.

Une variante amorphe de composition $\text{Li}_{3-2x}\text{Ba}_x\text{ClO}$ ($x=0.005$) présente une conductivité extrêmement élevée de $2,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm à température ambiante [38]. Le mécanisme de conduction privilégié implique la diffusion de lacunes de Li^+ . Enfin, plusieurs résultats tendent à montrer que ces composés sont stables vis-à-vis du lithium métallique, mais également à haut potentiel ($\text{gap} > 4.7$ eV). Une attention particulière devrait être donnée à ces composés récemment découverts (2012).

Enfin, une dernière catégorie d'électrolyte oxyde céramique a connu une très forte popularité ces dix dernières années : il s'agit des grenats de type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (**LLZO**). En effet, ces matériaux arrivent aujourd'hui à atteindre des conductivités ioniques de l'ordre de 10^{-3} S/cm à température ambiante sans présenter les problématiques de conductivité électronique des composés LATP et LLTO. Ils sont ainsi stables électrochimiquement face au Li-métal mais également à haut potentiel (5 – 6 V vs Li). Le LLZO est également particulièrement inerte, stable en température et ne présente pas de problème de toxicité. Pour toutes ces raisons, ce matériau a semblé être un choix pertinent pour ces travaux de thèse et a été choisi pour élaborer une cellule tout-solide complète. La troisième partie de ce chapitre lui sera consacré.

Il faut cependant préciser qu'à ce jour, aucun électrolyte ne remplit l'ensemble des critères requis pour une application tout-solide. Le LLZO ne déroge pas à cette règle. En effet, sans compter les problématiques inhérentes à la mise en forme d'un électrolyte céramique, le LLZO contient des éléments chimiques problématiques. En effet, sans être aussi critique que le germanium dans le LAGP, le zirconium et surtout le lanthane ne sont pas des éléments très abondants et pourront poser problème si la demande augmente [39]. De plus, les densités élevées de ces deux éléments (6,5 et 6,2) rendent l'électrolyte LLZO aussi lourd que les matériaux actifs de positive ce qui pourra poser problème en terme de densité d'énergie massique pour la batterie.

2.2. Les systèmes tout-solide complets et leur maturité

Nous avons pu voir que la littérature est très abondante concernant l'étude des électrolytes solides. En revanche, le nombre d'articles décrivant la réalisation et le fonctionnement de cellules tout-solide complètes est assez restreint et souvent assez pauvre en données chiffrées (composition, dimension etc.). Il est alors difficile de déterminer le niveau réel de performance de chacun de ces prototypes et de les comparer.

Dans la famille des électrolytes oxydes, la réalisation d'accumulateurs à base de LLZO représente la majorité des travaux, ceux-ci seront détaillés dans la troisième partie de ce chapitre.

En revanche, les exemples de systèmes tout-solide les plus aboutis sont ceux avec un électrolyte de la famille des sulfures (LGPS, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ou argyrodite). Ils sont généralement issus des travaux de centres de R&D industriels ou technologiques asiatiques comme : Samsung R&D, Japon [40][41][42] ; Institut de Génie des Matériaux de Ningbo, Chine [43][44] ; KETI/UNIST, Corée [45][46]; Institut de Technologie de Tokyo en partenariat avec Toyota, Japon [25][28].

L'assemblage des cellules complètes se fait par simple pressage à froid. Cette pression doit être en revanche constamment maintenue pour un bon fonctionnement de la cellule. Dans cette configuration les électrodes positives sont dites composites, constitués d'un matériau actif généralement de type LCO, NCA ou NMC mélangé intimement avec l'électrolyte soufré et un additif conducteur électronique. La formulation et la mise en forme de cette électrode composite dense est capitale. En effet, dans un système Li-ion conventionnel, l'électrode poreuse sera remplie d'électrolyte liquide *a posteriori*, ce qui n'est pas possible dans un système tout-solide. Le matériau actif doit être traité pour obtenir un revêtement protecteur de $\text{Li}_2\text{O-ZrO}_2$ ou LiNbO_3 . Ce revêtement est nécessaire pour éviter le contact direct entre le matériau actif et l'électrolyte soufré, ce dernier n'étant pas stable électrochimiquement. L'électrode négative est souvent un alliage Li-In, principalement pour des raisons de stabilité également.

Toyota est probablement l'industriel travaillant et investissant le plus sur la technologie tout-solide. Son partenariat avec le groupe du professeur Kanno a récemment donné de nouveaux résultats marquants avec leur nouvelle composition de l'électrolyte de type LGPS : $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ ($2,5 \cdot 10^{-2}$ S/cm) [28]. Un système tout-solide typé puissance a été élaboré avec cet électrolyte, comprenant une anode en $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) et une cathode en LiCoO_2 (LCO). Cette cellule a pu délivrer 70% de sa capacité à un régime très élevée de 60C (charge/décharge en 1 min) à 25°C (Figure 13, a), mais également à -30°C à un régime de 0.9C (Figure 13, b). Une très bonne tenue en cyclage à fort régime (100°C, 18C) a permis d'obtenir une rétention de capacité de 78% sur 500 cycles (Figure 13, c). Ces résultats, inatteignables par une technologie Li-ion conventionnelles, confirment bien que les systèmes tout-solides sont capables de créer la rupture technologique qui est attendue d'eux.

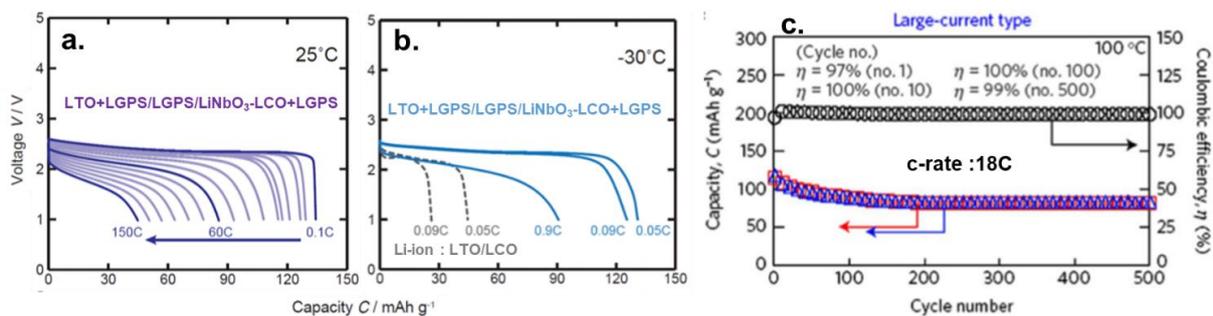


Figure 13 – Cellule tout-solide LTO/LGPS/LCO : courbes de décharges à différents régimes à 25°C (a.) et -30°C (b.) ; tenue en cyclage à 100°C (c.)

Déjà en 2012, Toyota présentait un prototype de batterie tout-solide avec un électrolyte LGPS faisant fonctionner une trottinette (7 cellules de 4V en parallèle) [47]. Dans le même temps, ils annonçaient la mise sur le marché des premières batteries tout-solides dès 2020 [48]. Cependant, dans une interview de 2018, un dirigeant de Toyota a reconnu que la maturité de cette technologie n'était pas encore atteinte, une commercialisation du tout-solide en 2030 serait plus réaliste [49].

Egalement en 2018, la SAFT annonce la création d'une alliance européenne avec Solvay, Manz, Siemens et bien d'autres acteurs (industriels et académiques) dans le but de développer la technologie tout-solide. Ce projet sur sept ans pourrait aboutir à la création d'une usine d'une capacité d'un GWh [50]. Beaucoup d'autres acteurs industriels dans le monde cherchent également à développer la batterie tout-solide qui créera la réelle rupture technologique attendue et nécessaire. Cependant nous avons pu constater que les batteries tout-solides massives sont encore au stade de la recherche académique et industrielle.

3. L'électrolyte céramique de structure grenat

3.1. Propriétés de conductivité du lithium dans les grenats, la genèse

Les oxydes de type grenat ont une structure idéale de formule chimique $A_3B_2(XO_4)_3$ cristallisant dans un réseau cubique centré appartenant au groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ [51]. Les sites cationiques A, B et X ont respectivement une coordinance avec l'oxygène de VIII, VI et IV. Les grenats synthétiques sont principalement connus pour leurs propriétés magnétiques et diélectriques dans les dispositifs micro-ondes avec la famille des matériaux « YIG » [52]. Ils sont également utilisés pour leur propriété optique dans les applications laser avec la famille des matériaux « YAG » [53].

Plus récemment, les grenats ont été étudiés pour une autre propriété : leur conductivité ionique lorsque le grenat contient du lithium en excès ($n_{Li} > 3$). L'équipe de Thangadurai et Weppner fut la première en 2003 à mesurer une conductivité ionique du Li^+ dans un grenat [54]. Leur oxyde de composition nominale $Li_5La_3M_2O_{12}$ ($M = Nb$ or Ta) avait une conductivité ionique totale de l'ordre du 10^{-6} S/cm à température ambiante ($RT=25^\circ C$) et une énergie d'activation d'environ 0,4 eV. Deux ans plus tard, cette même équipe obtient une conductivité totale de 10^{-5} S/cm à RT avec un grenat de formule $Li_6ALa_2M_2O_{12}$ ($A = Ca, Sr$ ou Ba ; $M = Nb$ ou Ta) [55]. Durant plusieurs années la synthèse de ces composés a été reproduite avec de légères variations de compositions sans jamais réussir à dépasser 10^{-5} mS/cm à RT. En 2007, Murugan, accompagné de Thangadurai et Weppner parviennent à synthétiser un nouveau grenat de formule $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZO) en substituant le cation M par du zirconium, confirmant ainsi que la structure du grenat pouvait s'accommoder de 7 lithium par unité formulaire. Ils ont obtenu une conductivité totale de $3 \cdot 10^{-4}$ S/cm à RT et une énergie d'activation d'environ 0,3 eV [56] ce qui représentait à l'époque la plus haute valeur pour un conducteur oxyde d'ions lithium. Les grenats enrichis au lithium sont devenus dès lors des candidats sérieux en tant qu'électrolyte solide pour les batteries lithium tout-solide, se traduisant par une augmentation significative des études menées sur cette famille de matériaux comme le montre le graphique de la Figure 14.

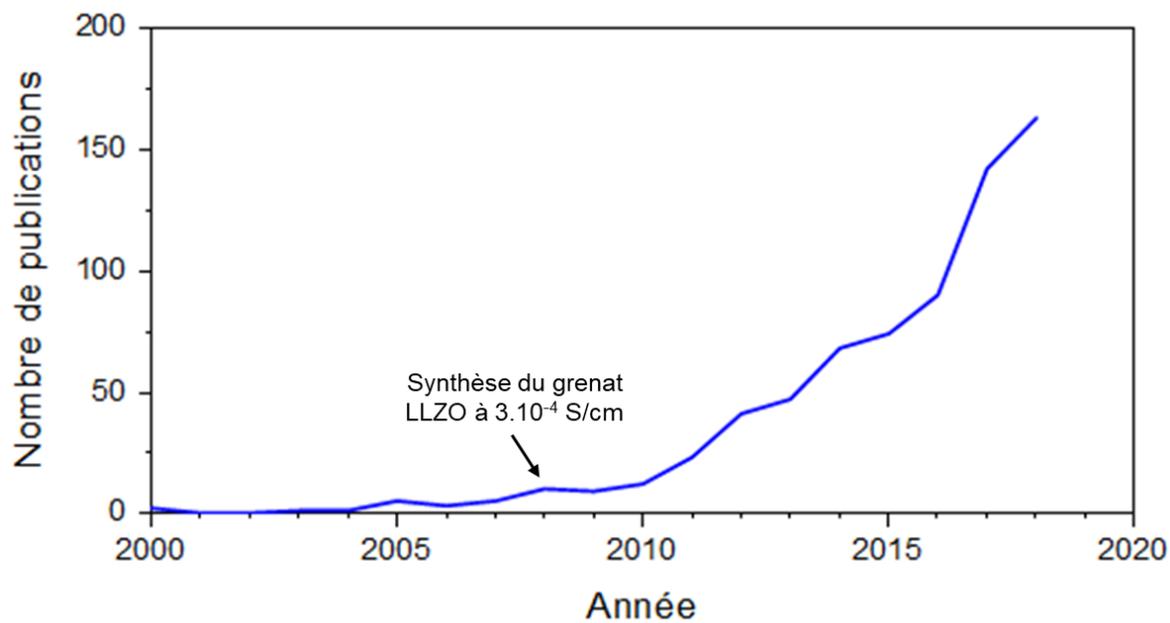


Figure 14 - Évolution du nombre de publications portant sur les grenats au lithium (source Scopus)

3.2. Mécanismes de conduction ionique dans les grenats

Depuis les premiers résultats de 2003, des équipes se sont efforcées d'étudier la structure et les mécanismes de conduction ionique des grenats de type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$. En 2006, Cussen [57] confirme par diffraction de neutrons, que ces composés cristallisent bien dans le groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ avec une structure s'organisant selon un squelette $[\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}]^{5-}$ constitué de dodécaèdres LaO_8 (site 24c) et d'octaèdres MO_6 (site 16a). Il confirme également la présence d'ions Li^+ aux sites tétraédriques 24d et aux deux sites octaédriques 48g et 96h. Les LiO_4 tétraédriques (Li1) sont isolés les uns des autres alors que les LiO_6 octaédriques (Li2) sont reliés à quatre autres LiO_6 par les arêtes et à deux LiO_4 par les faces, le détail de la structure est présenté sur la Figure 15. Les différentes études structurales montrent que les taux d'occupations des ions Li^+ dans les sites tétraédriques et octaédriques contrôlent directement la conductivité ionique du grenat [58]. Cussen et O'Callaghan montrent que le déplacement des ions Li^+ par sauts (*hopping*) est associé à la haute mobilité de ceux-ci dans les sites octaédriques causée par la forte répulsion statique due à la courte distance Li1-Li2 [59]. Cependant les sites tétraédriques Li1 sont très stables, piégeant ainsi les Li^+ .

Il est donc nécessaire d'avoir un excès stœchiométrique en lithium (Li_{3+x}) dans le grenat pour commencer à remplir les sites Li2, les Li1 étant pleins, et donc amorcer la mobilité des ions Li^+ .

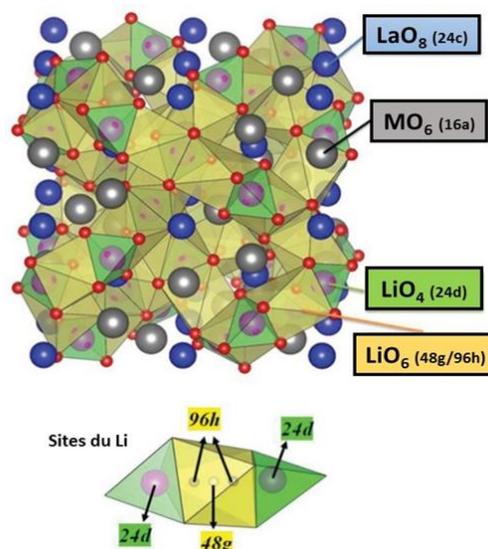


Figure 15 - Structure cristalline du grenat $\text{Li}_{3+x}\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ [60]

S'aidant de calculs *ab initio*, Xu *et al.* [60] proposèrent deux chemins possibles (A et B) pour la migration des Li⁺ dans des grenats enrichis en lithium (Figure 16). Dans le chemin A, l'ion Li⁺ saute entre deux sites octaédriques (Li2) contournant son voisin en Li1. Ce chemin semble favorable pour les phases grenat à 5 Li. Des analyses RMN du solide ^{du} lithium vont dans le sens de ce modèle où la conduction se fait principalement entre sites Li2 sans implication des sites Li1 [58]. En augmentant d'avantage la concentration en Li dans le grenat (5 → 7) les modèles montrent étonnamment qu'une partie des sites Li1 se vident donnant lieu au chemin de migration B, plus complexe. Dans celui-ci, l'ion Li⁺ du site Li2 passe brièvement par l'un des coins du site Li1 vacant pour atteindre le second site Li2.

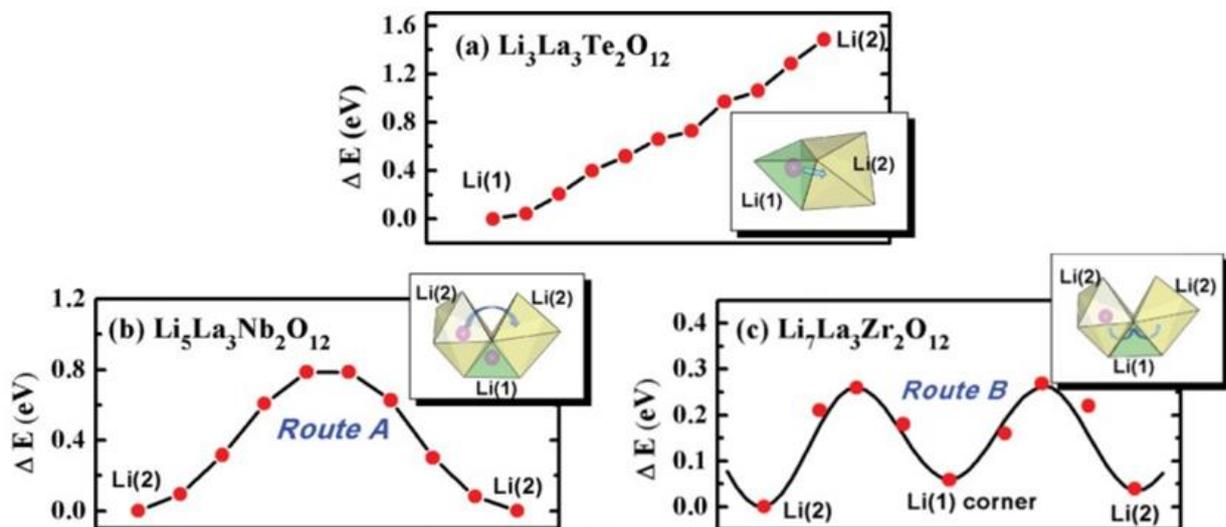


Figure 16 - Chemins de conduction possibles dans des grenats à différentes concentrations en Li [60]

Les énergies d'activation (Figure 16) diminuent lorsque la concentration en Li dans le grenat augmente passant de 0,8 eV avec 5 Li à 0,3 eV avec 7 Li. Des études récentes sur les propriétés de transport électronique des grenats de type $\text{Li}_{5+2x}\text{La}_3\text{Ta}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_{12}$ se sont révélés très cohérentes avec le modèle précédent [61]. Les énergies d'activations obtenues sont de 0,69 eV pour la composition à 5,5 Li, 0,54 eV pour 6 Li et 0,34 eV pour 6,5 Li. Elles correspondent très bien aux valeurs théoriques des deux chemins de migration A et B.

La Figure 17 résume l'impact de la concentration en Li dans le grenat sur l'évolution de l'occupation de ses sites et donc également de la conductivité ionique. Les meilleures performances sont obtenues avec des grenats très enrichis en lithium comme le composé $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) de Murugan.

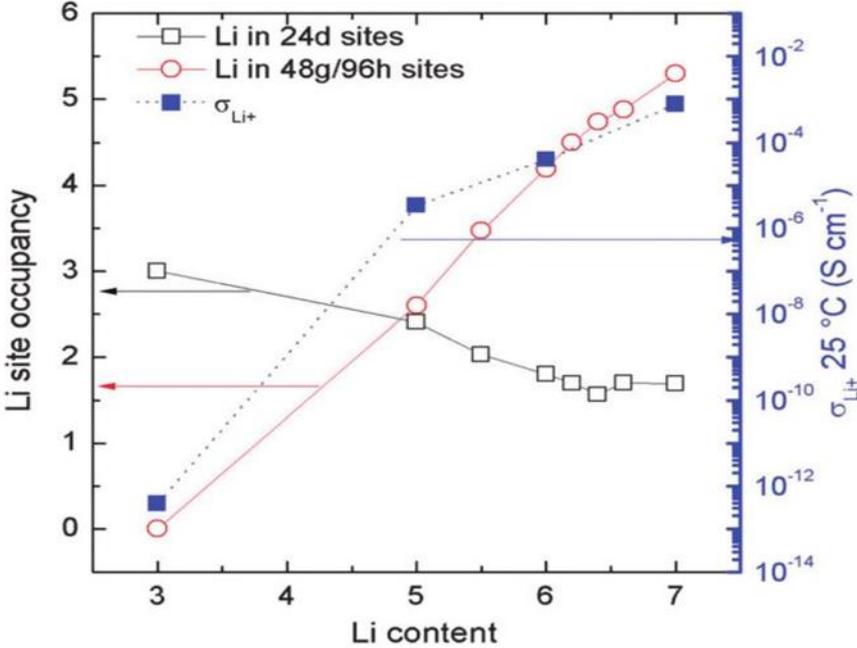


Figure 17 - Corrélation entre occupation des sites du Li et conductivité dans les grenats (résultats expérimentaux) [58]

3.3. Cas particulier des grenats de type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, très riches en lithium

Lors de la première synthèse du composé LLZO « hautement conducteur » en 2007, Murugan confirma par DRX que l'oxyde cristallise bien dans la structure du grenat cubique ($Ia\bar{3}d$) de paramètre de maille 12,968 Å [56]. Cependant, deux ans plus tard, Awaka *et al.* synthétisent un composé polymorphe du grenat LLZO avec une structure tétragonale de groupe d'espace $I4_1/acd$ [62]. Les paramètres de maille de cette structure sont : $a = 13,134$ Å et $c = 12,663$ Å. Mais surtout, ils mesurent une conductivité ionique de $1,63 \cdot 10^{-6}$ S/cm à RT ($E_a \approx 0,54$ eV), soit deux ordres de grandeur de moins que le composé de Murugan. La même année, Percival *et al.* publient des résultats similaires avec le composé $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Sn}_2\text{O}_{12}$, un grenat tétragonale et une conductivité d'environ 10^{-6} S/cm [63]. Ces deux équipes ont déterminé les nouveaux sites du lithium dans cette structure tétragonale ainsi que leur taux d'occupation. Les Li^+ occupent les sites tétraédriques 8a et les deux sites octaédriques distordus 16f et 32g.

Mais à l'inverse de ceux de la structure cubique, ces sites sont tous complètement remplis induisant une organisation très ordonnée des ions Li limitant grandement leur mobilité d'où la faible conductivité ionique pour ces grenats de structure tétragonale.

La question se pose alors de savoir comment l'équipe de Murugan a pu stabiliser le grenat cubique LLZO « hautement conducteur ». Les études menées en 2011 par Geiger *et al.* [64] sur la stabilité des phases du grenat LLZO permettent d'y voir plus clair. Ils ont synthétisé le composé LLZO suivant deux protocoles différents, dans un cas les calcinations ont été effectuées dans des creusets en alumine, dans l'autre cas des creusets en platine ont été utilisés. En utilisant des techniques comme la microsonde de Castaing, l'ICP-MS et la RMN ^{27}Al -MAS, ils démontrent la présence d' Al^{3+} sur les deux sites du lithium (Li1/Li2) pour un LLZO synthétisé en creuset alumine. Le grenat synthétisé ainsi possède la phase cubique alors que celui synthétisé en creuset platine a gardé la phase tétragonale. Ils en déduisent que la substitution $3\text{Li}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+}$ qui a eu lieu a permis de stabiliser la phase cubique du LLZO en recréant ainsi deux lacunes aux sites du lithium pour un Al^{3+} .

La même année, Buschman *et al.* détaillent les conditions nécessaires pour obtenir cette substitution avec l'aluminium [65]. Ils réussissent à obtenir le LLZO cubique par dopage à l'ion Al^{3+} soit en utilisant un creuset en alumine soit en ajoutant intentionnellement de l'alumine dans les précurseurs. Ils insistent sur le fait que pour obtenir la phase cubique dans le cas d'un dopage venant du creuset il faut effectuer plusieurs calcinations à haute température ($1125^{\circ}C$) avec des étapes de broyage de la poudre entre chaque calcination, maximisant ainsi les interactions poudre/creuset. Avec ces nouvelles informations nous pouvons en déduire que Murugan, en 2007, a réussi à obtenir la phase cubique du LLZO, et donc une conductivité élevée, très probablement grâce à un dopage non intentionnel d'ion Al^{3+} via le creuset. Dans son protocole expérimental, la nature du creuset n'est pas indiquée mais on y retrouve bien les multiples étapes de calcinations allant jusqu'à $1125^{\circ}C$ avec un broyage entre chaque calcination [56]. En revanche, dans les protocoles de synthèses d'Awaka et Percival de 2009, les calcinations ne dépassent pas $980^{\circ}C$. Donc même en utilisant des creusets en alumine, les conditions n'étaient pas réunies pour parvenir à un dopage issu du creuset. Leurs grenats LLZO avaient donc conservé la phase tétragonale, peu conductrice.

Pour résumer, le grenat de type $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$ peut effectivement s'accommoder de 7 lithium par unité formulaire ($x=4$), mais dans cette configuration la phase thermodynamiquement stable est la phase tétragonale du grenat (t-LLZO). Dans cette structure, tous les sites du Li sont occupés et ordonnés, entravant la mobilité de celui-ci. Le seul moyen de parvenir à la phase cubique standard du grenat est de doper la structure pour retrouver un désordre et des lacunes dans les sites du Li. Non intentionnel dans un premier temps, ces dopages du grenat de type LLZO vont devenir progressivement maîtrisés et diversifiés pour tenter d'accroître davantage la conductivité du matériau. Ces nouvelles stratégies de dopage sont détaillées dans la partie suivante.

3.4. Stratégie de dopage des grenats de type LLZO

En 2012, l'équipe de Rangasamy *et al.* a mené un plan d'expériences ayant permis d'obtenir les quantités optimales d'aluminium et de lithium nécessaires afin de stabiliser la phase cubique du LLZO (c-LLZO) [66]. Pour s'affranchir de la contribution du creuset en alumine au cours de la calcination, un dépôt de nitrure de bore a été utilisé à l'intérieur du creuset. Ils montrent ainsi que le dopage à l'aluminium stabilise la phase c-LLZO à partir de 0,204 moles d' Al^{3+} avec un optimum à 0,24, pour 7 moles de lithium initiales (Figure 18).

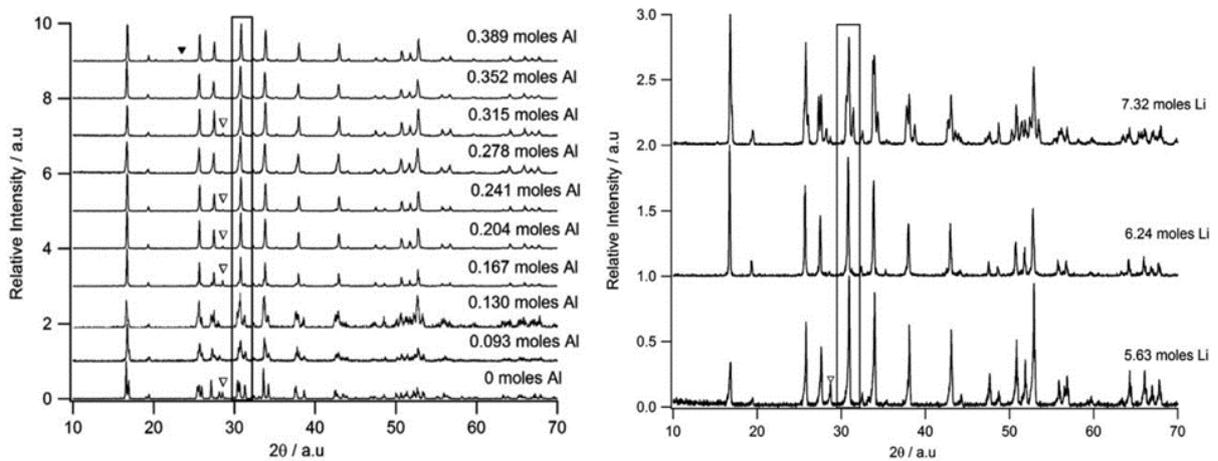


Figure 18 - Diffractogrammes X montrant l'évolution de la phase du LLZO en fonction de la concentration d'aluminium (à droite) et de lithium (à gauche) : région à $2\theta=30^\circ$ pic unique \rightarrow c-LLZO, plusieurs pics \rightarrow t-LLZO

Avec des analyses élémentaires par ICP (spectrométrie à plasma à couplage inductif), ils confirment que la quantité finale d'aluminium dans le LLZO est bien identique à la quantité initialement introduite. En revanche, ils ne retrouvent que 6,24 moles de lithium dans le composé final pour les 7 moles de lithium initialement introduites. Cette perte d'environ 10 wt% provient de l'évaporation/diffusion d'une partie du lithium en surface au cours des étapes de calcinations. La composition optimale et ajustée du LLZO cubique dopé aluminium est : $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ avec un excès de 10 wt% de lithium. Cette stœchiométrie est devenue un standard lorsque l'aluminium est utilisé comme dopant [67][68][69], elle sera également utilisée dans ces travaux de thèse.

Ces dernières années, de nombreux dopants autres que l'aluminium ont été testés afin de stabiliser la phase c-LLZO et d'observer leur impact sur la conductivité du grenat. L'autre dopant « supervalent » couramment utilisé sur les sites du Li⁺ est l'ion gallium Ga³⁺ [70][71][72]. Des dopages supervalents du Zr⁴⁺ par Ta⁵⁺ ou Nb⁵⁺ sont également courants pour baisser la concentration en Li et créer les lacunes nécessaires [73][74]. Il existe également des dopages « subvalents » pour La³⁺ comme Ca²⁺ ou Sr²⁺ [75][76][77]. Tous ces nouveaux dopants permettent bien de stabiliser la phase c-LLZO mais leurs mécanismes de substitution et leurs emplacements dans la structure du grenat ne sont pas encore clairement identifiés. Récemment, Miara *et al.* ont utilisé la méthode de calcul DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) pour obtenir les énergies de défauts et les sites d'accueils préférentiels de tous les cations susceptibles d'entrer dans la structure du grenat LLZO [78]. Dans le tableau récapitulatif proposé par Miara *et al.* (Figure 19), nous retrouvons bien les dopants cités précédemment ainsi que leurs sites préférentiels et leurs degrés d'oxydation. Il en ressort cependant de nouvelles possibilités intéressantes de dopage comme par exemple l'ion zinc Zn²⁺ qui a une énergie de défaut légèrement plus faible que l'aluminium pour le site du Li. L'ion étain Sn⁴⁺ peut également être envisagé comme dopant isovalent de Zr⁴⁺ avec une énergie de défaut basse de 0,33 eV. D'autres possibilités plus inattendues sont mentionnées comme des dopages « subvalents » du site Zr par Mg²⁺ et Sc³⁺.

Stability of Dopants in $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ Garnet

1 IA																		18 VIIIA				
1	2	3 IIIA		4 IVB	5 VB	6 VIB	7 VIIB	8 VIIB	9 VIIB	10 VIIB	11 IB	12 IIB	13 IIIA	14 IVA	15 VA	16 VIA	17 VIIA	He				
1+ H 2.660													3+ B 2.210	4+ C 2.710	3+ N 3.950	O 2.640	F 2.750	Ne				
2	2+ Li 1.020	2+ Be 1.020											3+ Al 1.360	4+ Si 2.350	3+ P 3.550	4+ S 2.640	5+ Cl 2.750	Ar				
3	1+ Na 2.340	2+ Mg 1.220											3+ Al 1.360	4+ Si 2.350	3+ P 3.550	4+ S 2.640	5+ Cl 2.750	Ar				
4	1+ K 2.360	2+ Ca 1.030	3+ Sc 0.760	4+ Ti 0.430	5+ V 2.000	3+ Cr 1.050	4+ Mn 0.530	3+ Fe 1.324	4+ Co 0.900	2+ Ni 1.270	2+ Cu 1.740	2+ Zn 1.320	3+ Ga 1.160	4+ Ge 1.110	5+ As 2.160	4+ Se 1.240	3+ Br 3.080	Kr				
5	1+ Rb 1.290	2+ Sr 0.700	3+ Y 0.490	Zr Zirconium 0.110	5+ Nb 0.920	4+ Mo 0.130	4+ Tc -0.610	4+ Ru 0.310	3+ Rh 0.990	4+ Pd 0.220	1+ Ag 2.750	2+ Cd 1.090	3+ In 0.790	4+ Sn 0.310	5+ Sb 0.980	4+ Te 1.440	5+ I 0.980	Xe				
6	1+ Cs 3.100	2+ Ba 1.260	La-Lu Lanthanide 0.110	4+ Hf 0.110	5+ Ta 0.940	4+ W 1.270	Re Rhenium 0.390	Os Osmium 0.270	4+ Ir 0.390	4+ Pt 0.270	3+ Au 2.390	2+ Hg 1.940	3+ Tl 1.110	4+ Pb 0.360	3+ Bi 0.700	Po Polonium	At Astatine	Rn				
7	Fr Francium	Ra Radium	Ac-Lr Actinide	Rf Rutherfordium	Db Dubnium	Sg Seaborgium	Bh Bohrium	Hs Hassium	Mt Meitnerium	Ds Darmstadtium	Rg Roentgenium	Uub Ununbium	Uut Ununtrium	Uuq Ununquadium	Uup Ununpentium	Uuh Ununhexium	Uus Ununseptium	Uuo Ununoctium				
			La Lanthanum 0.230	4+ Ce 0.230	3+ Pr 0.220	3+ Nd 0.140	3+ Pm 0.260	3+ Sm 0.220	2+ Eu 1.530	3+ Gd 0.350	3+ Tb 0.440	3+ Dy 0.500	3+ Ho 0.560	3+ Er 0.660	3+ Tm 0.740	3+ Yb Ytterbium 0.930	3+ Lu Lutetium 0.930					
			3+ Ac 0.010	4+ Th 1.050	5+ Pa 0.860	U Uranium	5+ Np 11.30	5+ Pu 13.30	Am Americium	Cm Curium	Bk Berkelium	Cf Californium	Es Einsteinium	Fm Fermium	Md Mendelevium	No Nobelium	Lr Lawrencium					

■ Li-site (1+) ■ La-site (3+) ■ Zr-site (4+)

Oxi: Symbol, Defect

Figure 19 - Sites et états d'oxydation préférentielle des dopants dans le LLZO (calculs DFT). Une couleur foncée signifie une plus faible énergie de défaut [78]

Les nombreuses synthèses de grenats LLZO effectuées ces dernières années aboutissent à des valeurs de conductivité ionique très variables allant de 10^{-4} S/cm à 10^{-3} S/cm. Très souvent dans ces nouvelles compositions de grenats, la nature du ou des dopants ainsi que leurs teneurs sont avancées comme facteurs principaux de l'évolution de la conductivité. Un des résultats marquants vient de l'équipe de Li *et al.* qui, avec le composé $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$, obtient une conductivité d'environ 1.10^{-3} S/cm ($E_a=0,35$ eV) [79]. Cependant, pour une composition quasiment identique, une autre équipe obtient une conductivité 30% plus faible [80]. Ces fluctuations n'ont rien d'étonnant car la composition du grenat LLZO est loin d'être le seul paramètre faisant varier la conductivité totale. Les conditions de synthèse et les méthodes de densification sont également des facteurs clés comme nous allons le voir dans les parties suivantes.

3.5. Voies de synthèse du grenat LLZO et mécanismes réactionnels

Synthèse « tout-solide »

La synthèse par voie dite « tout solide » est la méthode la plus largement utilisée dans la littérature pour obtenir l'oxyde LLZO ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) de structure grenat à commencer par l'équipe de Thangadurai et Murugan [56]. Dans celle-ci, les précurseurs de lithium, lanthane, zirconium et du ou des dopants choisis sont sous formes d'oxydes, hydroxydes ou carbonates. Ces poudres doivent être intimement broyées et mixées afin d'obtenir un mélange réactionnel homogène. Le broyage à main au mortier/pilon [81] a rapidement laissé place aux broyeurs à billes, plus efficaces, plus reproductibles et permettant de préparer de bien plus grandes quantités de poudre. Les importantes énergies transmises des billes à la poudre peuvent provenir de mouvements centrifuges [82] ou planétaire rapides [73] [77]. Ces broyages se font généralement par voie liquide avec comme dispersant de l'isopropanol [55] [56]. Après une étape de séchage, le mélange de précurseurs doit subir une ou plusieurs étapes de calcination à haute température afin d'obtenir la phase du grenat. La première synthèse du LLZO par Murugan en 2007 [56] comportait une première calcination à 900°C puis une seconde à 1125°C avec une étape intermédiaire de broyage à billes. Ce protocole à deux étapes a été le plus utilisé afin d'obtenir un produit le plus pur possible avec cependant une diminution progressive des températures comme par exemple la première étape à 800°C et la deuxième à 950°C [77].

Cette voie de synthèse « tout solide » sera privilégiée dans ces travaux de thèse avec des propositions d'amélioration et d'optimisation.

Synthèses en voie liquide

Ces dernières années, des synthèses du grenat LLZO par voies liquides ont également été décrites dans la littérature. Elles peuvent être généralement classées en deux catégories : les synthèses par voie sol-gel et par co-précipitation. Ces procédés comprenant des précurseurs dissous permettent un mélange à l'échelle moléculaire des réactifs. Ainsi ceux-ci peuvent réagir à de plus basses températures et sur des durées de traitement plus courtes avec moins voire aucune étape de broyage à billes.

Ici, le contrôle de la morphologie et de la taille des particules peut se faire de manière précise et permet d'obtenir des distributions uniformes de taille.

Les synthèses sol-gel sont souvent des variantes de la méthode dite de Pechini [83]. Dans cette technique, on utilise l'acide citrique comme agent chélatant pour former des complexes en solution avec les cations de précurseurs. L'ajout de l'éthylène glycol et d'une activation thermique permet une transestérification en chaîne formant un gel polymère dans lequel les cations sont piégés de façon homogène. Le mécanisme est présenté sur la Figure 20.

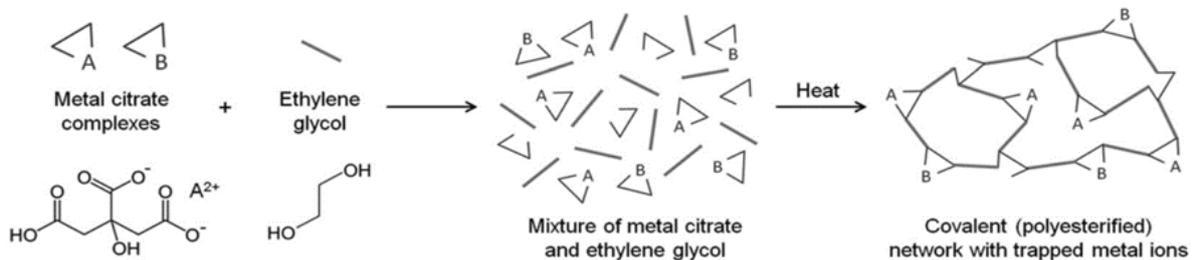


Figure 20 - Schéma d'une réaction de type Pechini [84]

Un protocole [84] de de cette méthode appliqué à la synthèse du LLZO est donné en exemple sur la Figure 21.

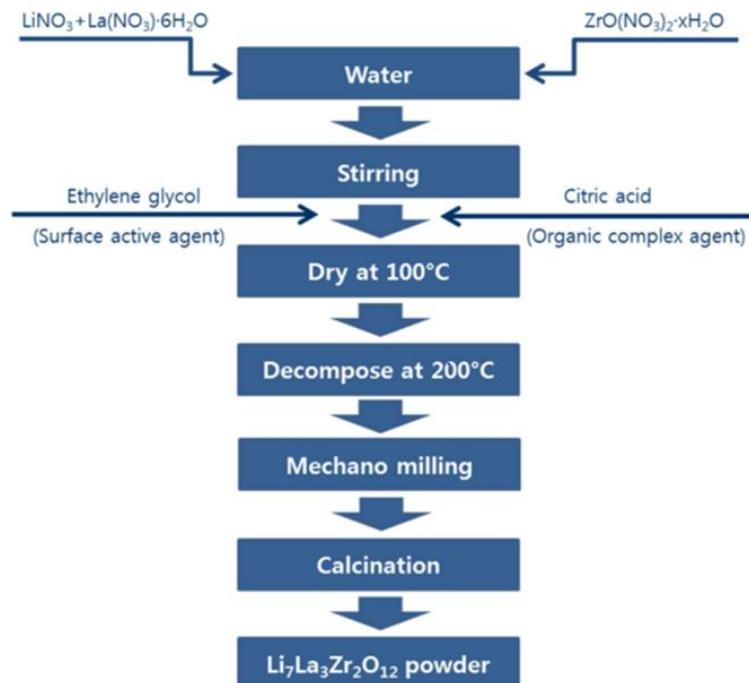


Figure 21 – Protocole de synthèse du LLZO par sol-gel Pechini [84]

Cette méthode peut permettre un contrôle de la taille des particules et d'atteindre des tailles de particules nanométriques pour les produits de synthèse [85]. On retrouve dans la littérature des ratios 2:1 entre l'acide citrique et l'éthylène glycol [84], [86], également des ratios de 3:2 [87], [88], [89] et même 1:1 [90]. Il semblerait donc que les mécanismes précis de complexation et de polyesterification ne sont pas encore parfaitement maîtrisés. Dans ces exemples, la phase cubique du LLZO est obtenue à des températures légèrement plus faibles comparées à la voie « tout solide », environ 900°C.

Les techniques de co-précipitation sont la seconde grande famille de synthèse par voie liquide. Une première équipe du Michigan a utilisé cette technique à plusieurs reprises en 2012 ([91] [81] [70]). Généralement avec cette technique, les précurseurs nitrates sont dissous en solution aqueuse puis sont précipités sous forme d'hydroxydes par ajout d'ammoniaque (NH_4OH) et récupérés ensuite par filtration ou centrifugation [92] [93]. La difficulté réside dans l'identification du pH pour atteindre la précipitation complète de toutes les espèces. Langer *et al.* [93] expliquent que les espèces La^{3+} commencent à précipiter en hydroxydes à partir de $\text{pH}=8$, alors que la plus grande fraction de précipitation d' Al^{3+} est à $\text{pH}=7$. Ils décident de fixer le pH à 9,5 en ayant un très léger excès d'aluminium.

Le principal inconvénient de la co-précipitation par rapport à la technique sol-gel réside dans l'impossibilité d'inclure le lithium dans le processus de précipitation car il est extrêmement difficile de faire précipiter l'hydroxyde de lithium. Une des solutions est d'ajouter le précurseur de lithium après avoir récupéré le précipité puis d'effectuer un broyage du mélange avant calcination [92] [93]. L'autre possibilité consiste dissoudre le lithium avec le reste des précurseurs et d'évaporer la phase aqueuse après précipitation des autres composés [94]. Cette solution a également été choisie par l'équipe du Michigan où une technique de séchage de la solution par micro-ondes a été utilisée.

Synthèse par technique NSP

Récemment une technique de synthèse moins usuelle appelée Nebulized Spray-Pyrolysis (NSP) a également été testée par une équipe en Allemagne dans le but d'obtenir le grenat LLZO [45] [46]. Ici les précurseurs, également des nitrates, sont passés dans un nébuliseur après être mis en solution. Les particules de précurseurs sont ensuite pulvérisées à 900°C sous une pression de 900 mbar, le schéma du processus est illustré sur la Figure 22. En sortie, ils obtiennent des particules cristallines sphériques nanométriques d'environ 10 nm sans résidus organiques. L'inconvénient principal de cette technique est que les nanoparticules obtenues ne contiennent pas la phase du grenat mais des phases de type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ainsi que du Li_2CO_3 . Il est donc nécessaire de passer malgré tout par une étape de calcination pour obtenir la phase c-LLZO. L'échelle nanométrique permet cependant d'avoir la bonne phase en seulement 3h à 900°C. L'autre limitation semble être la vitesse d'obtention des nano précurseurs par NSP, le débit indiqué étant de 100 mL/h en entrée.

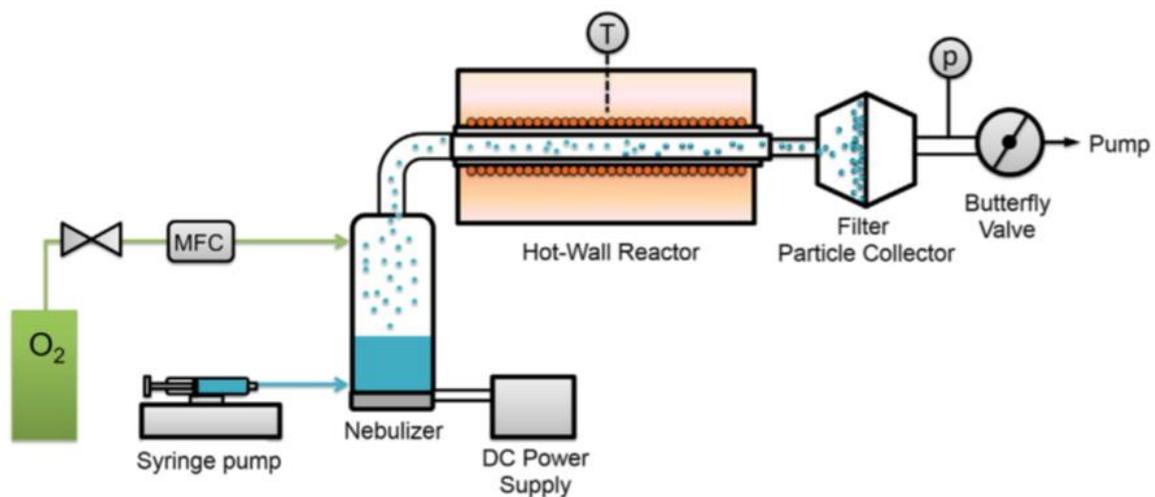


Figure 22 – Schéma du fonctionnement de la technique de synthèse par NSP [45]

Compréhension du mécanisme réactionnel

Toutes les voies de synthèse présentées précédemment nécessitent une ou plusieurs étapes de calcination afin d'obtenir la phase cubique du grenat LLZO. Les mécanismes réactionnels évoqués dans la littérature suggèrent généralement une réactivité simultanée des précurseurs de lithium, lanthane et zirconium formant dans un premier temps la phase tétragonale du LLZO [87] [97]. Par la suite, à plus haute température, la diffusion du dopant dans la structure permettrait de stabiliser la phase cubique. Cependant une récente étude [98] a permis de mettre en avant un tout autre mécanisme réactionnel lors de la synthèse du LLZO.

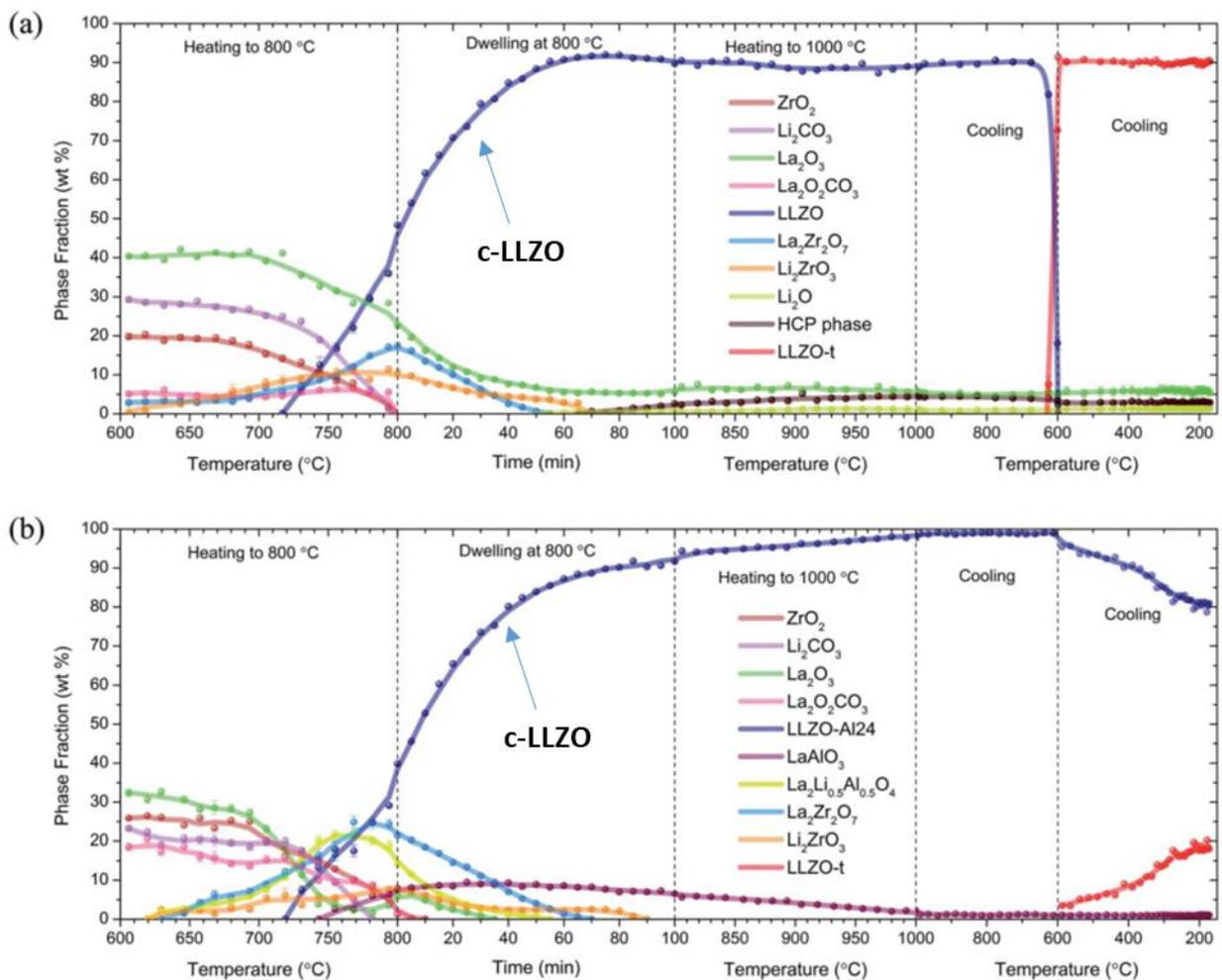
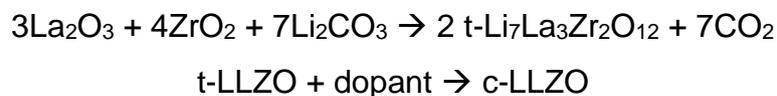


Figure 23 - Evolution des phases en présence au cours de la synthèse du LLZO sans dopant (a) et avec dopant Al³⁺ (b)

La réactivité d'un mélange Li_2CO_3 , La_2O_3 , ZrO_2 et Al_2O_3 a pu être suivi en temps réel grâce à des mesures de diffraction de neutron *in situ* en température (calcination dans un four sous vide dynamique). Il a ainsi été possible de suivre les phases cristallines en présence au cours de la calcination et d'observer l'impact du dopant (Figure 23). Le premier constat est l'apparition de la phase cubique du LLZO en premier lieu dès 720°C et ce même sans dopant. Egalement, l'apparition durant la rampe en température de la phase pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (courbe bleue claire) et de sa disparition durant le palier à 800°C nous indique qu'il s'agit d'un produit intermédiaire et non d'une impureté ou d'une phase secondaire. Il en va de même pour les phases Li_2ZrO_3 et dans le cas du dopage, $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_4$. Tous ces produits intermédiaires finissent par réagir pour former le LLZO cubique qui lors de la descente en température (630°C) se transforme rapidement en phase tétragonale si aucun dopant n'est présent (Figure 23, a). Dans le cas du dopage par aluminium (Figure 23, b), cette transition de phase est très largement évitée, confirmant l'importance de sa présence. Le dopant n'a donc pas pour but de transformer la phase t-LLZO en c-LLZO mais plutôt d'empêcher cette dernière de se réarranger en t-LLZO lors du refroidissement. Cette transition de phase a été également observée par une autre équipe lors d'un traitement thermique sur un LLZO 100% tétragonale [99]. Des analyses de DRX en température et des mesures DSC (calorimétrie différentielle à balayage) ont mis en évidence une transition de phase du premier ordre t-LLZO \leftrightarrow c-LLZO réversible comprenant une hystérésis (t \rightarrow c = 645°C en montée et c \rightarrow t = 625°C en descente). Le mécanisme réactionnel permettant d'obtenir la phase cubique du grenat LLZO est donc bien plus complexe que les réactions directes :



Les synthèses évoquées dans cette partie permettent ainsi d'obtenir le grenat cubique sous forme de poudre de différentes morphologies lors de traitements thermiques impliquant une réactivité en plusieurs étapes avec des produits intermédiaires.

A ce stade, le LLZO ne peut pas être encore considéré comme un conducteur ionique, en effet il doit d'abord subir l'étape de densification.

3.6. Différentes techniques de densification de la céramique LLZO

Outre la stabilisation de la phase cubique permettant une bonne mobilité des ions Li^+ , une microstructure dense est également un paramètre critique pour obtenir un électrolyte solide possédant une bonne conductivité ionique. En effet, la mobilité du lithium se faisant par sauts entre sites cristallins dans le bulk, la présence de joints de grains et la porosité intergranulaire vont créer de la résistance à ces sauts et vont impacter directement la conductivité totale du matériau. Plusieurs techniques existent pour densifier l'électrolyte céramique.

Densification par frittage naturel

Dans le domaine des céramiques, la densification d'une poudre par frittage naturel à haute température est une méthode classique. Arrivée à une température donnée, sans pourtant atteindre la fusion, les grains se soudent entre eux pour en former de plus gros. Le frittage permet donc de diminuer le nombre de joints de grains et la porosité. Cette technique est très couramment utilisée pour densifier la céramique LLZO [4][6][64][87][90]. La poudre synthétisée est généralement compactée à froid avant de subir le traitement thermique permettant de densifier la pastille. Ces traitements se font généralement à des températures supérieures à 1000°C avec des paliers de minimum 12 heures. Dans ces conditions, si rien n'est fait, le lithium contenu dans le grenat va diffuser, sortir de la structure et s'évaporer. Pour remédier à cela, les pastilles de LLZO sont généralement recouvertes de poudre couvrante/sacrificielle de même composition permettant de contenir le lithium dans la pastille en saturant l'atmosphère proche.

Huang *et al.* ont étudié l'impact de la température de frittage sur les propriétés de la pastille de LLZO [100]. La phase c-LLZO est maintenue jusqu'à la température de 1230°C (36h). A 1250°C , la phase du grenat n'est plus visible en DRX, la phase principale est la phase pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, il n'y a donc quasiment plus de lithium dans la pastille malgré la poudre couvrante.

Les pastilles ayant conservé la structure c-LLZO lors d'un frittage à 1150°C et 1230°C ont respectivement une conductivité de $2,0 \cdot 10^{-5}$ S/cm et de $3,6 \cdot 10^{-4}$ S/cm. La première pastille frittée à un taux de densification de 90% et la seconde de 96%. Les clichés MEB (Figure 24) montrent une diminution progressive de la porosité et une croissance des grains avec une augmentation de la température de frittage. Ces résultats confirment que la conductivité de l'électrolyte céramique est directement corrélée à son taux de densification et la taille des grains. Il sera donc toujours nécessaire de faire un compromis entre une densité maximale et la conservation du lithium dans la structure.

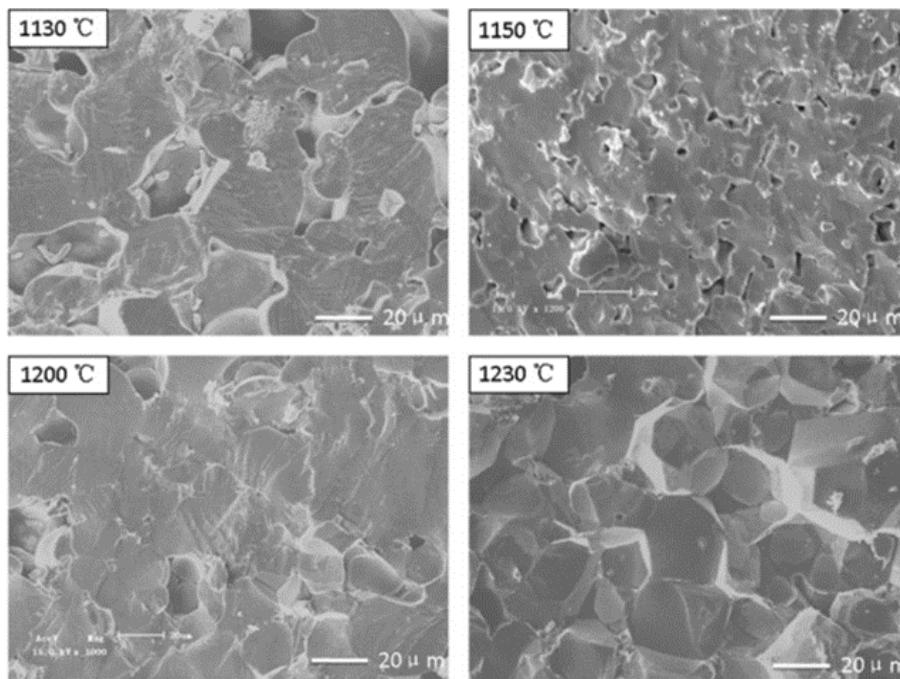


Figure 24 – Clichés MEB de la tranche de pastilles LLZO frittées à différentes températures [100]

Récemment, Li *et al* ont apporté des variations intéressantes à cette technique de frittage naturel [101]. En testant différentes atmosphères de frittage (air, argon, azote et oxygène) ils constatent qu'une atmosphère riche en oxygène a permis d'obtenir les meilleurs résultats. A « seulement » 1140°C pendant 6h, le grenat LLZO avait une conductivité de $7,4 \cdot 10^{-4}$ S/cm ($E_a=0,33$ eV) pour un taux de densification de 96%. Selon les auteurs, compte tenu de sa bonne solubilité et diffusivité, l'oxygène pur présent dans les pores pourrait s'évacuer plus rapidement que d'autres gaz par migration dans le cristal, par diffusion ou transport dans les lacunes à haute température.

Une autre évolution de la technique consiste à rajouter un fondant ou agent frittant ce qui permettrait de diminuer la température de frittage tout en gardant une bonne densification, le plus connu étant le composé Li_3BO_3 . Tadanaga *et al.* [102] ont confirmé la présence d'une phase amorphe de Li_3BO_3 aux joints de grains de LLZO (Figure 25) lorsque celui-ci est ajouté à la formulation avant le frittage (ratio molaire $\text{Li}_3\text{BO}_3/\text{LLZO} = 0,68$).

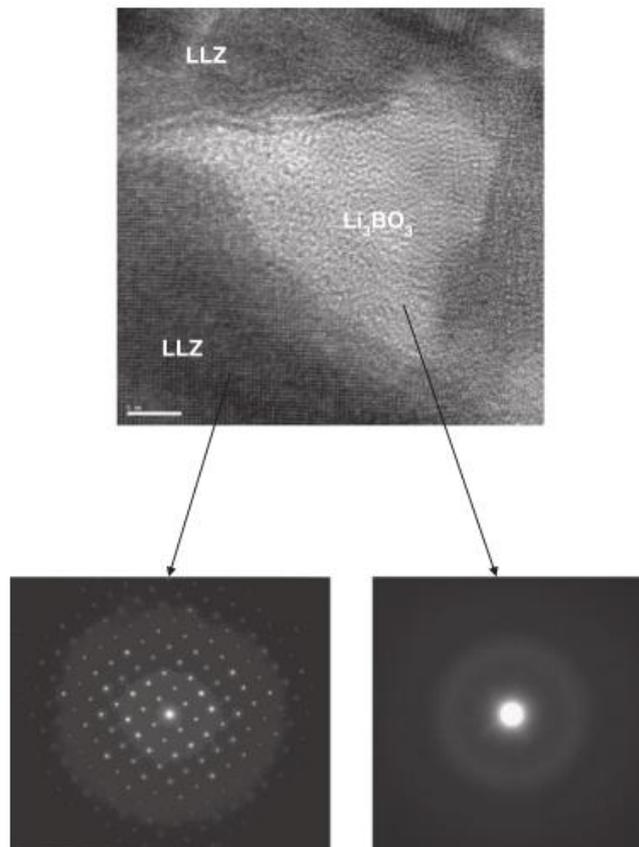


Figure 25 - Clichés MET et images de diffraction d'électrons d'une pastille de LLZO frittée avec Li_3BO_3 [102]

Après un protocole de 5h à 700°C puis 36h à 900°C la pastille composite présente une conductivité de $1 \cdot 10^{-4}$ S/cm (à 30°C) pour un taux de densification de 92%. Dans les mêmes conditions, une pastille sans ce fondant ne présente une conductivité que de $2 \cdot 10^{-6}$ S/cm pour un taux de densification de 58%. Durant le traitement à 700°C , la phase liquide de Li_3BO_3 a pu permettre un meilleur réarrangement des particules de LLZO tout en s'accumulant dans la porosité. Puis, après le frittage à 900°C impliquant la croissance des grains de LLZO, la phase amorphe de Li_3BO_3 a permis de diminuer la résistance aux joints de grains.

Densification par compression uniaxiale à chaud (CUC)

La technique de pressage uniaxial à chaud permet d'accentuer le phénomène de frittage d'une poudre en exerçant une pression constante sur celle-ci durant le traitement thermique. Cette pression force les grains à constamment se réarranger, comblant progressivement les volumes morts au fur et à mesure que le frittage s'opère. Lors d'un frittage naturel, la compaction n'a lieu qu'à froid, avant le traitement thermique. L'autre différence majeure entre ces deux techniques est la façon de chauffer l'échantillon. Le frittage naturel s'opère généralement dans un four standard avec des résistances chauffantes et une transmission indirecte de la chaleur par convection. Cette configuration ne permet pas des rampes élevées de température en montée (supérieures à 15-20°C/min) et le transfert de chaleur est long. La technique de CUC met généralement en œuvre un procédé de chauffage par induction. Un champ électromagnétique de haute fréquence est généré par une bobine d'induction au milieu de laquelle est positionné le moule, généralement en graphite, contenant la poudre compressée simultanément. Lorsque le couplage inductif est optimal, une montée en température très rapide du moule (et donc de l'échantillon) peut s'opérer (> 200°C/min).

L'équipe du Michigan (Rangasamy, Sharafi, Sakamoto etc.) utilise cette technique pour densifier les céramiques LLZO. Leurs essais récents ont permis d'observer l'impact de la température de palier sur la densification de grenat [103]. Les clichés MEB (Figure 26) des surfaces polies des pastilles montrent une tendance nette à la fermeture de la porosité avec l'augmentation de la température.

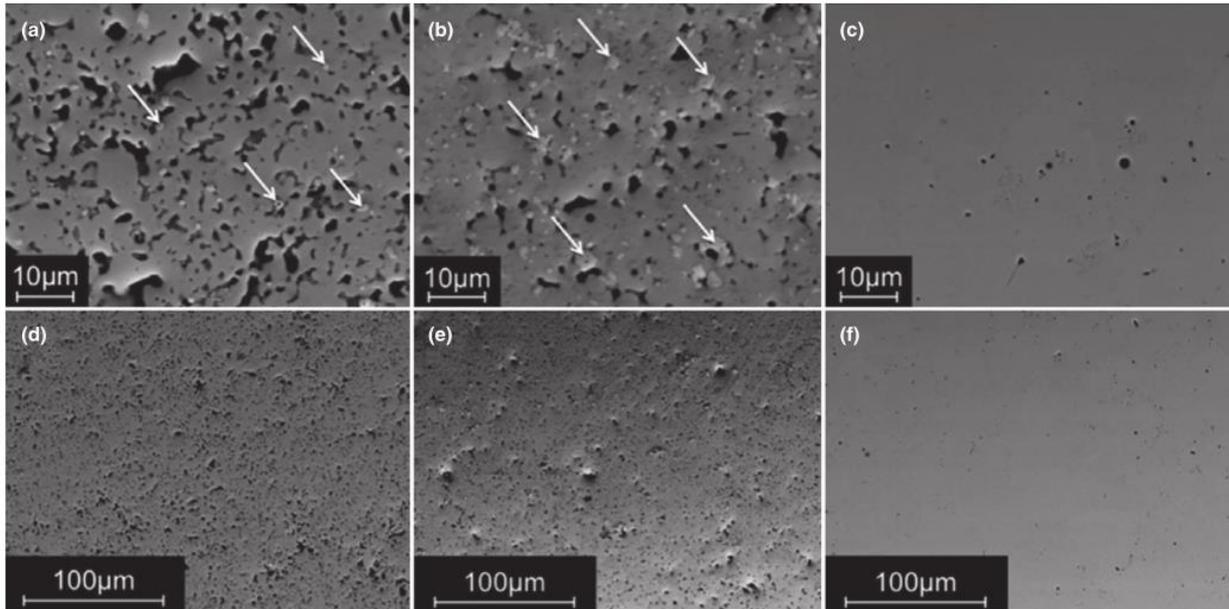


Figure 26 – Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) de la surface polie de pastilles LLZO obtenue par CUC à 900°C (a, d), 1000°C (b, e) et 1100°C (c, f) [103]

Le meilleur résultat est obtenu avec la température la plus élevée de 1100°C permettant d'atteindre un taux de densification de 99% avec une durée de palier relativement courte (1h). La conductivité de cette pastille de LLZO, dopée aluminium, est de $3.7 \cdot 10^{-4}$ S/cm à 25°C. Cette technique permet donc de densifier de façon bien plus efficace l'électrolyte céramique dans des temps vingt à trente fois plus courts. Elle sera utilisée dans ces travaux de thèse, avec également la technique du frittage naturel.

Densification par Spark Plasma Sintering (SPS) ou Field Assisted Sintering Technique (FAST)

Cette autre technique de densification avancée appelée SPS, FAST ou également frittage flash a de nombreux points communs avec la technique CUC présentée précédemment. En effet, il s'agit encore une fois d'une densification comprenant une action conjointe de pressage uniaxiale et de chauffage. L'échantillon est également contenu dans un moule en graphite mais cette fois-ci la chaleur provient d'un chauffage direct du graphite par le passage d'un courant continu pulsé ou permanent à travers celui-ci. Ainsi le courant peut également traverser l'échantillon si celui-ci n'est pas résistif permettant un chauffage *in situ* par effet Joule jusqu'au niveau des joints de grains (Figure 27). Dans tous les cas, cette méthode permet de monter en température l'échantillon extrêmement rapidement, jusqu'à 600°C/min.

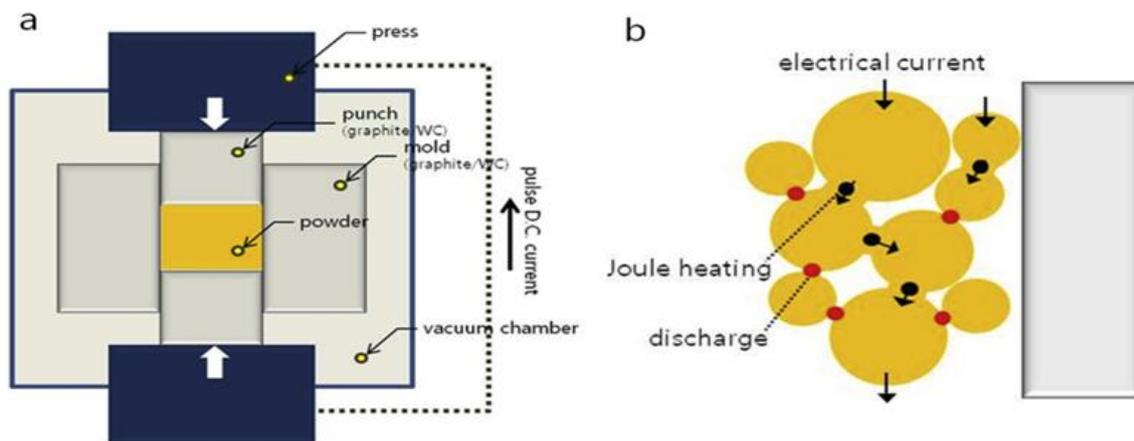


Figure 27 – Composants de l'appareillage SPS (a) et mécanisme de densification *in situ* par SPS (b) [104]

Le frittage flash appliqué à un échantillon de LLZO a permis de densifier la céramique en seulement 10 minutes à 1000°C [105]. Ce LLZO dopé au tantale a une conductivité de $1,35 \cdot 10^{-3}$ S/cm à 25°C ce qui représente l'une des valeurs les plus élevées dans la littérature pour un électrolyte de type grenat.

Une autre équipe a réussi à synthétiser et densifier un grenat c-LLZO dopé aluminium en une seule étape avec cette technique de frittage flash [104]. En seulement 3 minutes à 1150°C, ils ont obtenu un taux de densification particulièrement élevé (99,8%) avec une conductivité de $5,7 \cdot 10^{-4}$ S/cm.

Il faut cependant préciser que la céramique LLZO est un isolant électrique. Aussi, le courant ne passera pas à travers l'échantillon et n'induera pas de chauffage *in situ* (*au cœur de la matière*). La chaleur est transmise à l'échantillon par le biais du moule en graphite qui subit l'effet Joule. Ainsi, comparée à la technique CUC et son chauffage par induction, cette technique de frittage flash ne devrait pas apporter de nouveaux mécanismes de densification à la céramique LLZO.

Meilleures combinaisons composition/densification pour un électrolyte LLZO

Après avoir vu les mécanismes de conduction et les différentes stratégies de dopage du LLZO ainsi que les méthodes de synthèse et densification, il serait intéressant de faire un bilan sur les performances de conduction ionique du matériau. Dans le Tableau 3 sont répertoriées les meilleures combinaisons de dopage et densification du LLZO dans la littérature aboutissant aux valeurs de conductivités (à 25°C) les plus élevées.

Tableau 3 – Meilleures valeurs de conductivités des électrolytes LLZO dans la littérature

Composition du LLZO [ref]	méthode de densification	Protocole de densification	densité	σ à RT (mS/cm)
$\text{Li}_{6.25}\text{Ga}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [106]	frittage naturel sous air	1100°C, 24h	94%	1,46
$\text{Li}_{6.20}\text{Ga}_{0.30}\text{La}_{2.95}\text{Rb}_{0.05}\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [107]	frittage naturel sous air	1100°C, 24h	95%	1,62
$\text{Li}_{6.55}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [71]	frittage naturel sous O ₂ sec	1085°C, 6h	94%	1,3
$\text{Li}_{6.65}\text{Ga}_{0.15}\text{La}_3\text{Zr}_{1.90}\text{Sc}_{0.10}\text{O}_{12}$ [108]	frittage naturel sous O ₂ sec	1200°C, 6h	93%	1,8
$\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ [105]	SPS	1000°C, 10 min	n/a	1,35
$\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ [109]	CUC	1150°C, 2h	99%	1,18
$\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [68]	CUC	1100°C, 1h	97%	0,46

Le seuil symbolique de 1 mS/cm a été atteint depuis plusieurs années par de nombreuses équipes dans le monde. Ces valeurs sont généralement atteintes avec un dopage des sites du lithium par le gallium ou par le dopage du site du zirconium par le tantale. Toutes les techniques de densification permettent d'obtenir une céramique avec une conductivité > 1 mS/cm mais sont très inégales quant au coût énergétique (24h à 1100°C vs. 10 min à 1000°C). Concernant le LLZO « classique » stabilisé par dopage à l'aluminium, il est encore beaucoup utilisé dans la littérature mais sa conductivité ne dépasse jamais 0,5 mS/cm, quelle que soit la technique de densification.

Ces résultats sur les propriétés conductrices des grenats sont très prometteurs mais le plus important reste à déterminer comment concevoir une cellule tout solide autour de cet électrolyte.

3.7. Vers l'intégration du grenat LLZO dans un système tout solide complet

3.7.1. Stabilité chimique et électrochimique du LLZO

En raison de sa capacité théorique élevée (3860 mAh/g), de sa faible densité (0,59) et de son potentiel électrochimique très bas ($-3,040$ V vs. SHE), le lithium métallique (Li-métal) est généralement considéré comme le choix ultime pour l'anode dans une batterie lithium. Cependant, malgré plus de 40 ans de recherches, les principaux verrous ne sont pas encore levés pour pouvoir intégrer le lithium métallique (Li-métal) dans une cellule Li-ion [1]. En effet, lors de la recharge, le Li-métal tend à se re-déposer à l'électrode négative sous forme dendritique lorsque l'électrolyte est liquide. Ces dendrites peuvent produire au cours du cyclage du « lithium mort » ou mousse isolée du système et dans le pire des cas un court-circuit interne si la dendrite croit à travers le séparateur jusqu'à l'électrode positive. Ces phénomènes de re-déposition non uniformes entraînent une baisse rapide de l'efficacité coulombique (i.e. faible durée de vie de la cellule) et implique des problèmes de sécurité à l'échelle de la cellule et du pack.

Les systèmes tout solides rendent potentiellement possible l'utilisation du Li-métal en empêchant la génération de dendrites, ce qui reste à confirmer. Concernant l'électrolyte LLZO, il est généralement considéré comme l'un des électrolytes solides les plus stables électrochimiquement avec le Li-métal. En effet, les calculs DFT montrent que le LLZO possède le potentiel de réduction le plus bas à 0,05V (vs Li-métal) [110] [111] et la stabilité chimique du grenat avec le Li-métal a été prouvée expérimentalement à plusieurs reprises. Par exemple, récemment Han *et al.* [90] ont mis en contact une poudre de LLZO dopée Ca et Nb avec du Li-métal à 25°C pendant plus de six mois sans observer aucun changement de la poudre de LLZO ni de la feuille de lithium. Ils ont également mélangé et chauffé ces deux composants à 300°C ($T_{\text{fusion Li-métal}} = 180^\circ\text{C}$) pendant 12 heures. Les pics de DRX de la poudre de LLZO récupérée correspondaient toujours à la phase cubique du grenat.

Un séparateur constitué d'une céramique dense de LLZO peut sembler être une barrière physique suffisante pour inhiber la propagation des dendrites de lithium. Monroe et Newman avaient établi un modèle dans lequel un électrolyte solide avec un module de cisaillement plus de deux fois supérieur à celui du Li-métal (4,24 GPa) devrait être suffisant pour supprimer la formation des dendrites [112]. Or le module de cisaillement du LLZO dopé Al ou Ta est dans la gamme de 56-61 GPa d'après des calculs DFT, des mesures de résonances acoustiques et de nanoindentation [113]. Cette valeur, dix fois supérieure à celle du module du Li-métal, devrait être suffisante pour supprimer la formation des dendrites. Malgré cela, de nombreuses équipes dans le monde ont observé la formation de « dendrites » de lithium en présence du LLZO lors de cyclages aboutissant aux courts-circuits des cellules. Cette problématique sera abordée en détail dans le troisième chapitre.

Concernant la fenêtre de stabilité électrochimique complète du LLZO, certaines études utilisant les calculs DFT mettent en avant la faible stabilité du matériau à haut potentiel donnant une limite de la fenêtre à 2,9 - 3V (Figure 28) [110] [111] [78].

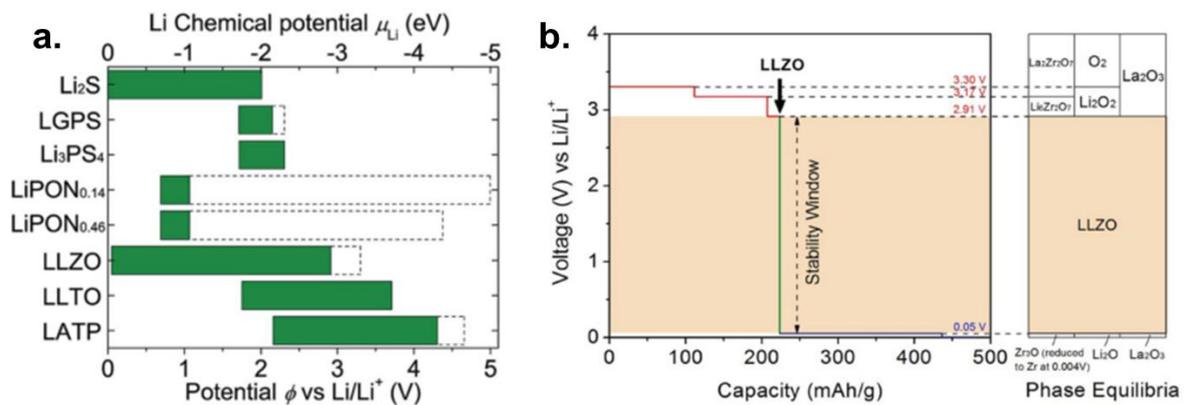


Figure 28 – Fenêtre de stabilité électrochimique de différents électrolytes solides calculés par DFT [61] (a.) Profil de stabilité du LLZO et produit d'oxydation calculé par DFT [62] (b.)

Cependant les nombreuses mesures par voltamétrie cyclique de systèmes (-)Li-métal / LLZO/ métal inerte(+) issues de la littérature donnent des fenêtres de stabilité bien plus importantes allant au moins jusqu'à 6V (Figure 29).

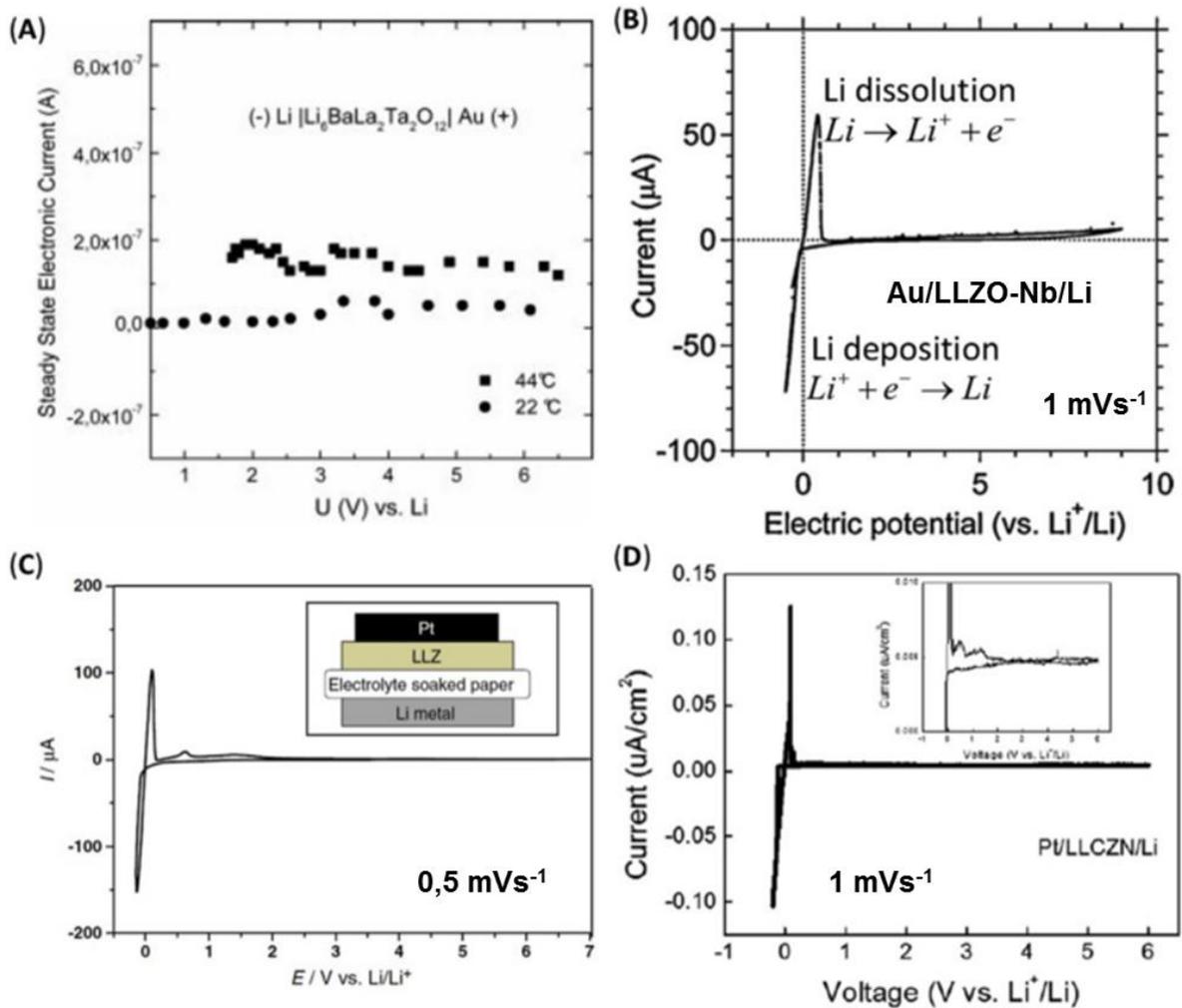


Figure 29 – Mesures de type Hebb-Wagner sous Argon sur un grenat (A) [55], voltamétries cycliques de LLZO dans différentes configurations : (B)[114], (C) [115], (D)[90] (LLCZN = $\text{Li}_7\text{La}_{2.75}\text{Ca}_{0.25}\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$)

Récemment, Thompson *et al.* [116] ont combiné plusieurs expériences mettant en œuvre la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance et l'absorption optique de la bande interdite couplées à des calculs DFT. Ils ont montré que le LLZO a une bande interdite suffisamment large (6,4 eV) pour le rendre compatible avec les cathodes à haut potentiel (5V vs Li). Ils expliquent également l'importante différence entre les fenêtres de stabilités étroites calculées dans les études précédentes et la fenêtre électrochimique intrinsèque présentée dans leurs travaux. Les instabilités chimiques mentionnées peuvent ne pas être nuisibles lorsque les réactions spontanées à l'interface électrolyte/électrode sont auto-limitantes créant des phases isolantes électriquement mais toujours conductrices ioniques. Dans l'autre cas, la détermination de la fenêtre de stabilité par la position du minimum de la bande de conduction et du maximum de la bande de valence dans le bulk du LLZO, s'affranchit de ces phénomènes.

Concernant la compatibilité chimique des différents matériaux de cathode avec le LLZO, des études sur la décomposition en température du mélange permettraient d'évaluer celle-ci et ainsi d'envisager un protocole d'assemblage à haute température. Nous reviendrons sur ce point dans le quatrième chapitre.

3.7.2. Exemples de systèmes tout-solides complets avec le LLZO

Ces trois dernières années, les réalisations de cellules complètes avec le LLZO en tant qu'électrolyte solide se sont multipliées. Quelques exemples marquants seront exposés dans cette partie.

L'équipe de l'Université du Maryland dirigée par E. Wachsman a publié des résultats particulièrement intéressants. En 2016 [90], ils assemblent une cellule complète comprenant une pastille de LLZO et une cathode à haut potentiel. Les principales caractéristiques sont :

- Electrolyte solide : LLZO dopé Nb et Ca, densifié par frittage naturel, 97% de taux de densification, $\sigma = 2,2 \cdot 10^{-4}$ S/cm, épaisseur après polissage : 200 μ m
- Dépôt par ALD (Atomic Layer Deposition) d'alumine du côté Li-métal de 5-9 nm : diminution importante de la résistance interfaciale
- Matériau d'électrode positive : Spinel à haut potentiel $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ (LFMO)
- Electrode positive non dense : ajout d'électrolyte liquide comprenant des solvants fluorés stables jusqu'à 4,8V.

Ce dernier point, permet de « simplifier » grandement la problématique de mise en forme et de résistances interfaciales. Ainsi, la cellule ne peut pas être considérée comme un système complètement tout solide à cause de la présence d'électrolyte liquide dans l'électrode positive. Cet ajout permet de s'affranchir des problématiques de résistance à l'interface LLZO/cathode et de conductivité ionique dans l'électrode positive.

Leur cellule reste cependant intéressante et originale présentant un comportement en cyclage plutôt bon (Figure 30). Elle délivre une capacité de 103 mAh/g (70% de la théorique) au premier cycle à un régime de C/10 (une charge en 10h) avec une efficacité coulombique de 83%. La capacité en charge se stabilise ensuite autour de 110 mAh/g sur 50 cycles.

La présence de l'électrolyte liquide à l'interface empêche cependant de garantir la compatibilité du LLZO avec ce type de cathodes à très haut potentiel (>5V).

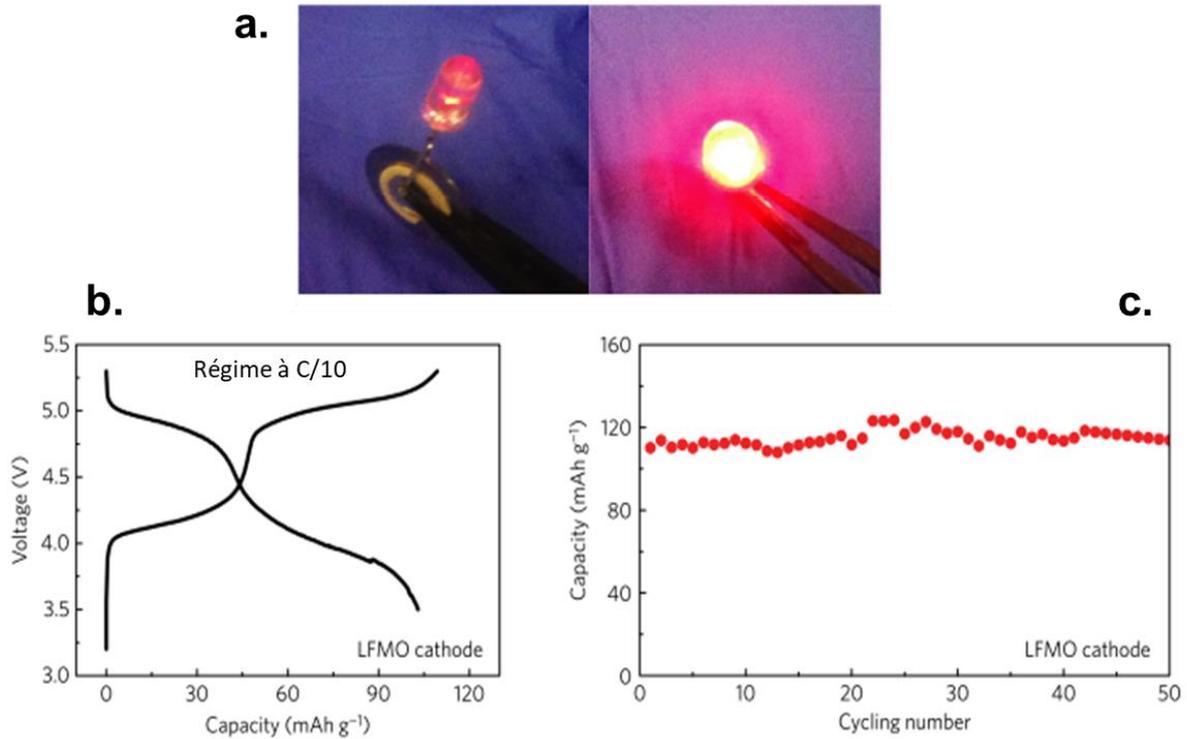


Figure 30 - Cellule Li/LLZO/LFMO faisant fonctionner une LED (a) ; Profil galvanostatique de la première charge/décharge à C/10 (b) ; Evolution de la capacité en charge sur 50 cycles (c). [90]

Toujours dans la même optique de s'affranchir des problématiques de résistivité aux interfaces du LLZO, cette même équipe a développé un gel d'électrolyte basé sur une matrice polymère poreuse en PVDF-HFP imbibé d'électrolyte liquide conventionnel (LiPF₆ dans EC/DEC) [117]. Ce gel de 40 μm d'épaisseur est placé aux deux interfaces de la pastille de LLZO, l'une avec le Li-métal et l'autre avec l'électrode positive. Cette dernière électrode, poreuse et imbibée d'électrolyte liquide, est composée cette fois-ci, du matériau actif LiFePO₄ (LFP) travaillant à plus bas potentiel (3.4 V vs Li). La cellule complète présente de nouveau un bon comportement en cyclage avec une capacité de décharge stable à 140 mAh/g (84% de la théorique) à un régime de 1C et une efficacité coulombique se stabilisant à 93% sur 70 cycles.

Très récemment, en 2018 [118], cette équipe de l'Université du Maryland a présenté leur système complet le plus abouti. Fort de leur savoir-faire dans l'élaboration de piles à combustible à oxyde solide (SOFC), ils ont transposé les techniques de coulage en bande et de co-frittage à l'élaboration d'une céramique LLZO en bicouche. Celle-ci présente une couche dense de 20 μm d'épaisseur recouverte d'une couche à porosité ouverte (70%) de 50 μm . Après un dépôt par ALD de ZnO (20 nm), cette structure poreuse est remplie avec du Li-métal liquide. Sur le côté dense du LLZO une électrode positive poreuse est laminée avec le gel d'électrolyte liquide à l'interface, comme présenté dans l'étude précédente.

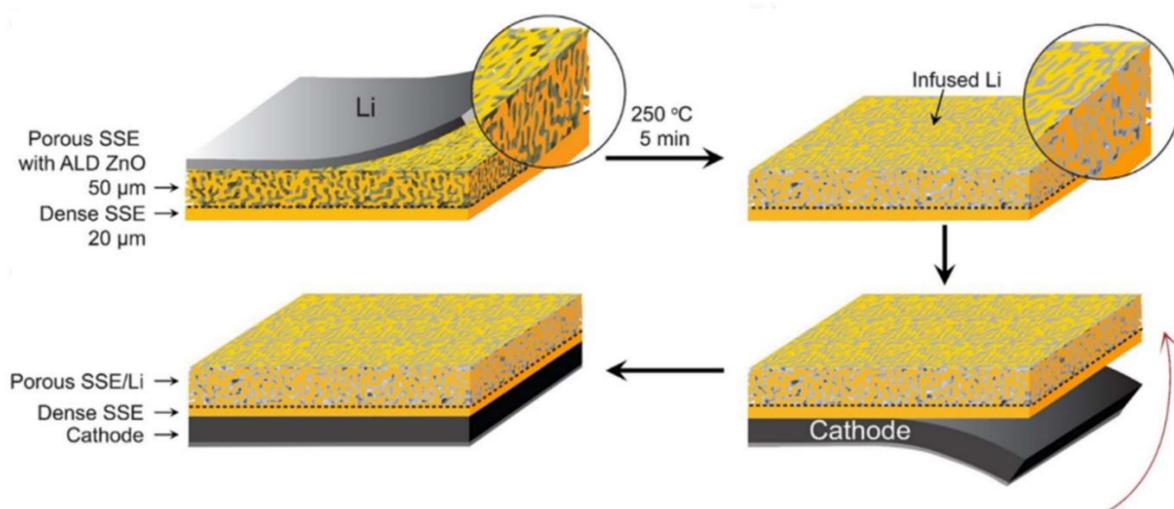


Figure 31 – Processus d'assemblage d'une cellule complète avec un LLZO en structure bicouche [118].

La structure poreuse du LLZO contenant le lithium permet de s'affranchir des variations de volume au cours du cyclage, inhérents à une anode à base de Li-métal. De plus, la large surface de contact de cette structure 3D permet de réduire les densités de courant locales aux interfaces et d'avoir des phénomènes efficaces de dissolution/re-déposition du lithium sans dendrites ou mousse.

Le matériau actif utilisé dans la cathode est ici une NMC 532 commerciale de formule : $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ avec un grammage de 14 mg/cm^2 . Cette cellule présente une capacité de décharge constante de 175mAh/g à un régime de C/10 sur une trentaine de cycles avec une efficacité coulombique de 97%. En prenant en compte tous les éléments de la cellule (masses et épaisseurs), les densités d'énergies massiques et volumiques de cette batterie atteignent respectivement 242 Wh/kg et 733 Wh/L.

Un essai concluant comprenant une formulation d'électrode avec un grammage de 32 mg/cm² de NMC augmente ces densités d'énergies à 329 Wh/kg et 972 Wh/L (mais à un faible régime de C/20). Ces valeurs sont de loin les plus élevées dans la littérature pour une cellule complète intégrant un LLZO dense. En effet, les densités d'énergie chutent drastiquement s'il n'y a pas d'optimisation structurale du séparateur LLZO, c'est-à-dire, lorsque celui-ci est une « simple » pastille de plusieurs centaines de micromètres d'épaisseur.

Ces configurations, bien que très prometteuses, ne s'affranchissent pas de la présence d'électrolyte liquide à l'interface LLZO/électrode positive ni dans l'électrode elle-même. Aussi, on ne peut pas considérer ces systèmes comme étant « tout solide ».

Une équipe du centre de recherche de Juelich en Allemagne a mis en avant une cellule tout solide avec uniquement le LLZO en tant qu'électrolyte, également en 2018 [119]. Le séparateur est ici une pastille de LLZO dopé Ta, d'une épaisseur de 500 µm et l'électrode négative, une feuille de Li-métal. Pour obtenir l'électrode positive composite, le matériau actif LiCoO₂ (LCO) a été broyé avec de la poudre de LLZO avec un ratio volumique de 1:2 puis mélangé avec du terpinéol et de l'éthylcellulose pour former une pâte. Celle-ci a ensuite été appliquée sur une des faces du LLZO puis le tout a été calciné à 1050°C sous air pendant 30 min pour éliminer la partie organique et densifier l'électrode composite. Par des mesures DSC ils affirment que le mélange composite est stable à ces températures. Le grammage final de LCO de 7,1 mg/cm² est ici plus faible que dans les systèmes vus précédemment. La résistance interfaciale entre l'électrolyte et la cathode induit une importante polarisation rendant impossible le cyclage à température ambiante. Ainsi un cyclage à 100°C à un régime de C/10 a permis d'obtenir une capacité de 0,84 mAh/cm² au premier cycle (81% de la capacité théorique). Cependant les performances se dégradent rapidement avec une perte de la moitié de la capacité initiale au bout de 50 cycles. Puisque l'efficacité coulombique reste, quant à elle, supérieure à 99% la dégradation du système peut provenir de réactions parasites dans l'électrode positive ou de déformations mécaniques dans celle-ci dues aux changements de volumes du matériau actif lors du cyclage. Malgré les performances limitées de la cellule de cette publication, celle-ci reste l'une des meilleures de la littérature lorsque le LLZO est l'unique conducteur ionique.

Une autre équipe a réalisé en 2018 une cellule complète tout solide fonctionnant à température ambiante [120]. La méthode d'élaboration est très similaire à celle de l'étude précédente. Mais cette fois-ci, le mélange composite LCO/LLZO comprend également le composé $\text{Li}_{2.3}\text{Co}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ (ratio massique 58:30:12). L'idée est de tirer à son avantage les réactions spontanées formant une couche nanométrique de Li_2CO_3 à la surface des particules de LLZO et LCO lorsqu'elles sont en contact avec l'air ambiant. Nous reviendrons sur cette réactivité de surface du LLZO dans les prochains chapitres. Ainsi, avec un rapide traitement thermique à 700°C pendant 1h, la couche de Li_2CO_3 réagit avec le $\text{Li}_{2.3}\text{Co}_{0.7}\text{B}_{0.3}\text{O}_3$ pour former une matrice uniforme de $\text{Li}_{2.3-x}\text{Co}_{0.7+x}\text{B}_{0.3-x}\text{O}_3$ (LCBO) (Figure 32).

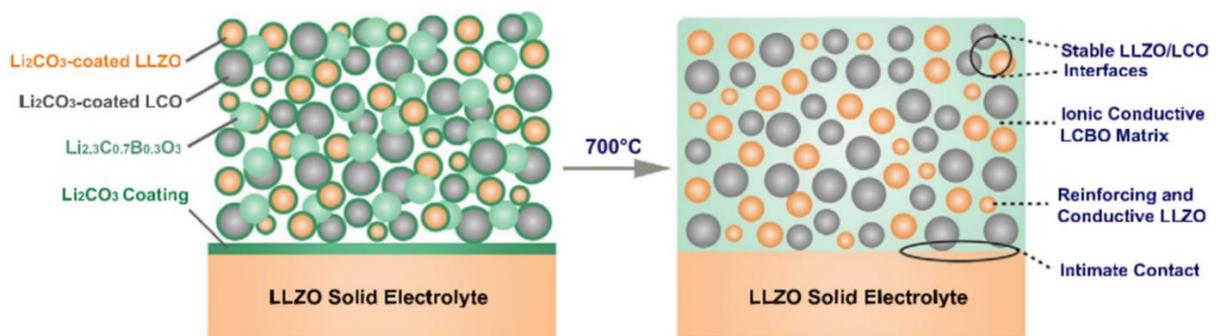


Figure 32 – Processus de création de la matrice LCBO dans l'électrode composite (LCO/LLZO)

L'électrode positive est donc maintenant « virtuellement » complètement dense dans cette matrice conductrice ionique. Les clichés MEB confirment l'enrobage parfait de ce composé LCBO autour des grains de LLZO et LCO et du bon contact interfacial avec la pastille de LLZO dense. Cette cellule a pu cycler à 25°C pendant 100 cycles avec une capacité stable de 84 mAh/g à C/20 (Figure 33). Cette valeur ne correspond cependant qu'à 58% de la capacité théorique du LCO (145 mAh/g).

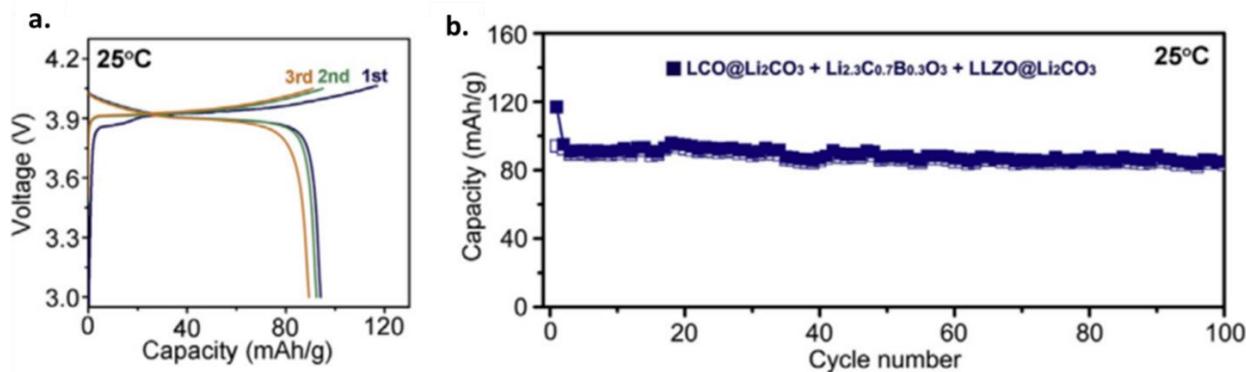


Figure 33 – Cellule tout solide avec matrice LCBO : courbes de charge/décharge des trois premiers cycles à C/20 (a.) ; Evolution de la capacité de charge sur 100 cycles (b.)

La cellule peut également délivrer une capacité de 70mAh/g à un régime de 1C mais à 100°C cette fois. Cependant le grammage de 1mg/cm² de LCO de cette cellule est encore plus faible pour la cellule précédente (7.1 mg/cm²). Malgré cela, ce résultat est l'un des meilleures dans la littérature dans cette configuration tout solide LLZO/LCO comme le montre le tableau de la Figure 34.

Study	Cathode Composition	Temperature	Loading (mg/cm ²)	Current	Voltage Range (V)	Capacity ^a (mAh/g)	No. of Cycles	Rate (Max.)
Kotobuki et al., 2010 ²⁹	LCO	RT ^b	N/A	2 μA/cm ²	2.5–4.3	0.274	3	2 μA/cm ²
Park et al., 2016 ¹³	LCO	50°C	N/A	0.2 C	2.5–4.4	35	10	0.2 C
Shoji et al., 2016 ³³	LCO + Li ₃ BO ₃	60°C	N/A	14 μA/cm ²	2.5–4.2	0.6–7	5	14 μA/cm ²
Ohta et al., 2013 ³⁰	LCO + Li ₃ BO ₃	25°C	1.7	0.05 C	3.0–4.05	85	5	0.05 C
Park et al., 2016 ¹³	LCO + Li ₃ BO ₃	50°C	N/A	0.2 C	2.5–4.4	67	10	0.2 C
Ohta et al., 2014 ³¹	LCO + Li ₃ BO ₃ + LLZO	RT ^b	N/A	0.01 C	3.0–4.2	78	1	0.01 C
Liu et al., 2016 ³²	LCO + Li ₃ BO ₃ + In ₂ O ₅ Sn	RT ^b	1.2	0.025 C	2.8–4.3	101	1	0.025 C
Current work	LCO@Li ₂ CO ₃ + Li _{2.3} Co _{0.7} B _{0.3} O ₃ + LLZO@Li ₂ CO ₃	100°C	1	0.05 C	3.0–4.05	106	40	1 C
		25°C	1	0.05 C	3.0–4.05	94	100	0.05 C

^aThe reversible capacity for the 1st cycle is listed.

^bRT (room temperature) is assumed if the test temperature was not specified.

Figure 34 – Synthèse des performances électrochimiques de différents systèmes LLZO/LCO tout-solides dans la littérature [120].

3.8. Bilan et positionnement des travaux de thèse

Nous avons pu voir dans cette partie qu'il n'est pas aisé d'obtenir une cellule tout solide ayant de bonnes performances électrochimiques avec le LLZO en tant qu'électrolyte solide. Dans un cas, l'ajout d'électrolyte liquide permet de garder une composition d'électrode positive poreuse classique et d'avoir une résistance interfaciale modérée. Mais avec cet ajout, nous perdons l'intérêt de la cellule tout solide, inerte et stable en température, ces systèmes sont donc difficilement justifiables.

Dans l'autre cas, l'élaboration et l'intégration d'une électrode positive composite dense contenant l'électrolyte solide est un vrai défi technique. Ce processus implique généralement deux étapes au cours desquelles, après avoir densifié l'électrolyte/séparateur LLZO seul, l'électrode composite est « greffée » sur celui-ci. Toutefois, cela implique de fortes résistances aux interfaces puisqu'il n'y a pas de continuité de la matière.

Ainsi, dans le cadre de ces travaux de thèse, il a été décidé d'élaborer une demi-cellule LLZO/électrode composite en une seule étape de densification permettant de disposer d'un continuum de LLZO et d'une interface cohésive peu résistive.

Dans un premier temps, la synthèse du grenat cubique de LLZO a été simplifiée et optimisée. Puis, l'étude de l'interface LLZO/Li-métal a permis de mieux comprendre l'autre problématique majeure de ces systèmes : la propagation des dendrites de lithium à travers la céramique LLZO. Enfin, la technique de densification par compression uniaxiale à chaud a été adaptée pour permettre de densifier la demi-cellule en une seule étape.

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] D. Lin, Y. Liu, and Y. Cui, "Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries," *Nat. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 3, pp. 194–206, 2017.
- [2] K. J. Stevenson, "The origin, development, and future of the lithium-ion battery," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 6, pp. 2017–2018, 2012.
- [3] S. Ramakumar, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, L. S. Shankar, and R. Murugan, "Lithium garnets: synthesis, structure, Li⁺ conductivity, Li⁺ dynamics and applications," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 88, pp. 325–411, 2017.
- [4] N. Besnard, "Etude des propriétés de transport des charges aux différentes échelles d'une électrode de batterie lithium-ion et de leurs influences sur les performances en puissance pour l'application véhicule électrique," 2016.
- [5] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: Present and future," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [6] P. Verma, P. Maire, and P. Novák, "A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 55, no. 22, pp. 6332–6341, Sep. 2010.
- [7] S. Chen, K. Wen, J. Fan, Y. Bando, and D. Golberg, "Progress and future prospects of high-voltage and high-safety electrolytes in advanced lithium batteries: from liquid to solid electrolytes," *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 25, pp. 11631–11663, 2018.
- [8] "Research Progress: Next Generation Secondary Batteries Toyota Motor Europe." [Online]. Available: <https://www.toyota-europe.com/world-of-toyota/environmental-technology/next-generation-secondary-batteries>. [Accessed: 29-Jan-2019].
- [9] W. G. Zeier and J. Janek, "A solid future for battery development," *Nat. Energy*, vol. 1, no. September, p. 16141, 2016.
- [10] R. Chen, W. Qu, X. Guo, L. Li, and F. Wu, "The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons," *Mater. Horiz.*, vol. 3, no. 6, pp. 487–516, 2016.
- [11] M. Armand, "The history of polymer electrolytes," *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 3–4, pp. 309–319, Aug. 1994.
- [12] R. Bouchet, S. Lascaud, and M. Rosso, "An EIS Study of the Anode Li/PEO-LiTFSI of a Li Polymer Battery," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 150, no. 10, p. A1385, Oct. 2003.
- [13] F. B. Dias, L. Plomp, and J. B. J. Veldhuis, "Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries," *J. Power Sources*, vol. 88, no. 2, pp. 169–191, Jun. 2000.
- [14] D. Devaux, R. Bouchet, D. Glé, and R. Denoyel, "Mechanism of ion transport in PEO/LiTFSI complexes: Effect of temperature, molecular weight and end groups," *Solid State Ionics*, vol. 227, pp. 119–127, Oct. 2012.
- [15] D. Devaux *et al.*, "Optimization of Block Copolymer Electrolytes for Lithium Metal Batteries," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 13, pp. 4682–4692, Jul. 2015.
- [16] Y. Tominaga and K. Yamazaki, "Fast Li-ion conduction in poly(ethylene carbonate)-based electrolytes and composites filled with TiO₂ nanoparticles," *Chem. Commun* vol. 50, no. 34, pp. 4448–4450, Apr. 2014.
- [17] J. Zhang *et al.*, "Safety-Reinforced Poly(Propylene Carbonate)-Based All-Solid-State Polymer Electrolyte for Ambient-Temperature Solid Polymer Lithium Batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 24, p. 1501082, Dec. 2015.
- [18] J. C. Bachman *et al.*, "Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries: Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction," *Chem. Rev.*, vol. 116, no. 1, pp. 140–162, 2016.
- [19] Y. S. Jung, D. Y. Oh, Y. J. Nam, and K. H. Park, "Issues and challenges for bulk-type all-solid-state rechargeable lithium batteries using sulfide solid electrolytes," *Isr. J. Chem.*, vol. 55, no. 5, pp. 472–485, 2015.

- [20] M. Tatsumisago and A. Hayashi, "Sulfide Glass-Ceramic Electrolytes for All-Solid-State Lithium and Sodium Batteries," *Int. J. Appl. Glas. Sci.*, vol. 5, no. 3, pp. 226–235, Sep. 2014.
- [21] M. R. Busche *et al.*, "In Situ Monitoring of Fast Li-Ion Conductor $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ Crystallization Inside a Hot-Press Setup," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 17, pp. 6152–6165, Sep. 2016.
- [22] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 627–631, 2014.
- [23] D. Wohlmuth, V. Epp, and M. Wilkening, "Fast Li Ion Dynamics in the Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ as Probed by $^6,7\text{Li}$ NMR Spin-Lattice Relaxation," *ChemPhysChem*, vol. 16, no. 12, pp. 2582–2593, Aug. 2015.
- [24] A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, "Interfacial Observation between LiCoO_2 Electrode and $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ Solid Electrolytes of All-Solid-State Lithium Secondary Batteries Using Transmission Electron Microscopy † ," *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 949–956, Feb. 2010.
- [25] N. Kamaya *et al.*, "A lithium superionic conductor," *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 9, pp. 682–686, 2011.
- [26] D. A. Weber *et al.*, "Structural Insights and 3D Diffusion Pathways within the Lithium Superionic Conductor $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 16, pp. 5905–5915, Aug. 2016.
- [27] Y. Kato, R. Saito, M. Sakano, A. Mitsui, M. Hirayama, and R. Kanno, "Synthesis, structure and lithium ionic conductivity of solid solutions of $\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{1-x}\text{M}_x)\text{P}_2\text{S}_{12}$ (M = Si, Sn)," *J. Power Sources*, vol. 271, pp. 60–64, Dec. 2014.
- [28] Y. Kato *et al.*, "High-power all-solid-state batteries using sulfide superionic conductors," *Nat. Energy*, vol. 1, no. 4, p. 16030, 2016.
- [29] F. Han, T. Gao, Y. Zhu, K. J. Gaskell, and C. Wang, "A battery made from a single material," *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 23, pp. 3473–3483, 2015.
- [30] R. P. Rao and S. Adams, "Studies of lithium argyrodite solid electrolytes for all-solid-state batteries," *Phys. status solidi*, vol. 208, no. 8, pp. 1804–1807, Aug. 2011.
- [31] J. B. Bates *et al.*, "Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries," *J. Power Sources*, vol. 43, no. 1–3, pp. 103–110, Mar. 1993.
- [32] H. -P. Hong, "Crystal structure and ionic conductivity of $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$ and other new Li^+ superionic conductors," *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, no. 2, pp. 117–124, Feb. 1978.
- [33] R. Kanno and M. Murayama, "Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The $\text{Li}_2\text{S}-\text{GeS}_2-\text{P}_2\text{S}_5$ System," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 7, p. A742, Jul. 2001.
- [34] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, "Ionic Conductivity of Solid Electrolytes Based on Lithium Titanium Phosphate," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 4, p. 1023, Apr. 1990.
- [35] J. K. Feng, L. Lu, and M. O. Lai, "Lithium storage capability of lithium ion conductor $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$," *J. Alloys Compd.*, vol. 501, no. 2, pp. 255–258, Jul. 2010.
- [36] H. Xie, J. B. Goodenough, and Y. Li, " $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$, a room-temperature Li-ion solid electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 18, pp. 7760–7762, Sep. 2011.
- [37] Y. Zhao and L. L. Daemen, "Superionic Conductivity in Lithium-Rich Anti-Perovskites," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 36, pp. 15042–15047, Sep. 2012.
- [38] M. H. Braga, J. A. Ferreira, V. Stockhausen, J. E. Oliveira, and A. El-Azab, "Novel Li_3ClO based glasses with superionic properties for lithium batteries," *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 15, pp. 5470–5480, Mar. 2014.
- [39] S. Troy *et al.*, "Life Cycle Assessment and resource analysis of all-solid-state batteries," *Appl. Energy*, vol. 169, pp. 757–767, May 2016.

- [40] H. Visbal, Y. Aihara, S. Ito, T. Watanabe, Y. Park, and S. Doo, "The effect of diamond-like carbon coating on $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ particles for all solid-state lithium-ion batteries based on $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ glass-ceramics," *J. Power Sources*, vol. 314, pp. 85–92, May 2016.
- [41] S. Ito *et al.*, "A rocking chair type all-solid-state lithium ion battery adopting $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ coated $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ and a sulfide based electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 943–950, Feb. 2014.
- [42] U. Ulissi, M. Agostini, S. Ito, Y. Aihara, and J. Hassoun, "All solid-state battery using layered oxide cathode, lithium-carbon composite anode and thio-LISICON electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 296, pp. 13–17, Nov. 2016.
- [43] J. Yin *et al.*, "Influence of the Li-Ge-P-S based solid electrolytes on NCA electrochemical performances in all-solid-state lithium batteries," *Solid State Ionics*, vol. 274, pp. 8–11, Jun. 2015.
- [44] G. Peng *et al.*, "Insights on the fundamental lithium storage behavior of all-solid-state lithium batteries containing the $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ cathode and sulfide electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 307, pp. 724–730, Mar. 2016.
- [45] Y. J. Nam *et al.*, "Bendable and Thin Sulfide Solid Electrolyte Film: A New Electrolyte Opportunity for Free-Standing and Stackable High-Energy All-Solid-State Lithium-Ion Batteries," *Nano Lett.*, vol. 15, no. 5, pp. 3317–3323, May 2015.
- [46] Y. J. Nam, D. Y. Oh, S. H. Jung, and Y. S. Jung, "Toward practical all-solid-state lithium-ion batteries with high energy density and safety: Comparative study for electrodes fabricated by dry- and slurry-mixing processes," *J. Power Sources*, vol. 375, no. November 2017, pp. 93–101, 2018.
- [47] "Toyota Prototypes All-solid-state Battery With 5x Higher Output Density | NIKKEI XTECH." [Online]. Available: https://tech.nikkeibp.co.jp/dm/english/NEWS_EN/20120926/241911/.
- [48] "Report: Toyota looking to commercialize solid state Li-ion battery in 2015-2020." [Online]. Available: <https://www.greencarcongress.com/2011/10/toyota-20111019.html>.
- [49] "Toyota: Solid-State Batteries Likely to Arrive in 2030." [Online]. Available: <https://www.wardsauto.com/alternative-propulsion/toyota-solid-state-batteries-likely-arrive-2030>.
- [50] "Saft s'associe à des partenaires européens pour développer la batterie du futur | Saft Batteries." [Online]. Available: <https://www.saftbatteries.com/fr/communiqués-de-presse/saft-sassocie-à-des-partenaires-européens-pour-développer-la-batterie-du-futur>.
- [51] S. Geller, "Crystal chemistry of the garnets," *Zeitschrift fur Krist. - New Cryst. Struct.*, vol. 125, no. 125, pp. 1–47, 1967.
- [52] Q. Yang, H. Zhang, Y. Liu, Q. Wen, and L. Jia, "The magnetic and dielectric properties of microwave sintered yttrium iron garnet (YIG)," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 17–18, pp. 2647–2650, Jun. 2008.
- [53] C. R. Varney, D. T. Mackay, S. M. Reda, and F. A. Selim, "On the optical properties of undoped and rare-earth-doped yttrium aluminium garnet single crystals," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 1, p. 15103, Jan. 2012.
- [54] V. Thangadurai, H. Kaack, and W. J. F. Weppner, "Novel fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ (M = Nb, Ta)," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 3, pp. 437–440, 2003.
- [55] V. Thangadurai and W. Weppner, " $\text{Li}_6\text{AlLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ (A=Sr, Ba): Novel garnet-like oxides for fast lithium ion conduction," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 1, pp. 107–112, 2005.
- [56] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, "Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007.

- [57] E. J. Cussen, "The structure of lithium garnets: cation disorder and clustering in a new family of fast Li⁺ conductors.," *Chem. Commun. (Camb)*, no. 4, pp. 412–413, 2006.
- [58] V. Thangadurai, S. Narayanan, and D. Pinzarú, "Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries: critical review.," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, no. 13, pp. 4714–27, 2014.
- [59] M. P. O'Callaghan and E. J. Cussen, "Lithium dimer formation in the Li-conducting garnets Li(5+x)Ba(x)La(3-x)Ta₂O₁₂ (0 < x < or =1.6).," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 12, no. 20, pp. 2048–2050, 2007.
- [60] M. Xu, M. S. Park, J. M. Lee, T. Y. Kim, Y. S. Park, and E. Ma, "Mechanisms of Li + transport in garnet-type cubic Li_{3+x}La₃M₂O₁₂ (M = Te, Nb, Zr)," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 5, pp. 1–5, 2012.
- [61] A. K. Baral, S. Narayanan, F. Ramezanipour, and V. Thangadurai, "Evaluation of fundamental transport properties of Li-excess garnet-type Li(5+2x)La(3)Ta(2-x)Y(x)O(12) (x = 0.25, 0.5 and 0.75) electrolytes using AC impedance and dielectric spectroscopy.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, no. 23, pp. 11356–65, 2014.
- [62] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, and J. Akimoto, "Synthesis and structure analysis of tetragonal Li₇La₃Zr₂O₁₂ with the garnet-related type structure," *J. Solid State Chem.*, vol. 182, no. 8, pp. 2046–2052, 2009.
- [63] J. Percival, E. Kendrick, R. I. Smith, and P. R. Slater, "Cation ordering in Li containing garnets: synthesis and structural characterisation of the tetragonal system, Li₇La₃Sn₂O₁₂," *Dalton Trans.*, no. 26, pp. 5177–5181, 2009.
- [64] C. A. Geiger *et al.*, "Crystal chemistry and stability of 'Li₇La₃Zr₂O₁₂' garnet: A fast lithium-ion conductor," *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 3, pp. 1089–1097, 2011.
- [65] H. Buschmann *et al.*, "Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor 'Li₇La₃Zr₂O₁₂,'" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 43, p. 19378, 2011.
- [66] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, "The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition Li₇La₃Zr₂O₁₂," *Solid State Ionics*, vol. 206, pp. 28–32, 2012.
- [67] J. van den Broek, J. L. M. Rupp, and S. Afyon, "Boosting the electrochemical performance of Li-garnet based all-solid-state batteries with Li₄Ti₅O₁₂ electrode: Routes to cheap and large scale ceramic processing," *J. Electroceramics*, vol. 38, no. 2–4, pp. 182–188, 2017.
- [68] A. Sharafi, H. M. Meyer, J. Nanda, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, "Characterizing the Li-Li₇La₃Zr₂O₁₂ interface stability and kinetics as a function of temperature and current density," *J. Power Sources*, vol. 302, pp. 135–139, 2016.
- [69] W. Xia *et al.*, "Ionic Conductivity and Air Stability of Al-Doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ Sintered in Alumina and Pt Crucibles," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 8, pp. 5335–5342, 2016.
- [70] J. Wolfenstine, J. Ratchford, E. Rangasamy, J. Sakamoto, and J. L. Allen, "Synthesis and high Li-ion conductivity of Ga-stabilized cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 2–3, pp. 571–575, 2012.
- [71] C. Bernuy-Lopez, W. Manalastas, J. M. Lopez Del Amo, A. Agüero, F. Agüesse, and J. A. Kilner, "Atmosphere controlled processing of Ga-substituted garnets for high Li-ion conductivity ceramics," *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 12, pp. 3610–3617, 2014.
- [72] H. El Shinawi and J. Janek, "Stabilization of cubic lithium-stuffed garnets of the type 'Li₇La₃Zr₂O₁₂' by addition of gallium," *J. Power Sources*, vol. 225, pp. 13–19, 2013.
- [73] H. Buschmann, S. Berendts, B. Mogwitz, and J. Janek, "Lithium metal electrode kinetics and ionic conductivity of the solid lithium ion conductors 'Li₇La₃Zr₂O₁₂' and Li_{7-x}La₃Zr_{2-x}Ta_xO₁₂ with garnet-type structure," *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 236–244, 2012.
- [74] S. Adams and R. P. Rao, "Ion transport and phase transition in Li_{7-x}La₃(Zr_{2-x}M_x)O₁₂ (M = Ta⁵⁺, Nb⁵⁺, x = 0, 0.25)," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 4, p. 1426, 2012.

- [75] S. Ohta, Y. Kihira, and T. Asaoka, "Grain Boundary Analysis of the Garnet-Like Oxides $\text{Li}_{7+x}\text{YLa}_3\text{-XAXZr}_2\text{-YNbYO}_{12}$ (A = Sr or Ca)," *Front. Energy Res.*, vol. 4, no. July, pp. 1–6, 2016.
- [76] S. Song, D. Sheptyakov, A. M. Korsunsky, H. M. Duong, and L. Lu, "High Li ion conductivity in a garnet-type solid electrolyte via unusual site occupation of the doping Ca ions," *Mater. Des.*, vol. 93, pp. 232–237, 2016.
- [77] A. Dumon, M. Huang, Y. Shen, and C.-W. Nan, "High Li ion conductivity in strontium doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet," *Solid State Ionics*, vol. 243, pp. 36–41, 2013.
- [78] L. J. Miara, W. D. Richards, Y. E. Wang, and G. Ceder, "First-principles studies on cation dopants and electrolyte|cathode interphases for lithium garnets," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 11, pp. 4040–4047, 2015.
- [79] Y. Li, J.-T. Han, C.-A. Wang, H. Xie, and J. B. Goodenough, "Optimizing Li+ conductivity in a garnet framework," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 15357, 2012.
- [80] Y. Wang and W. Lai, "High Ionic Conductivity Lithium Garnet Oxides of $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ Compositions," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 15, no. 5, pp. 68–71, 2012.
- [81] J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, and J. Sakamoto, "Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 315–319, 2012.
- [82] Y. Matsuda, K. Sakamoto, M. Matsui, O. Yamamoto, Y. Takeda, and N. Imanishi, "Phase formation of a garnet-type lithium-ion conductor $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Solid State Ionics*, vol. 277, pp. 23–29, 2015.
- [83] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepf, "The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis," *Mater. Horiz.*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016.
- [84] C. H. Lee *et al.*, "Low temperature synthesis of garnet type solid electrolyte by modified polymer complex process and its characterization," *Mater. Res. Bull.*, vol. 83, pp. 309–315, 2016.
- [85] J. Sakamoto, E. Rangasamy, H. Kim, Y. Kim, and J. Wolfenstine, "Synthesis of nano-scale fast ion conducting cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 42, p. 424005, 2013.
- [86] I. Kokal, M. Somer, P. H. L. Notten, and H. T. Hintzen, "Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ with garnet-related type structure," *Solid State Ionics*, vol. 185, no. 1, pp. 42–46, 2011.
- [87] Y. Jin and P. J. McGinn, "Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ synthesized by a polymerized complex method," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 20, pp. 8683–8687, 2011.
- [88] S. Teng, J. Tan, and A. Tiwari, "Recent developments in garnet based solid state electrolytes for thin film batteries," *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 18, no. 1, pp. 29–38, 2014.
- [89] Y. Jin and P. J. McGinn, " $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ electrolyte stability in air and fabrication of a $\text{Li}/\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}/\text{Cu}_0.1\text{V}_2\text{O}_5$ solid-state battery," *J. Power Sources*, vol. 239, pp. 326–331, 2013.
- [90] X. Han *et al.*, "Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries," *Nat. Mater.*, vol. 1, no. December, 2016.
- [91] J. Wolfenstine, E. Rangasamy, J. L. Allen, and J. Sakamoto, "High conductivity of dense tetragonal $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *J. Power Sources*, vol. 208, pp. 193–196, 2012.
- [92] K. Kim *et al.*, "Cubic phase behavior and lithium ion conductivity of $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ prepared by co-precipitation synthesis for all-solid batteries," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 36, pp. 1–5, 2016.
- [93] F. Langer, J. Glenneberg, I. Bardenhagen, and R. Kun, "Synthesis of single phase cubic Al-substituted $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by solid state lithiation of mixed hydroxides," *J. Alloys Compd.*, vol. 645, pp. 64–69, 2015.
- [94] H. Imagawa, S. Ohta, Y. Kihira, and T. Asaoka, "Garnet-type $\text{Li}_{6.75}\text{La}_3\text{Zr}_{1.75}\text{Nb}_{0.25}\text{O}_{12}$ synthesized by coprecipitation method and its lithium ion conductivity," *Solid State Ionics*, vol. 262, pp. 4–7, 2013.

- [95] R. Djenadic *et al.*, “Nebulized spray pyrolysis of Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte for battery applications,” *Solid State Ionics*, vol. 263, pp. 49–56, 2014.
- [96] M. Botros, R. Djenadic, O. Clemens, M. Möller, and H. Hahn, “Field assisted sintering of fine-grained $\text{Li}_7-3x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_x\text{O}_{12}$ solid electrolyte and the influence of the microstructure on the electrochemical performance,” *J. Power Sources*, vol. 309, pp. 108–115, 2016.
- [97] B. Xu *et al.*, “Multistep sintering to synthesize fast lithium garnets,” *J. Power Sources*, vol. 302, pp. 291–297, 2016.
- [98] Y. Chen, E. Rangasamy, C. R. dela Cruz, C. Liang, and K. An, “A study of suppressed formation of low-conductivity phases in doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnets by in situ neutron diffraction,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 45, pp. 22868–22876, 2015.
- [99] G. Larraz, A. Orera, and M. L. Sanjuán, “Cubic phases of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: the role of hydration,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 37, p. 11419, 2013.
- [100] M. Huang *et al.*, “Effect of sintering temperature on structure and ionic conductivity of $\text{Li}_7-x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}-0.5x$ ($x=0.5\sim 0.7$) ceramics,” *Solid State Ionics*, vol. 204–205, pp. 41–45, 2011.
- [101] Y. Li, Z. Wang, C. Li, Y. Cao, and X. Guo, “Densification and ionic-conduction improvement of lithium garnet solid electrolytes by flowing oxygen sintering,” *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 642–646, 2014.
- [102] K. Tadanaga, R. Takano, T. Ichinose, S. Mori, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Low temperature synthesis of highly ion conductive $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ - Li_3BO_3 composites,” *Electrochem. commun.*, vol. 33, no. 3, pp. 51–54, 2013.
- [103] I. N. David, T. Thompson, J. Wolfenstine, J. L. Allen, and J. Sakamoto, “Microstructure and li-ion conductivity of hot-pressed cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 4, pp. 1209–1214, 2015.
- [104] Y. Zhang, F. Chen, R. Tu, Q. Shen, and L. Zhang, “Field assisted sintering of dense Al-substituted cubic phase $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes,” *J. Power Sources*, vol. 268, pp. 960–964, Dec. 2014.
- [105] S. W. Baek, J. M. Lee, T. Y. Kim, M. S. Song, and Y. Park, “Garnet related lithium ion conductor processed by spark plasma sintering for all solid state batteries,” *J. Power Sources*, vol. 249, pp. 197–206, 2014.
- [106] J. F. Wu *et al.*, “Gallium-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnet-type electrolytes with high lithium-ion conductivity,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 2, pp. 1542–1552, 2017.
- [107] J. F. Wu, W. K. Pang, V. K. Peterson, L. Wei, and X. Guo, “Garnet-Type Fast Li-Ion Conductors with High Ionic Conductivities for All-Solid-State Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 14, pp. 12461–12468, 2017.
- [108] L. Buannic *et al.*, “Dual Substitution Strategy to Enhance Li^+ Ionic Conductivity in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 4, pp. 1769–1778, 2017.
- [109] C. L. Tsai *et al.*, “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Interface Modification for Li Dendrite Prevention,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 16, pp. 10617–10626, 2016.
- [110] Y. Zhu *et al.*, “First principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte–electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 9, pp. 3253–3266, 2016.
- [111] F. Han, Y. Zhu, X. He, Y. Mo, and C. Wang, “Electrochemical Stability of $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ and $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolytes,” *Adv. Energy Mater.*, pp. 1–9, 2016.
- [112] C. Monroe and J. Newman, “The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 2, p. A396, Feb. 2005.
- [113] S. Yu *et al.*, “Elastic Properties of the Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO),” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 197–206, Jan. 2016.

- [114] S. Ohta, T. Kobayashi, and T. Asaoka, "High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide $\text{Li}_{7-X}\text{La}_3(\text{Zr}_{2-X}, \text{Nb}_X)\text{O}_{12}$ ($X = 0-2$)," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 6, pp. 3342–3345, Mar. 2011.
- [115] S. Kumazaki *et al.*, "High lithium ion conductive $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ by inclusion of both Al and Si," *Electrochem. commun.*, vol. 13, no. 5, pp. 509–512, May 2011.
- [116] T. Thompson *et al.*, "Electrochemical Window of the Li-Ion Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *ACS Energy Lett.*, vol. 2, no. 2, pp. 462–468, 2017.
- [117] B. Liu *et al.*, "Garnet Solid Electrolyte Protected Li-Metal Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 22, pp. 18809–18815, 2017.
- [118] B. Liu *et al.*, "3D lithium metal anodes hosted in asymmetric garnet frameworks toward high energy density batteries," *Energy Storage Mater.*, vol. 14, no. April, pp. 376–382, 2018.
- [119] M. Finsterbusch, T. Danner, C. L. Tsai, S. Uhlenbruck, A. Latz, and O. Guillon, "High Capacity Garnet-Based All-Solid-State Lithium Batteries: Fabrication and 3D-Microstructure Resolved Modeling," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 26, pp. 22329–22339, 2018.
- [120] F. Han *et al.*, "Interphase Engineering Enabled All-Ceramic Lithium Battery," *Joule*, vol. 2, no. 3, pp. 497–508, 2018.

CHAPITRE 2

Chapitre 2. Synthèse et mise en forme du grenat LLZO

La synthèse de la phase cubique de l'oxyde $\text{L}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) de structure grenat est la première étape réalisée dans cette étude. La voie de synthèse dite « tout-solide » a été privilégiée, comprenant initialement deux étapes de calcination. Différentes modifications du protocole ont été testées afin de s'affranchir de la seconde étape de calcination. Le contrôle des phases cristallines en présence à chaque étape du processus a été assuré par des analyses de diffraction des rayons X (DRX) sur les poudres obtenues. Afin de disposer de différentes morphologies et tailles de particules de LLZO, des étapes de broyage à billes post-synthèse ont été effectuées.

Ces différentes poudres de LLZO ont ensuite été densifiées pour obtenir la céramique conductrice. Comme présenté dans le premier chapitre, la bonne réalisation de cette étape est cruciale pour obtenir l'électrolyte solide, plusieurs techniques existent. Nous avons choisi d'en privilégier deux : la méthode de frittage naturel à haute température et la technique de compression uniaxiale à chaud (CUC), considérée comme plus efficace. La première méthode permettra d'obtenir rapidement plusieurs pastilles de LLZO qui serviront à caractériser notre électrolyte solide en termes de conductivité et de cyclabilité du lithium métallique (chapitre 3). La seconde, plus avancée, a pour but de faire partie intégrante du processus de mise en forme de la cellule tout-solide complète (chapitre 4).

1. Obtention de la phase cubique du LLZO par voie « tout-solide »

Pour rappel, la phase tétragonale du LLZO (t-LLZO) est la phase thermodynamiquement la plus stable mais présente une conductivité ionique très faible (10^{-6} S/cm, à 25°C). Il est donc nécessaire de procéder à un dopage de la structure pour stabiliser la phase cubique du LLZO (c-LLZO) bien plus conductrice (10^{-4} - 10^{-3} S/cm). Il a été décidé, dans le cadre de ce projet, de procéder au dopage supervalents des sites Li^+ par Al^{3+} . L'aluminium étant le premier dopant à avoir été utilisé [1], il a été largement étudié dans la littérature [2] [3] nous permettant de disposer des teneurs optimales pour stabiliser la phase c-LLZO. Ainsi, notre objectif n'a pas été d'explorer de nouveaux dopants ou stœchiométries mais de partir une composition déjà éprouvée avec, qui plus est, un dopant abordable et facilement industrialisable.

Concernant la voie de synthèse, nous avons pu voir dans le premier chapitre de nombreuses techniques permettant d'obtenir l'oxyde LLZO. La voie conventionnelle « tout-solide » a été préférée. Cette partie se concentrera sur cette voie de synthèse en essayant de comprendre ses mécanismes réactionnels et d'optimiser son déroulement. Il est à noter que deux synthèses en voie liquide ont également été testées, la co-précipitation et le sol-gel de type Pechini. Ces synthèses en voie liquide se sont avérées plus longues et plus complexes à mettre en œuvre sans pour autant obtenir une pureté du produit finale aussi bonne que la voie « tout-solide » optimisée. Ainsi, il a été décidé de ne pas présenter dans ce chapitre les protocoles et résultats obtenus par ces deux synthèses. Ils seront cependant détaillés en annexe n°2.

1.1. Synthèse en 2 étapes

Le protocole de synthèse du LLZO par voie « tout-solide » en deux étapes est largement utilisé dans la littérature, avec des variations sur la durée et/ou la température de calcination [1] [4] [5]. Le protocole choisi, illustré sur la Figure 1, est inspiré de celui de Murugan *et al.* de 2007 [1]. La description détaillée du protocole expérimental est donnée en annexe n°1.

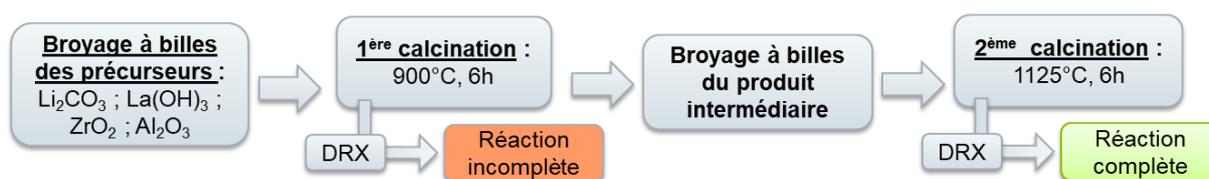
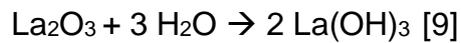


Figure 1 – Protocole de synthèse du LLZO en deux étapes

Les masses de précurseurs ont été calculées pour obtenir 30 g de produit final ayant la stœchiométrie suivante: $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Le choix de cette stœchiométrie a déjà été discuté dans le premier chapitre et est tiré de l'étude de Rangasamy *et al.* [6]. L'excès de lithium préconisé est de 10% massique (wt%), il permet de pallier aux pertes liées à son évaporation/diffusion durant les calcinations. Cette valeur sera cependant ajustée en même temps que l'optimisation du protocole de synthèse. Nous y reviendrons plus loin dans le chapitre.

Le broyage à billes des précurseurs est la première étape du protocole de synthèse. Elle est capitale pour obtenir un mélange réactionnel homogène et propice à une bonne diffusion des éléments lors de la calcination. Chaque précurseur ayant sa propre granulométrie, le broyage à billes permet d'homogénéiser la distribution en taille du mélange. Un broyage en milieu dit « humide » avec de l'isopropanol comme dispersant a été préféré à un broyage à sec où un bon mélange des précurseurs aurait été plus difficile à obtenir. Cette configuration est également assez répandue dans la littérature lors des synthèses du LLZO [4] [7] [8]. Le détail du fonctionnement d'un broyage à billes ainsi que les conditions opératoires exactes sont données en annexe n°1. Le milieu de broyage (bol et billes) utilisé sera, dans notre cas, toujours en zircone yttrée.

Le précurseur de lanthane généralement utilisé est l'oxyde La_2O_3 , cependant celui-ci est connu pour réagir avec l'humidité se traduisant par la réaction suivante :



Cette réaction peut facilement avoir lieu au cours du broyage dans l'isopropanol. Mais n'étant pas contrôlée, elle ne sera pas forcément complète et le mélange broyé contiendra une part d'oxyde et d'hydroxyde de lanthane. Ces composés ayant des températures de décomposition distinctes, les réactions chimiques avec les autres précurseurs lors de la calcination peuvent se voir perturber et entraîner des variations de stœchiométrie du produit final. Pour ces raisons, il a été décidé de prendre comme précurseur initial directement l'hydroxyde de lanthane et non l'oxyde, celui-ci n'évoluant pas au cours du broyage.

Pour les étapes de calcination réalisées sous air, le matériau de creuset est un élément important à prendre en compte. En effet, comme nous avons pu le voir précédemment, le creuset en alumine a été la première source de dopant aluminium pour stabiliser la phase cubique du LLZO [1] [2]. Ces interactions creuset/poudre doivent être ici évitées puisque le dopage est pris en compte dans la formulation des précurseurs. Un creuset en alumine pourrait donc modifier la teneur en aluminium dans le grenat et donc également la teneur en lithium.

En conséquence, le contrôle de la stœchiométrie du produit final deviendrait délicat. Une étude [4] a permis de mettre en évidence qu'un creuset en oxyde de magnésium MgO n'avait aucune influence sur la synthèse du grenat. Des creusets en MgO ont donc été utilisés pour toutes nos synthèses.

La caractérisation des phases en présence après calcination se fait par des analyses par diffraction des rayons X (DRX). Le principe de fonctionnement de cette technique ainsi que les conditions de mesures sont donnés en annexe n°3.

Ainsi, une mesure par DRX de la poudre obtenue à l'issue de la première calcination montre que la réaction n'est pas complète (Figure 36, diffractogramme noir). Les principaux pics de diffraction correspondent bien à la phase cubique du grenat LLZO (groupe d'espace $Ia3d$), le produit désiré. Cependant, on observe également des pics de diffraction qui peuvent être attribués à la phase non lithiée $La_2Zr_2O_7$. Cette phase fait partie de la famille des matériaux ayant une structure cristalline dite « pyrochlore » ($A_2B_2O_7$) [10] : dans la suite du manuscrit, elle sera nommée simplement « phase pyrochlore ».

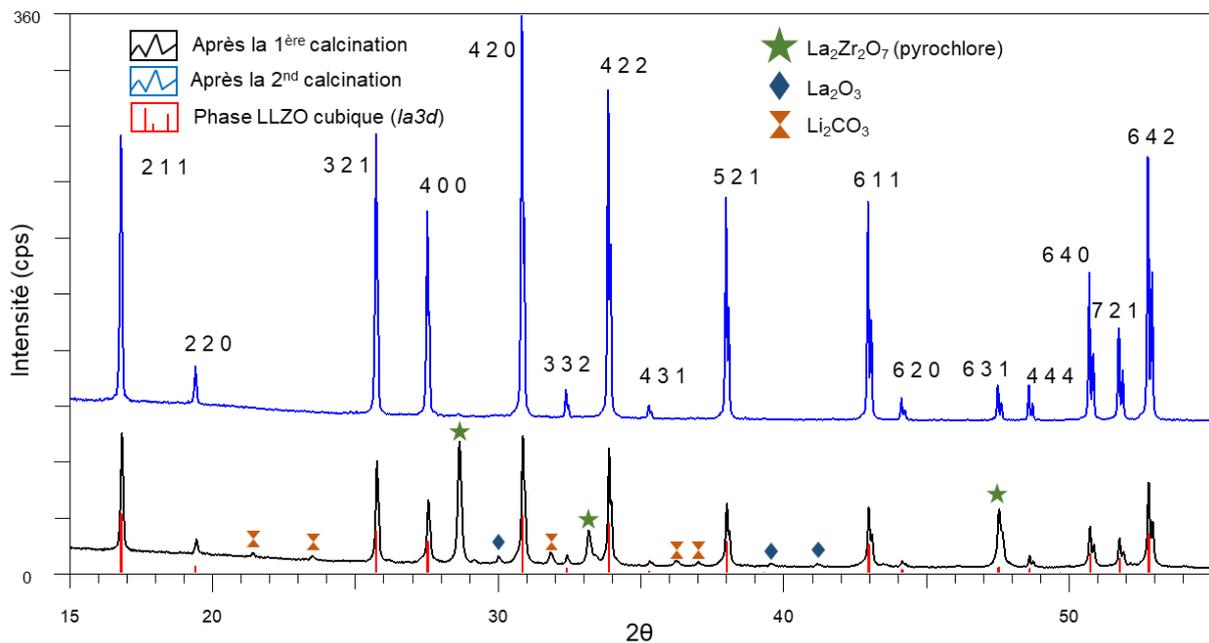


Figure 36 – Diffractogrammes X du matériau LLZO après les première et seconde calcinations

D'autres pics correspondent quant à eux aux précurseurs Li_2CO_3 et La_2O_3 n'ayant pas réagi. La présence de ces phases complémentaires montre que la réaction n'est pas complète. Ce constat peut s'expliquer par la difficulté de décomposer le carbonate de lithium et d'évacuer le CO_2 venant du cœur du lit de poudre. Celui-ci ne réagit donc pas laissant ainsi le lanthane et le zirconium former la phase pyrochlore.

Par conséquent, une re-homogénéisation du mélange réactionnel par broyage à billes est nécessaire ainsi qu'une seconde calcination pour compléter la réaction (Figure 36, diffractogramme bleu). Les pics correspondant aux précurseurs et à la phase pyrochlore n'y sont plus visibles, l'unique phase en présence est le LLZO cubique. Cette seconde calcination a donc bien permis d'achever la réaction chimique.

Au vu de ces résultats, une modification du protocole de synthèse pourrait sembler pertinente pour s'affranchir de la seconde étape de calcination, ce qui nous a amené à nous questionner sur l'opportunité d'obtenir la phase pure en une seule étape.

1.2. Optimisation : synthèse en une seule étape

1.2.1. Modifications des conditions de la première calcination

A l'issue de la première calcination, les impuretés présentes (précurseurs et phase pyrochlore) montrent que la réaction n'a pas été complète. Pour aider à la décomposition du carbonate de lithium (et le produit de dégradation qui en résulte (CO_2)), une calcination plus longue ou à plus haute température a été envisagée. Les modifications apportées sont les suivantes :

- Augmentation du palier de calcination : 12h au lieu de 6h
- Augmentation de la température du palier de calcination : 1125°C au lieu de 900°C

Dès l'extraction des poudres du creuset après ces calcinations un changement visuel a été observé par rapport au protocole standard (6h à 900°C). En effet, une coloration jaunâtre est apparue dans le cœur du lit de poudre (Image 1). Lors d'un protocole standard, tout le volume de la poudre est blanc.



Image 1 - Poudre extraite du creuset après l'unique calcination à 1125°C pendant 6h

Cette partie du lit de poudre est la moins exposée à l'atmosphère au cours de la calcination. Une analyse par DRX a été réalisée sur un échantillon de la poudre prélevée en surface (coloration blanche) et une autre sur un échantillon coloré extraite du cœur, (Figure 37).

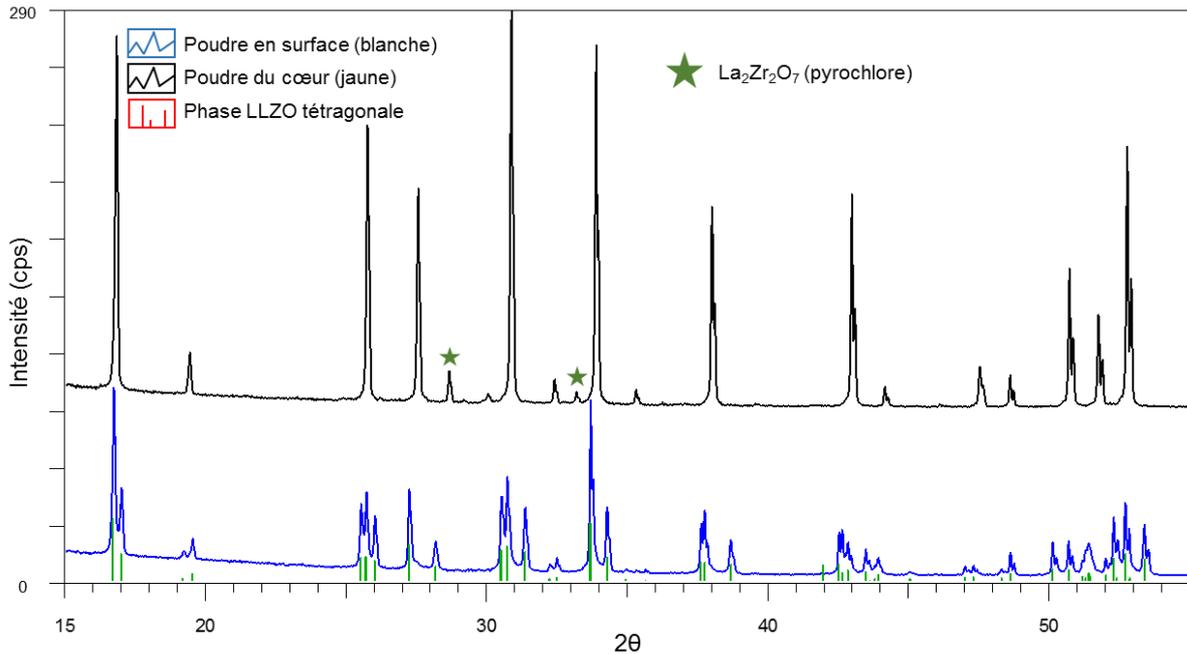


Figure 37 – Diffractogrammes X du cœur et de la surface du lit de poudre après l'unique calcination à 1125°C pendant 6h

La poudre blanche de surface est constituée de la phase cristalline cubique du LLZO recherchée. La phase pyrochlore est également visible, à l'état d'impureté, traduisant une perte de lithium en surface.

La poudre jaunâtre provenant du cœur du lit de poudre, en revanche, contient exclusivement la phase tétragonale du LLZO (t-LLZO), non voulue. Comme il a été vu dans le premier chapitre, cette phase tétragonale du grenat de formule $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ est une composition non dopée, saturée en lithium. Elle contient 7 moles de lithium par unité formulaire alors que la phase cubique n'en possède que 6,25 (dans notre cas).

La décomposition du Li_2CO_3 résiduelle dans le cœur du lit de poudre semble pouvoir s'opérer dans ces nouvelles conditions de calcination. Cependant, comme précisé préalablement, le mélange réactionnel contient un excès de Li_2CO_3 de 10wt%. Cet excès devait palier la perte de lithium pouvant s'évaporer à haute température. Mais celui-ci ne peut s'éliminer lorsqu'il est piégé dans le cœur du lit de poudre. La stœchiométrie et l'équilibre réactionnel étant modifiés, le grenat se forme avec une concentration en lithium plus élevée que prévu d'où l'apparition de la phase t-LLZO.

En conclusion, une calcination plus longue ou à plus haute température a donc bien permis d'achever la réaction chimique puisqu'il n'y a pas de trace des réactifs ou de la phase pyrochlore. Cependant elle n'a pas été homogène car le cœur du lit de poudre n'est pas constitué de la phase recherchée.

1.2.2. Compaction à froid des précurseurs

Une technique connue en chimie du solide pour obtenir une réaction plus homogène et complète de tous les précurseurs consiste à compacter ceux-ci sous forme de pastille avant l'étape de calcination. Cette technique a également été vue pour la synthèse du LLZO [6] [2] [11].

Ce protocole a ainsi été testé toujours dans le but d'aboutir à une réaction complète avec une phase pure de LLZO cubique (Figure 38).

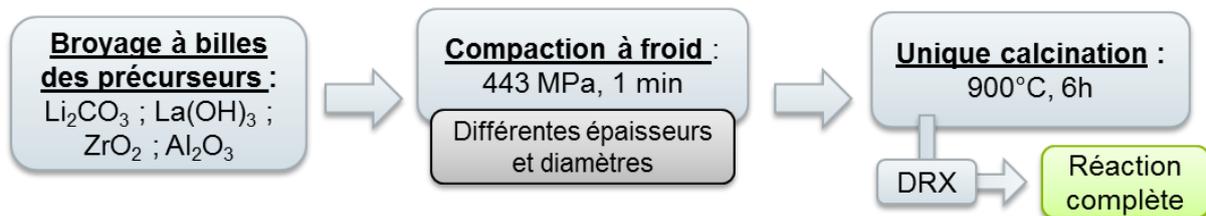


Figure 38 – Protocole de synthèse en une étape avec compaction des précurseurs

La compaction a été réalisée à l'aide d'une presse hydraulique manuelle de la marque Specac illustrée sur l'Image 2. Nous avons étudié l'influence des diamètres et des épaisseurs des pastilles sur la pureté de la phase obtenue. Des épaisseurs de pastilles de 1,5 mm, 2 mm et 4 mm ont été réalisées en faisant varier la quantité de poudre compactée. Trois diamètres de moule à pastiller ont également été utilisés : 13 mm, 16 mm et 20 mm. La pression appliquée a été maintenue constante à 443 MPa ce qui représente environ 6 tonnes sur un diamètre de 13 mm.



Image 2 - Presse hydraulique utilisée pour compacter les précurseurs

Après l'étape de calcination, les pastilles ont été broyées au mortier puis caractérisées en DRX (Figure 39). Nous pouvons constater que la phase LLZO cubique recherchée peut être obtenue, quel que soit le diamètre de la pastille, lorsque l'épaisseur est fixée à 1,5 mm. La compaction des précurseurs permet donc bien de faciliter la réaction pendant la calcination et d'aboutir à une phase pure en seule étape.

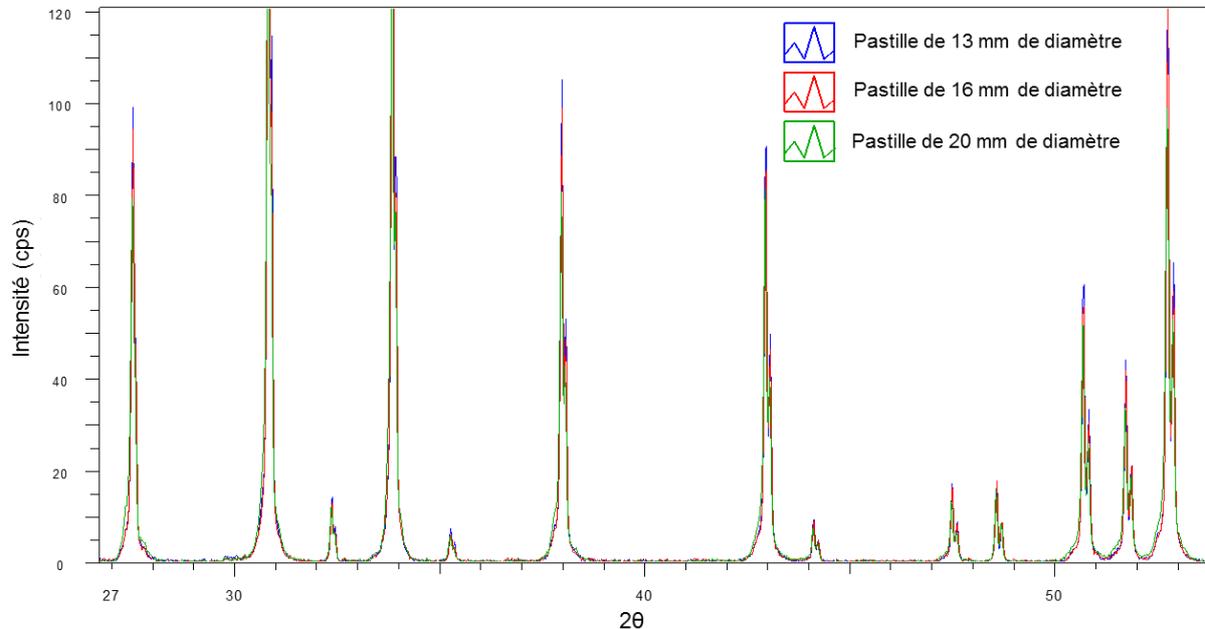


Figure 39 - Diffractogrammes X des pastilles de précurseurs de différents diamètres après calcination, à épaisseur constante de 1,5 mm

En revanche, les diffractogrammes de pastilles de différentes épaisseurs (Figure 40), montrent que l'épaisseur a un impact sur les phases obtenues : plus la pastille est épaisse plus la proportion de phase tétragonale du LLZO est élevée. Effectivement, on observe l'apparition d'épaulements caractéristiques de la phase tétragonale à gauche et/ou à droite des pics de diffraction de la phase cubique majoritaire. Avec une pastille trop épaisse, on retombe sur une configuration où le cœur du mélange réactionnel est assez éloigné de la surface pour réagir de façon différente. La problématique est donc la même qu'auparavant : l'excès de lithium s'évacue difficilement du cœur de la pastille trop épaisse et entraîne la formation de la phase tétragonale du LLZO.

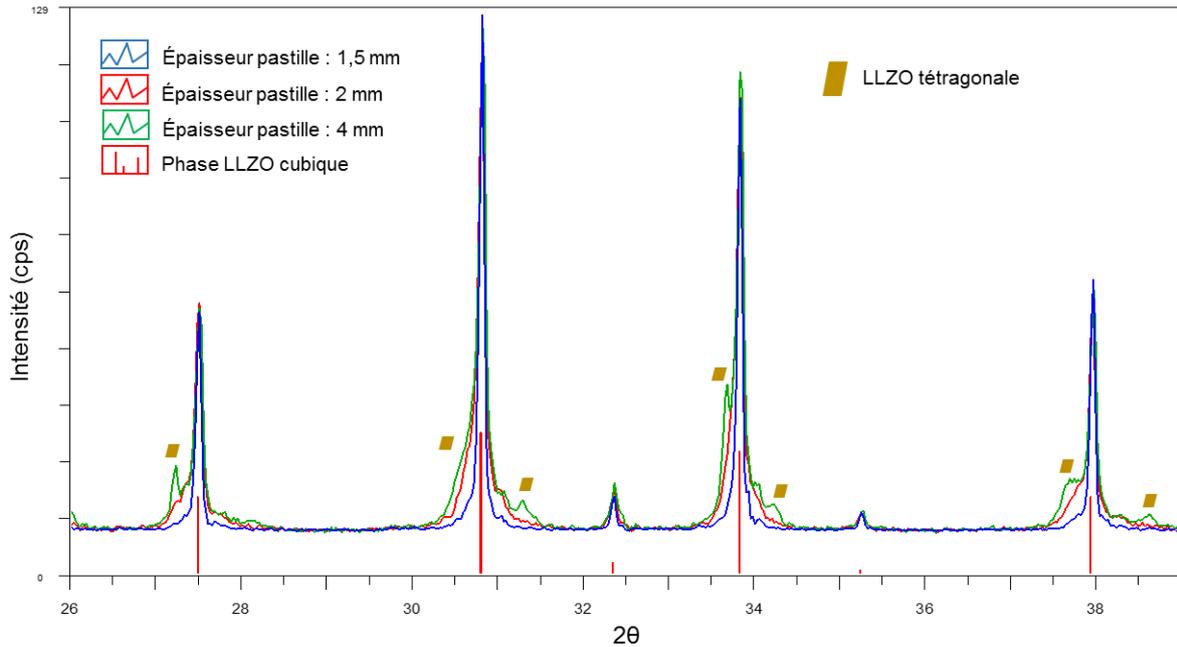


Figure 40 - Diffractogrammes X des pastilles de précurseurs de différentes épaisseurs après calcination, à diamètre constant de 13 mm.

De cette étude, nous pouvons donc conclure qu'une épaisseur fine de pastille de précurseur (environ 1,5mm) est nécessaire à l'obtention d'une bonne homogénéité réactionnelle. Néanmoins, en gardant cette épaisseur, même nos pastilles les plus larges de 20 mm de diamètre ne contiennent que peu de matière (environ 1 g de précurseurs). Aussi, la transposition de ce procédé à plus grande échelle sera difficile. A l'inverse, les protocoles classiques en creuset nous permettent, d'ores et déjà de calciner jusqu'à 40 g de poudre par lot. Dans notre cas, des diamètres de pastilles plus importants demanderaient des pressions difficilement atteignables : par exemple, plus de 350 tonnes seraient nécessaires pour maintenir les 443 MPa dans un moule de 100 mm. En cas de passage à l'échelle, il sera donc nécessaire de repenser totalement le procédé et permettre de le rendre continu.

1.2.3. Diminution de la hauteur du lit de poudre

D'après les résultats précédents, l'obtention d'une réaction homogène et complète en chimie du solide nécessite de disposer d'un milieu réactionnel uniforme en tout point et ainsi éviter des comportements de « cœur » différents de ceux en surface. Nous avons vu que cela est possible avec des pastilles de faible épaisseur, il serait donc pertinent d'essayer également avec un lit de poudre de faible hauteur. Pour cela, un changement de la forme du creuset en MgO a donc été opéré en passant d'une forme haute cylindrique à une forme basse rectangulaire (Image 3).



Image 3 - Creuset cylindre en MgO à gauche, creuset plat en MgO à droite

Ainsi, la hauteur du lit de poudre formée par les 38 g de précurseurs passe de 35 mm avec le creuset cylindrique à 5 mm avec le creuset plat. Dans ces conditions, une unique calcination de 6h à 900°C a été effectuée. Le diffractogramme de rayons X de la poudre obtenue est représenté sur la Figure 41. Nous pouvons constater que l'unique phase en présence est la phase cubique du LLZO recherchée (absence de la phase tétragonale du LLZO ou de la phase pyrochlore sans lithium). Cette diminution d'environ 86% de la hauteur du lit a donc bien permis de s'affranchir des effets non homogènes entre le cœur et la surface.

Une analyse par DRX allant jusqu'à 110° (2θ) avec un temps de comptage long a également été réalisée sur ce matériau. Le diffractogramme obtenu a permis de faire un affinement précis du paramètre de maille par la méthode de Le Bail [12] à l'aide de la suite de logiciel FullProf. La valeur obtenue de $a=12,975(3)$ Å est en accord avec celles de la littérature où le dopage à l'aluminium est utilisé [3] [13] [14]. Cette méthode a également permis d'affiner les paramètres W, V et U de la relation de Caglioti permettant de retomber sur les largeurs à mi-hauteur des pics.

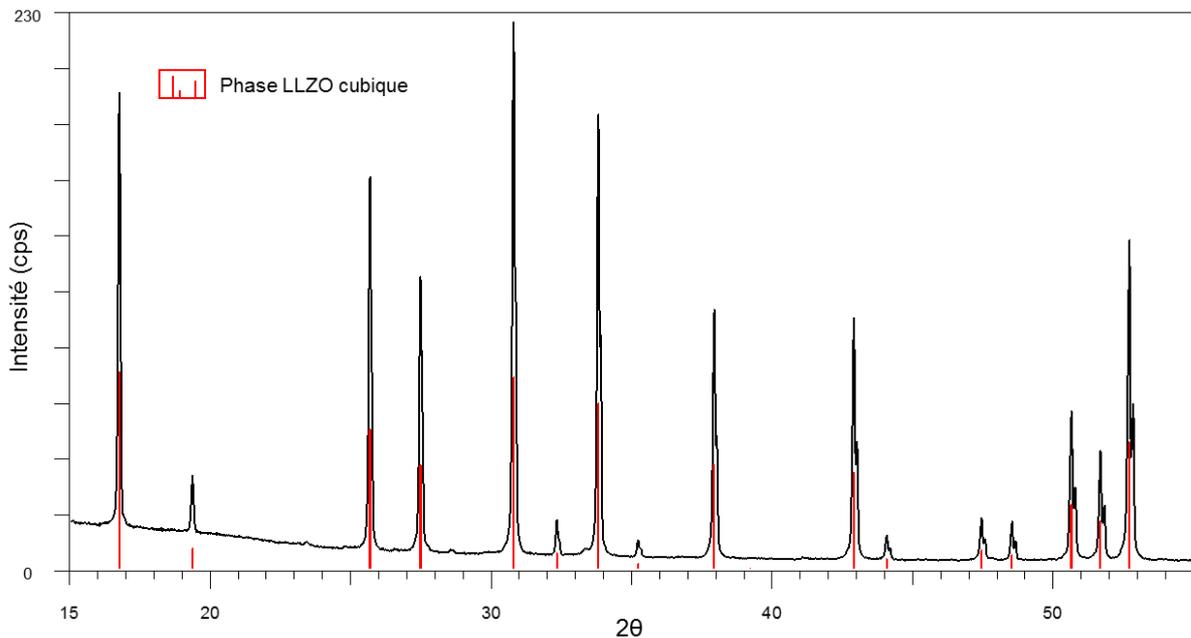


Figure 41 – Diffractogramme X de la poudre après l'unique calcination dans le creuset plat

Nous avons donc réussi à optimiser le protocole de synthèse par voie solide en s'affranchissant de la seconde étape de broyage/calcination tout en conservant les mêmes quantités et la pureté de la phase obtenue. Les différentes variations du protocole de synthèse qui ont été réalisées sont résumées dans le Tableau 4. Cette optimisation réduit donc par deux la durée du protocole de synthèse (environ 48h). Ce protocole peut également s'adapter à des échelles plus grandes, en utilisant des creusets plus larges tout en maintenant une faible hauteur de lit de poudre.

Tableau 4 – Récapitulatif des différentes variations du protocole de synthèse par voie « tout-solide » du LLZOt

Différents protocoles de synthèses du LLLZO	Résultats/observations
Protocol standard : double calcination (900°C et 1125°C)	Obtention de la phase pure c-LLZO uniquement après la seconde calcination
Unique calcination : long palier ou température plus élevée	Présence de la phase t-LLZO dans le cœur de la poudre : problème lié au Li_2CO_3
Unique calcination : compaction à froid des précurseurs	Obtention de la phase pure c-LLZO mais en faible quantité (1g)
Unique calcination : diminution du lit de poudre	Obtention de la phase pure c-LLZO en quantité importante (30-40g)

1.2.4. Ajustement de la quantité d'excès de lithium

Comme évoqué précédemment, l'impact de l'excès de précurseur de lithium dans la formulation des réactifs n'est pas clairement établi, et ce même dans la littérature. Sur la base de nos travaux décrits précédemment, *i.e.* la synthèse en une seule étape de calcination, l'impact de la quantité d'excès de carbonate de lithium a pu être étudié. Trois teneurs d'excès massique de Li_2CO_3 ont été testées: 0wt%, 2,5wt% et 5wt%. Les diffractogrammes de rayons X des produits synthétisés à partir de ces trois formulations sont donnés sur la Figure 42.

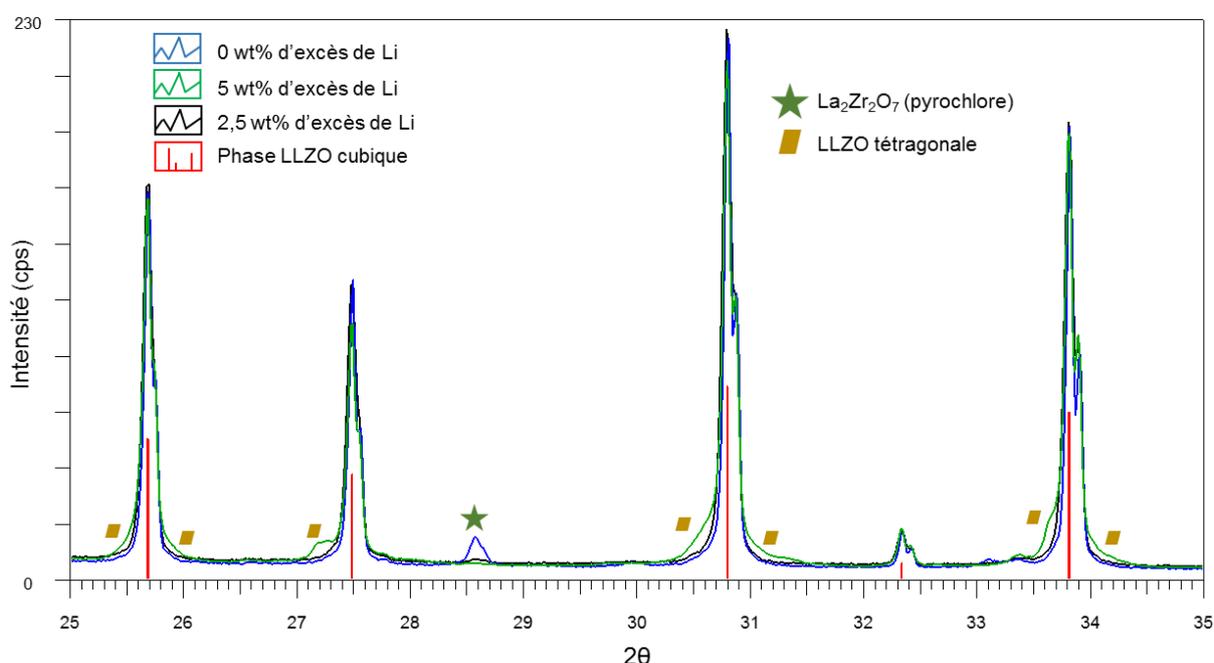


Figure 42 – Diffractogrammes X des poudres calcinées contenant 0% (bleu), 2,5% (noir) et 5% (vert) d'excès de lithium

Afin de pouvoir obtenir des informations sur les proportions des phases en présence, la méthode semi-quantitative dite des RIR (Reference Intensity Ratio) a été utilisée. Celle-ci utilise les coefficients I/I_{cor} de chaque phase indiquée dans les bases de données (PDF-4+). Ces coefficients correspondent aux rapports des intensités du pic le plus intense de la phase en question sur le pic le plus intense d'une phase référence de corindon dans un mélange (50/50). Le détail des conditions d'application de cette méthode est donné en annexe n°3. Dans la suite du manuscrit, les valeurs de pourcentages massiques des phases observées en DRX auront été obtenus à l'aide cette méthode des RIR.

Sans excès de carbonate de lithium (diffractogramme bleu), une impureté de la phase pyrochlore est observée à hauteur d'environ 2wt% confirmant un léger déficit de lithium. A contrario, la formulation avec 5wt% de carbonate de lithium amène à l'apparition d'épaulements autour des pics de la phase cubique du LLZO, caractéristiques de la phase tétragonale de celui-ci, saturée en lithium. L'estimation de la concentration de cette phase tétragonale est ici plus délicate car les pics de celle-ci sont partiellement masqués par ceux de la phase cubique. Néanmoins elle semble être inférieure à 5wt%. La quantité de lithium de cette formulation est donc légèrement trop importante. Pour le cas intermédiaire à 2,5wt% d'excès de lithium, le diffractogramme ne présente ni la phase pyrochlore, ni la phase tétragonale mais uniquement la phase cubique du LLZO. Cette teneur de 2,5wt% est appropriée pour compenser parfaitement la perte de lithium au cours de la calcination.

Nous avons donc mis au point une méthode simple, rapide et reproductible permettant de synthétiser sans impuretés des quantités conséquentes d'oxyde LLZO en phase cubique. Ce produit ne peut cependant pas être encore considéré comme notre électrolyte céramique puisque l'étape de densification n'a pas encore eu lieu.

Le frittage d'une céramique est grandement influencé par la granulométrie et la morphologie de la poudre utilisée (compaction et empilement des grains) [15]. Or, la voie « tout-solide » que nous avons privilégiée ne nous permet pas de contrôler cette morphologie et la croissance des particules au cours de la synthèse. Cependant, plusieurs morphologies et distributions de tailles de particules ont pu être obtenues post-synthèse avec de nouvelles étapes de broyage à billes.

2. Ajustement de la taille et de la morphologie des particules synthétisées

2.1. Caractérisation de la poudre de LLZO obtenue

La distribution volumique de la taille des particules du matériau calciné a été obtenue par l'analyse de diffraction laser de la poudre, autrement appelée granulométrie laser (Figure 43). Le principe de fonctionnement de cette technique ainsi que les conditions exactes de mesures sont donnés en annexe n°4. La distribution obtenue montre que la plus grande partie du volume est centrée autour de 20 μm . Les principales données extraites de ce type de distributions sont les D_x définis tels que x % du volume total des particules est attribué à des particules de diamètres inférieurs à D_x . Dans notre cas, la $D_{90} = 33 \mu\text{m}$, c'est-à-dire que 90% des particules, en volume, ont un diamètre inférieur à 33 μm .

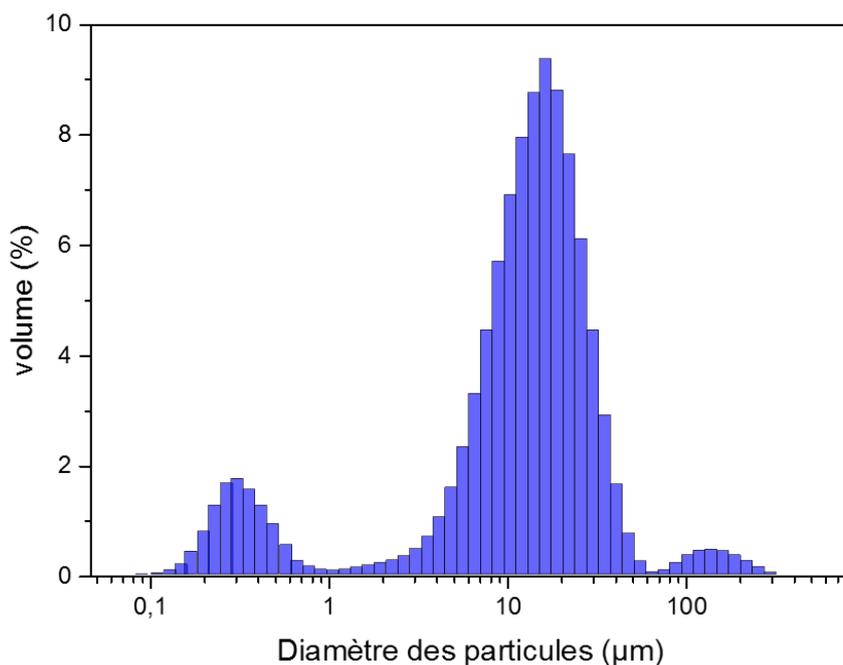


Figure 43 - Distribution de la taille des particules de la poudre LLZO à l'issue de la calcination

Pour compléter ces données, des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) du matériau sont présentés sur la Figure 44.

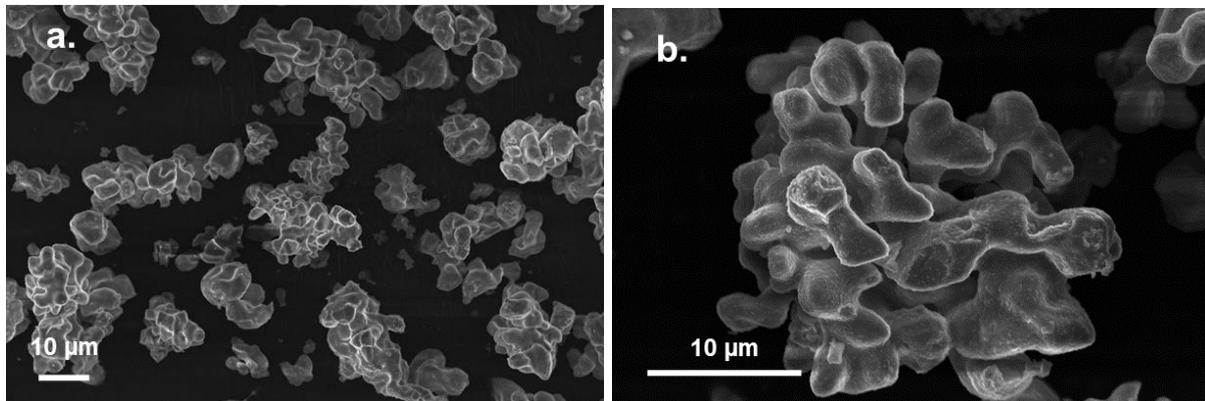


Figure 44 – Clichés MEB x1k (a.) et x3k (b.) du matériau LLZO synthétisé

Nous y observons bien des particules massives avec des diamètres supérieurs à 10 µm. La morphologie de ces particules est assez proche de la forme d'un corail ou d'un tubercule. Au vu de ces formes singulières ainsi que de la taille conséquente de ces particules primaires, la compaction et la mise en forme d'une telle poudre en vue d'une densification ne sera pas optimale. En effet, le réagencement et le glissement de ces gros grains se fera difficilement et laissera beaucoup de volume mort. Pour diminuer la taille des particules et se rapprocher d'une morphologie sphérique, de nouvelles étapes de broyage à billes post-synthèse ont été réalisées.

2.2. Impact du broyage à billes sur la taille et morphologie des particules

Nous avons vu que l'étape de broyage à billes avant synthèse permettait de mélanger intimement les précurseurs afin de disposer d'un mélange réactionnel le plus homogène possible. L'étape de broyage à billes après synthèse va permettre, quant à elle, de jouer sur la granulométrie du produit final.

Le temps de broyage effectif des précurseurs était de 6h dans de l'isopropanol. Les conditions de broyage doivent être réétudiées pour le produit synthétisé. En effet, si le broyage est trop long et/ou trop énergétique, la structure cristalline du matériau broyé peut se dégrader, comme pour par exemple avec les phases de Fe_2O_3 [16] ou celle de ZrO_2 [17]. Dans notre cas, ces broyages trop énergétiques étaient également contreproductifs, formant des agrégats et faisant évoluer la position des pics de diffraction. La durée effective des broyages post-synthèse a ainsi été fixée à 2h.

En revanche, l'impact de la taille des billes de broyage a donné des résultats intéressants.

En plus de la taille de billes conventionnelles de 10 mm de diamètre (b10), des billes particulièrement petites de 0,8 mm de diamètre (b0.8) ont également été testées. Dans le cas du broyage avec des b10, l'isopropanol n'est pas utile : cela permet d'éviter toute réaction potentielle entre la poudre et le liquide mais également de s'affranchir de l'étape de séchage. En revanche, avec les b0.8, le broyage ne peut être homogène sans dispersant. Aussi, nous avons conservé l'isopropanol dans ce cas. La distribution en taille des particules en fonction du diamètre des billes utilisées est donnée sur Figure 45 avec les D_{90} correspondants.

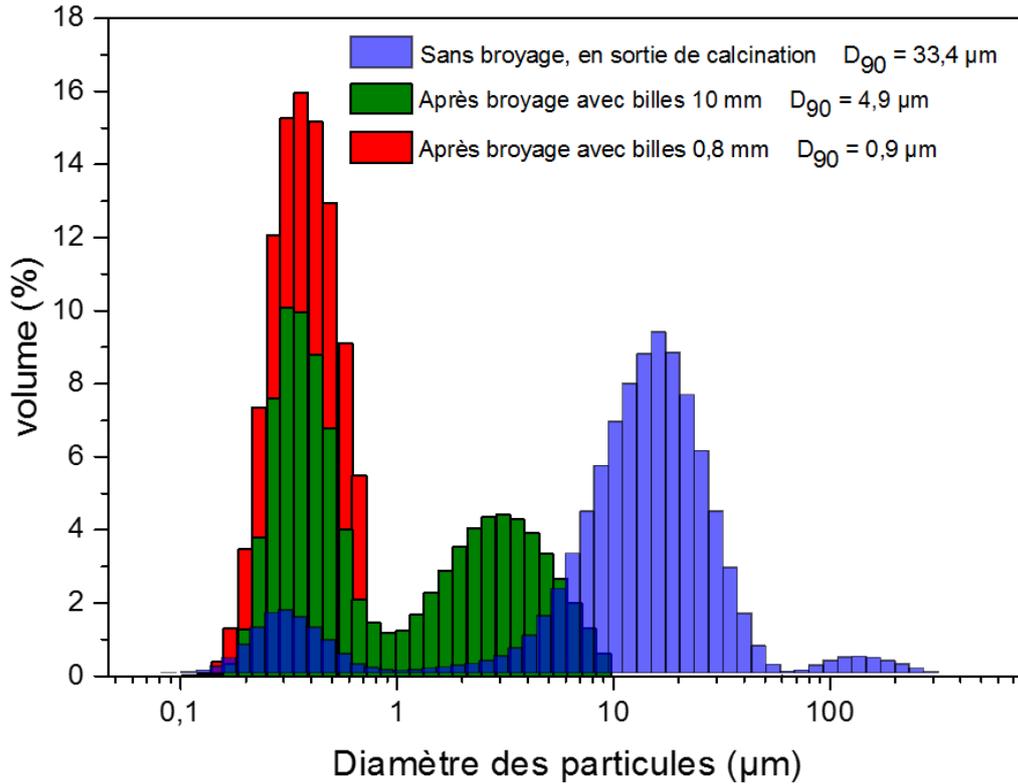


Figure 45 - Distributions des tailles des particules avant broyage, après broyage b10 et après broyage b0.8

Nous constatons qu'après un broyage avec les b10, la distribution en taille des particules est moins dispersée et le D_{90} diminue en passant de $33,4 \mu\text{m}$ à $4,9 \mu\text{m}$. La distribution est bimodale : une première population de particules est centrée autour de 300 nm et une seconde est centrée sur $3 \mu\text{m}$. Lorsque le broyage est réalisé avec les b0.8, la diminution de la taille des particules est encore plus prononcée : nous obtenons une population submicronique monomodale centrée autour de 300 nm avec une D_{90} à 600 nm . Il est à noter qu'un broyage avec une taille intermédiaire de billes de 5 mm donne la même distribution que celles de 10 mm .

Les clichés MEB des poudres après ces broyages confirment bien les granulométries mesurées (Figure 46).

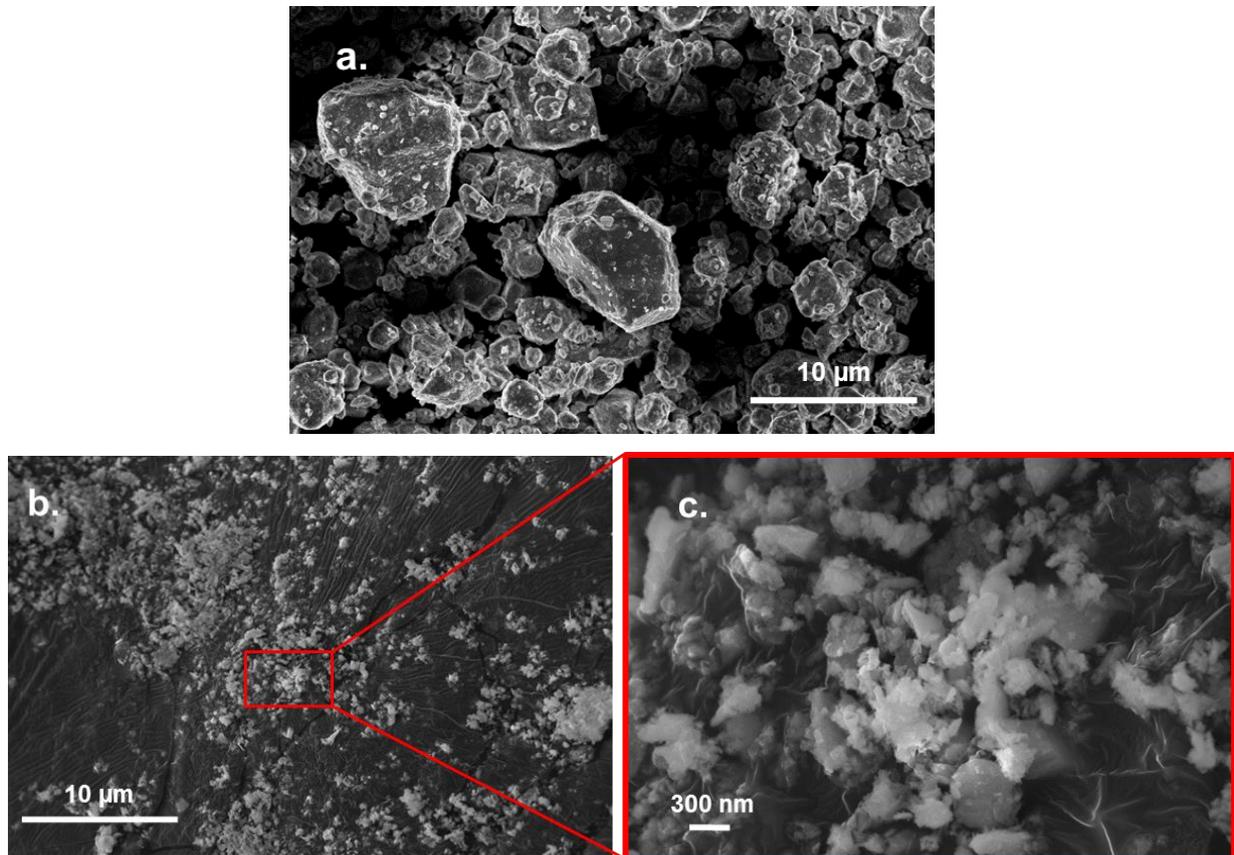


Figure 46 - Clichés MEB après broyage b10 x3k (a.), après broyage b0.8 x3k (b.) et après broyage b0.8 x30k (c.)

Le broyage avec les b10 aboutit à des particules massives de quelques μm de diamètre (cliché a.). La morphologie des grains n'est plus du tout de forme « corail » comme à l'issue de la calcination mais plutôt de forme « patatoïde » avec des bords assez anguleux. Le broyage avec les b0.8 donne réellement des particules submicroniques sans forme particulière (clichés b. et c.) mais sujet à la formation d'agrégats comme nous pouvons le voir sur les clichés MEB.

L'impact du broyage post-synthèse est également visible en diffraction X (Figure 47).

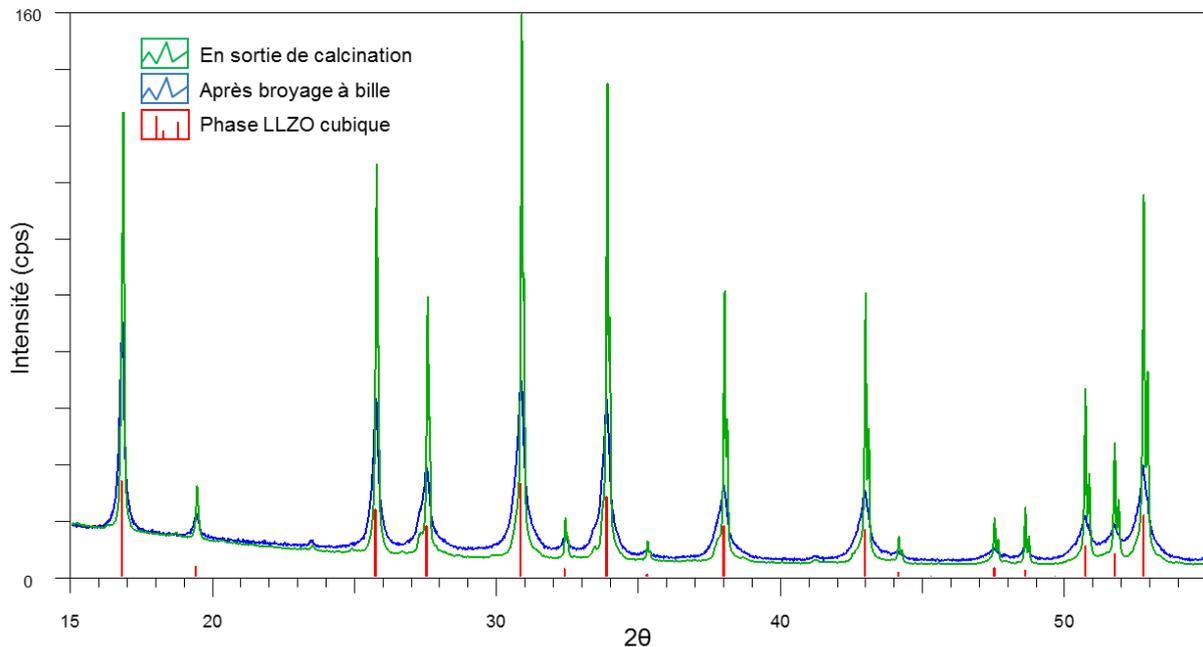


Figure 47 – Diffractogrammes X de la poudre de LLZO en sortie de synthèse (vert) et après broyage avec b10 (bleu)

Les pics de diffraction après broyage sont de plus faibles intensités et plus larges. Les raies $k\alpha_2$ du cuivre (formant les doublets visibles aux grands angles) sont maintenant confondues à la raie principale $k\alpha_1$, le matériau diffracte moins. Ces observations s'expliquent avec la relation de Scherrer où la largeur à mi-hauteur des pics est inversement proportionnelle à la taille des cristallites :

$$\tau = \frac{0.9\lambda}{\cos \theta \times \beta}$$

Dans cette équation, τ représente la taille moyenne de la cristallite, λ la longueur d'onde du faisceau de rayon X, β la largeur à mi-hauteur du pic et θ l'angle de diffraction du maximum du pic.

Ainsi la taille des cristallites après le broyage b10 peut être approximée à 65 nm et ne diminue pas beaucoup plus après le broyage b0.8 passant à 45 nm. Concernant la taille des cristallites avant broyage, les pics de diffraction sont trop fins et proches de la largeur instrumentale pour pouvoir appliquer la formule de Scherrer. Nous pouvons juste indiquer que les cristallites sont bien plus grosses, supérieures à 200 nm.

Malgré ces changements de tailles de cristallites, le broyage n'a pas altéré la phase cristalline du matériau, nous sommes toujours en présence de la phase cubique du LLZO uniquement.

Pour conclure, nous avons donc réussi à obtenir plusieurs distributions en tailles et morphologies de particules de l'oxyde LLZO. Ces poudres sont maintenant prêtes à être mise en forme et ainsi obtenir la céramique dense recherchée.

3. Densification de la céramique

L'étape de densification du grenat LLZO n'est pas triviale puisque nous sommes en présence d'un oxyde contenant du lithium qui ne supportera pas en l'état les processus de frittage à haute température. Malgré cela, cette étape est obligatoire pour obtenir un matériau conducteur avec également une bonne tenue mécanique. En effet, nous avons pu voir dans le chapitre précédent que les joints de grains sont résistifs. Aussi, plus la céramique sera dense, plus elle sera conductrice.

Nous avons testé deux méthodes de densification : le frittage naturel et la compression uniaxiale à chaud (CUC).

3.1. Méthode par frittage naturel à haute température

Le frittage naturel de pastilles de poudres compactées est la technique la plus répandue pour obtenir une céramique de LLZO dense. Cependant les protocoles varient beaucoup. Les températures de frittage vont généralement de 1050°C [18] à 1230°C [1] et les paliers de 12h [19] à 36h [20]. Dans tous les cas, pour que la pastille ne se décompose pas lors de ces traitements extrêmes, par perte du lithium qu'elle contient, les pastilles sont ensevelies dans de la poudre « couvrante » de même composition. Cette poudre sacrificielle va permettre de saturer en lithium l'atmosphère autour de la pastille empêchant celle-ci de se décomposer. Cette technique est loin d'être optimale puisqu'une importante quantité de poudre couvrante est consommée pour densifier une seule pastille.

Notre objectif ici n'est pas d'optimiser les conditions de frittage (procédé non industrialisable) mais de tenter d'obtenir la densification maximale que cette technique peut nous donner. Nous avons donc fixé le protocole de frittage à 1200°C pendant 36h avec des rampes de 5°C/min dans un four à moufle sous air. Préalablement, la mise en forme de la pastille a été réalisée en compactant 1 g de poudre de LLZO à 10 tonnes. Chacune des trois granulométries a été testées. Un moule dit « trapézoïdal » de 13 mm de diamètre pouvant se séparer en 3 parties a été utilisé (Image 4). Ce système a facilité grandement l'extraction des pastilles sans les casser et sans utiliser de lubrifiant.



Image 4 - Moule trapézoïdale en 3 parties utilisé pour compacter la poudre de LLZO

Pour éviter l'utilisation et la perte d'une grande quantité de poudre couvrante des creusets sur-mesure en alumine ont été usinés pour minimiser le volume mort autour des pastilles à fritter. Le processus de réalisation du frittage est illustré sur l'Image 5.



Image 5 - (a) creuset en alumine avec un trou (13.2 mm de diamètre) pouvant accueillir la pastille ; (b) creuset rempli (pastille + poudre couvrante) avant frittage ; (c) creuset après frittage ; (d) pastille extraite avec la poudre couvrante restante

Une couche de poudre couvrante est mise dans le fond du creuset avant la pastille, cette dernière n'est donc jamais en contact direct avec les parois du creuset en alumine. Le rôle de la poudre couvrante est ici bien visible : un front de décomposition coloré est observé mais n'a cependant pas atteint la pastille (Image 5, d).

Une configuration utilisant encore moins de poudre couvrante consiste à mettre un couvercle en alumine au-dessus de la cavité du creuset. Le tas de poudre couvrante ne dépasse donc pas la hauteur du creuset dans cette configuration. Cependant, le retrait du couvercle est souvent délicat car au cours du frittage, il se colle au creuset.

Ce protocole de frittage a ainsi été appliqué sur les trois granulométries de poudres vues précédemment : la poudre en sortie de synthèse, la poudre broyée avec les billes de 10 mm (b10) et la poudre broyée avec les billes de 0,8 mm (b0.8). Le volume des pastilles avant et après frittage a été obtenu par mesures des dimensions à l'aide d'un micromètre digital. Ainsi le taux de densification (en %) a pu être calculé en faisant le rapport des densités réelles sur la densité théorique. La masse volumique de la maille cristalline s'exprime de la façon suivante :

$$\rho = \frac{Z \times M}{V_M \times N_A},$$

où Z est le nombre de motifs par maille, M la masse molaire du matériau, V_M le volume de la maille et N_A le nombre d'Avogadro.

Avec la valeur du paramètre de maille obtenue précédemment, la densité théorique de notre oxyde LLZO est de 5,12. Le résumé des taux de densification obtenue après frittage est donné dans le Tableau 5.

Tableau 5 – Taux de densification avant et après frittage pour les 3 populations de poudres

Type de poudre	Densité pastille avant frittage	Densité pastille après frittage
Gros grains (sans broyage)	66%	88%
Bimodale (broyage avec b10)	72%	92%
Submicronique (broyage avec b0.8)	58%	90%

Nous constatons des différences importantes au niveau du taux de compaction des trois poudres avant même l'étape de frittage. La distribution bimodale semble être la meilleure configuration pour compacter la poudre avec 72%. En revanche, la population submicronique offre une très mauvaise compaction avec 58%. Comme vu sur les clichés MEB, les particules submicroniques semblent former des agrégats solides pouvant gêner le réagencement de la poudre lors de sa compaction laissant ainsi beaucoup de porosité. La poudre non broyée possède une compaction intermédiaire malgré une population comprenant de très gros grains massifs de plusieurs dizaines de μm .

Cependant, les résultats de granulométrie nous avaient montré qu'une petite fraction de la population des grains était submicronique. Cela a pu être favorable à la compaction en remplissant la porosité laissée par les gros grains.

Après l'étape de frittage, la densité finale des trois pastilles s'harmonise sensiblement avec tout de même, encore une fois, la meilleure valeur pour la population bimodale atteignant une densification de 92%. Ce taux de densification de 92% est souvent également obtenu dans la littérature avec ce type de frittage [21] [22] [23].

Des mesures DRX des surfaces des trois pastilles ont permis de confirmer le maintien de la phase cubique du LLZO et de son paramètre de maille indiquant qu'il n'y a pas eu de perte de lithium dans le matériau et ce, malgré la faible quantité de poudre couvrante utilisée.

En conclusion, nous disposons d'une première méthode de mise en forme de la céramique LLZO atteignant les densités de l'état de l'art. Cette méthode est aisée à mettre en œuvre et répétable.

3.2. Méthode par compression uniaxiale à chaud (CUC)

Nous avons pu voir dans le chapitre 1, qu'il existe des méthodes de densification du LLZO bien plus efficaces que le frittage naturel ce qui nous a amené à tester une seconde technique, plus avancée. Cette méthode comprend l'action conjointe d'un pressage uniaxial et d'un chauffage inductif, d'où son nom « CUC » (compression uniaxiale à chaud). Un schéma du dispositif expliquant son fonctionnement est donné sur la Figure 48.

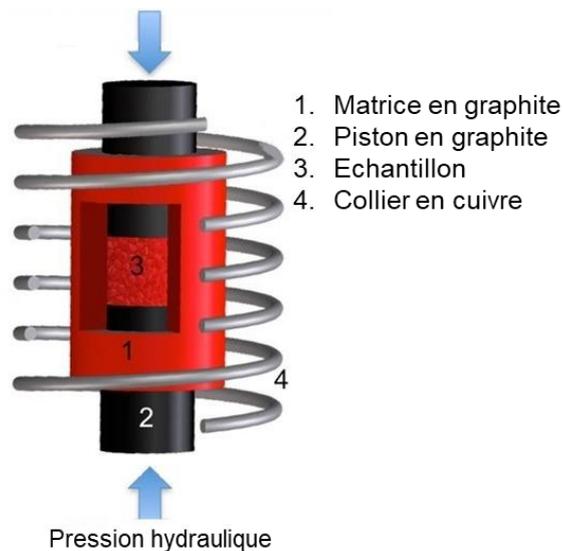


Figure 48 - Schéma de fonctionnement de la technique de compression uniaxiale à chaud (CUC)

La matrice en graphite (Image 6) contenant la poudre permet de la chauffer de façon rapide et homogène via un couplage inductif créé par la bobine en cuivre. Les poinçons, également en graphite, peuvent appliquer une compression constante sur la poudre permettant une densification optimale.



Image 6 – Différents éléments de la matrice graphite utilisée pour la technique de CUC

Cette technique pour densifier le LLZO est déjà utilisée par une équipe de l'Université du Michigan [6] [24] [25]. Nous nous sommes inspirés de leurs protocoles pour nos premiers essais. Au vu des résultats de densification par frittage naturel, la poudre de distribution bimodale (b10) a été choisie pour les tests en CUC.

Les conditions d'essai ont été les suivantes :

- Diamètre du moule en graphite : 13 mm
- Atmosphère : Argon (statique à environ 800 mbar)
- Rampe de température en montée : 50°C/min
- Pression constante appliquée : 40 MPa
- Température de palier : 1000°C
- Temps de palier : 1 heure
- Rampe de température en descente : 3°C/min (sans pression)

En fin de protocole, la pastille obtenue, appelée CUC1, peut s'extraire sans trop de difficulté car le graphite est autolubrifiant. La densité de celle-ci est de **97%**, bien au-dessus de celle frittée naturellement. Les conditions sont pourtant bien moins extrêmes, 1000°C au lieu de 1200°C et surtout 1h au lieu de 36h. Les effets de la pression constante et du chauffage rapide et localisé sur la densification de la céramique sont très importants et encourageants.

L'unique inconvénient de cette technique est l'interaction du graphite avec les surfaces de la pastille de LLZO. En effet, la pastille ressort noirâtre mais cette couche peut facilement s'enlever par abrasion.

Une analyse de la surface de la pastille avant et après abrasion par DRX (Figure 49), nous indique une perte de lithium en extrême surface. En effet, la phase la plus représentée est la pyrochlore (sans lithium) à hauteur de 71wt%. La phase cubique du LLZO ne représente que 20wt% car il y a également la présence de La_2O_3 (9wt%). La coloration noirâtre de la pastille vient principalement d'une pollution du graphite de la matrice, celui-ci est cependant difficile à observer sur le diffractogramme.

Après le retrait d'environ 300 μm d'épaisseur par abrasion, la phase pyrochlore a complètement disparue : il ne reste que la phase du LLZO cubique (Figure 49, diffractogramme rouge). Cependant nous pouvons constater que dans le cœur de la pastille, le profil de certains pics a évolué en s'élargissant comme par exemple celui à 27,5°. Cela peut être dû à des microcontraintes au niveau des cristallites lors de la densification du matériau par compression à chaud. Pour confirmer qu'il ne s'agit pas d'une évolution de la stœchiométrie au cœur de la pastille, celle-ci a été broyée (après l'étape d'abrasion). Le diffractogramme de la poudre obtenue présente cette fois-ci des pics fins sans anisotropie confirmant la présence d'une unique phase c-LLZO.

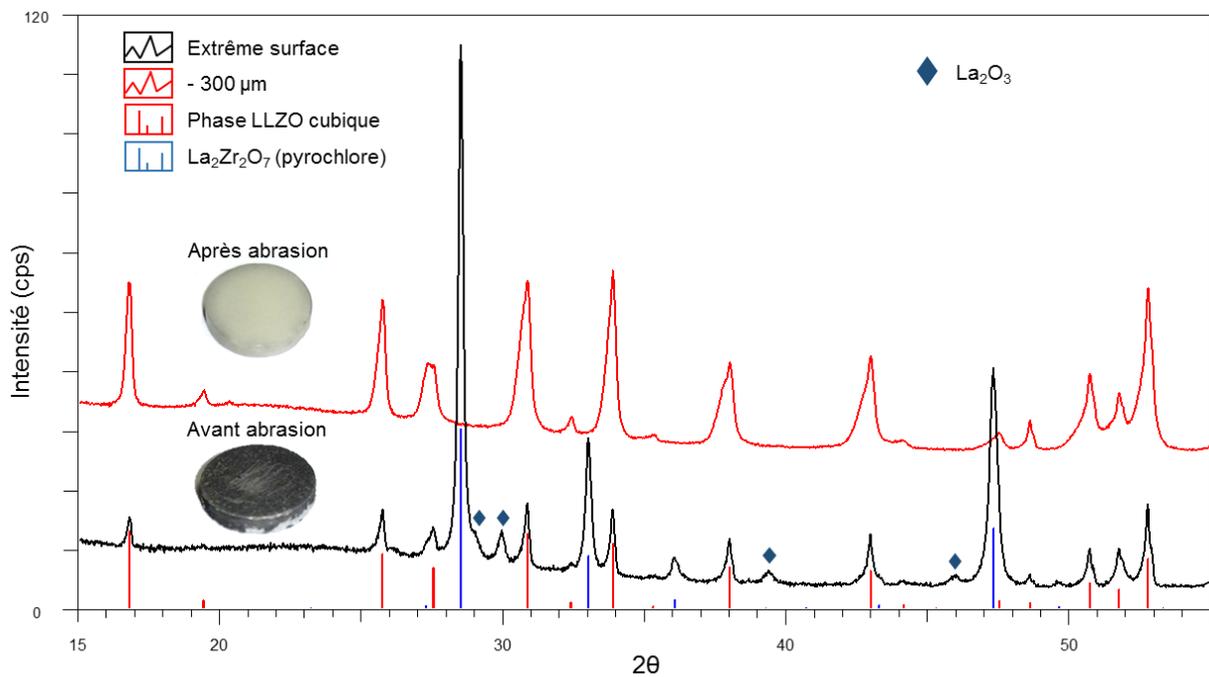


Figure 49 - Diffractogrammes X de la surface de la pastille CUC1 avant et après abrasion (retrait de 300 μm)

La technique de CUC permet donc de densifier de manière efficace et très rapide la céramique LLZO et ne nécessite pas l'utilisation de poudre couvrante. En revanche une étape d'abrasion de la surface est nécessaire pour enlever la pollution venant du graphite.

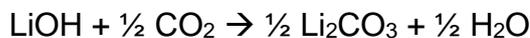
3.3. Impact de l'état de surface du LLZO sur la densification par CUC

La stabilité du matériau LLZO vis-à-vis de l'humidité n'a pas encore été discutée ici. Il est aujourd'hui admis que les grenats subissent un échange protonique Li^+/H^+ spontanée en surface lorsqu'ils sont en présence d'une atmosphère humide. [26] [27] [28]. Cette réactivité entraîne la dégradation de la surface des grains du LLZO formant d'une couche de lithium carbonate. Celle-ci se forme par le biais de deux réactions successives :

- Protonation partielle du LLZO due à l'humidité de l'air :



- Carbonatation du LiOH par le CO_2 de l'air :



Des mesures XPS [26] à différentes profondeurs d'une pastille de LLZO exposée à un air ambiant montrent (Figure 50) que cette réactivité n'a lieu qu'en extrême surface, sur une profondeur inférieure à 400 nm.

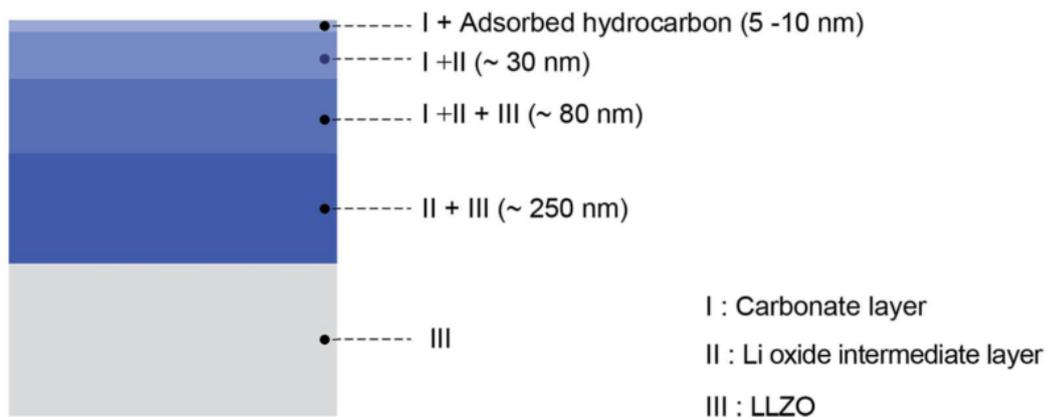


Figure 50 - Schéma des couches de contamination présentes à la surface d'une pastille de LLZO exposée à l'air. Le profil en profondeur a été obtenu par XPS [26]

Il peut être intéressant d'identifier l'impact de cette contamination de surface sur les propriétés de l'électrolyte solide en commençant par l'étape de densification.

Le protocole de synthèse décrit dans la première partie de ce chapitre ne se soucie pas de l'exposition du matériau à l'humidité de l'air. En effet, les étapes de calcination et de broyage à billes du produit final se font avec une atmosphère ambiante, non contrôlée. La poudre finale présente donc cette pollution de Li_2CO_3 en surface. Pour obtenir un matériau possédant une surface inaltérée, un nouveau protocole a été mis en place. Celui-ci comprend une calcination des précurseurs dans un four tubulaire avec un flux d'oxygène sec et un chargement/déchargement du bol de broyage à billes en boîte à gants. Ce LLZO n'a jamais vu l'air ambiant et donc l'humidité, il ne devrait pas présenter de dégradation en surface.

La présence ou non de la couche de Li_2CO_3 en surface n'est pas observable par DRX, car bien trop faible en proportion par rapport au LLZO. Cependant une analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) a permis de détecter ce composé dans la poudre de LLZO. En effet, le spectre IR du LLZO synthétisé sous air appelé LLZO « pollué » (Figure 51, spectre rouge) présente les deux pics principaux caractéristiques du composé Li_2CO_3 témoin (pointillé), ceux à 1410 et 840 cm^{-1} . Ces pics ne sont pas observés pour le nouveau LLZO synthétisé sous oxygène et protégé de l'humidité appelé LLZO « propre » (spectre bleu). Ce résultat permet de valider l'efficacité du nouveau protocole pour garder la surface de l'oxyde inaltéré.

Ce LLZO « propre » a ensuite subi le protocole de densification par CUC décrit dans la partie précédente (1000°C , 1h), la pastille obtenue sera nommée CUC0. La première différence a été faite dès l'extraction de la pastille de LLZO du moule. En effet, lors des essais précédents avec le LLZO « pollué », les parois intérieures du cylindre en graphite présentaient des traces de coulures blanchâtres indiquant qu'une phase liquide s'était formée durant le processus de densification. Ces traces de coulures n'ont pas été observées après les densifications du LLZO « propre ». Nous pouvons supposer que ces coulures proviennent de l'expulsion du Li_2CO_3 présent uniquement dans le LLZO « pollué », celui étant passé en phase liquide puisque sa température de fusion est de 723°C .

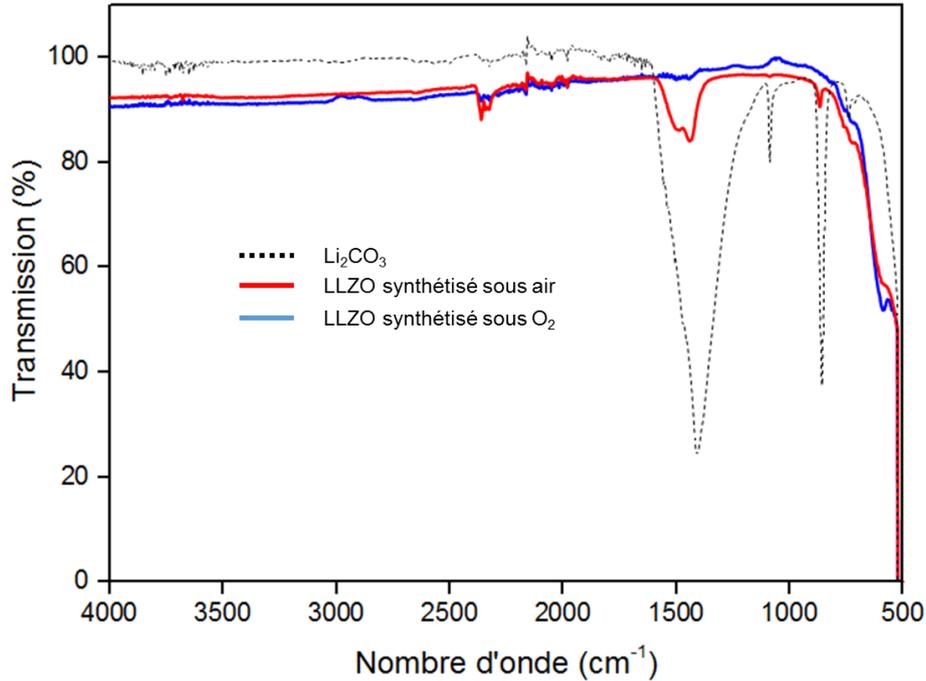


Figure 51 – Spectres infrarouges d'un échantillon de Li_2CO_3 témoin, d'un LLZO standard synthétisé sous air et d'un LLZO synthétisé sous O_2

La seconde différence très notable a été le taux de densification bien plus faible de ce LLZO « propre » avec 85% au lieu des 97% obtenu précédemment. Cette observation nous indique que la couche de Li_2CO_3 en extrême surface des grains de LLZO améliore grandement le processus de densification de la céramique. Une récente étude de 2017 a testée l'ajout de plusieurs additifs de frittage afin d'augmenter le taux de densification du grenat [29]. Parmi eux, l'ajout de Li_2CO_3 a permis d'augmenter la densité finale de 12%. Dans notre cas, il semblerait donc que la présence « naturelle » de Li_2CO_3 en surface des grains, aussi faible soit elle, agisse comme lubrifiant pendant la compaction à chaud. Ce phénomène permettrait d'obtenir un glissement et réarrangement plus efficace des grains de LLZO lors du processus amenant à une meilleure compaction et densification finale. Il s'est également avéré que la pastille obtenue avec un LLZO « propre » avait une conductivité ionique inférieure d'un ordre de grandeur à celle obtenue avec un LLZO « pollué ». Ainsi, cette réactivité naturelle du LLZO avec l'humidité serait donc bénéfique à l'élaboration de l'électrolyte solide dense. Le protocole de synthèse standard sous air a donc été maintenu.

Dans ce chapitre, nous avons abordé toutes les étapes permettant d'obtenir notre électrolyte solide céramique :

- La synthèse du grenat LLZO par la voie « tout solide » a été optimisée en s'affranchissant de la seconde étape de calcination et en ajustant l'excès de lithium nécessaire à l'obtention d'un matériau contenant uniquement la phase cubique du grenat.
- Un paramètre clé a été identifié : il s'agit de l'épaisseur du lit de poudre. En effet, une réactivité non homogène du cœur est observée lorsque cette épaisseur est supérieure à 5 mm environ.
- Le manque de contrôle de la croissance de particules durant la synthèse a été pallié par une étape de broyage post-synthèse. Celle-ci a donné plusieurs profils de distributions de particules à l'aide de différentes tailles de billes de broyage.
- L'étape de densification de la poudre par frittage naturel à haute température a permis de mettre en avant la population bimodale, avec laquelle, le meilleur taux de densification de 92% a été obtenu.
- La technique de compression uniaxiale à chaud a permis, quant à elle, une densification sensiblement plus élevée (97%) dans des conditions bien moins énergivores.

Les pastilles d'électrolyte céramique ainsi obtenues peuvent maintenant être caractérisées électrochimiquement.

Références Bibliographiques du chapitre 2

- [1] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, "Fast lithium ion conduction in garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007.
- [2] C. A. Geiger *et al.*, "Crystal chemistry and stability of 'Li₇La₃Zr₂O₁₂' garnet: A fast lithium-ion conductor," *Inorg. Chem.*, vol. 50, no. 3, pp. 1089–1097, 2011.
- [3] H. Buschmann *et al.*, "Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor 'Li₇La₃Zr₂O₁₂,'" *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 43, p. 19378, 2011.
- [4] F. Tietz, T. Wegener, M. T. Gerhards, M. Giarola, and G. Mariotto, "Synthesis and Raman micro-spectroscopy investigation of Li₇La₃Zr₂O₁₂," *Solid State Ionics*, vol. 230, no. C, pp. 77–82, 2013.
- [5] A. Dumon, M. Huang, Y. Shen, and C.-W. Nan, "High Li ion conductivity in strontium doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ garnet," *Solid State Ionics*, vol. 243, pp. 36–41, 2013.
- [6] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, "The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition Li₇La₃Zr₂O₁₂," *Solid State Ionics*, vol. 206, pp. 28–32, 2012.
- [7] J. F. Wu, W. K. Pang, V. K. Peterson, L. Wei, and X. Guo, "Garnet-Type Fast Li-Ion Conductors with High Ionic Conductivities for All-Solid-State Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 14, pp. 12461–12468, 2017.
- [8] D. Rettenwander *et al.*, "Structural and Electrochemical Consequences of Al and Ga Cosubstitution in Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolytes," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 7, pp. 2384–2392, 2016.
- [9] P. Fleming, R. A. Farrell, J. D. Holmes, and M. A. Morris, "The rapid formation of La(OH)₃ from La₂O₃ powders on exposure to water vapor," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 4, pp. 1187–1194, 2010.
- [10] Y. Tong, Y. Wang, Z. Yu, X. Wang, X. Yang, and L. Lu, "Preparation and characterization of pyrochlore La₂Zr₂O₇ nanocrystals by stearic acid method," *Mater. Lett.*, vol. 62, no. 6–7, pp. 889–891, Mar. 2008.
- [11] Y. Suzuki *et al.*, "Transparent cubic garnet-type solid electrolyte of Al₂O₃-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂," *Solid State Ionics*, vol. 278, pp. 172–176, 2015.
- [12] J. L. F. A. Le Bail, H. Duroy, "Ab-initio structure determination of LiSbWO₆ by X-ray powder diffraction," *Mater. Res. Bull.*, vol. 23, no. 3, pp. 447–452, 1988.
- [13] Z. Hu, H. Liu, H. Ruan, R. Hu, Y. Su, and L. Zhang, "High Li-ion conductivity of Al-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ synthesized by solid-state reaction," *Ceram. Int.*, pp. 1–5, 2016.
- [14] C. Deviannapoorani, S. Ramakumar, N. Janani, and R. Murugan, "Synthesis of lithium garnets from La₂Zr₂O₇ pyrochlore," *Solid State Ionics*, vol. 283, pp. 123–130, 2015.
- [15] R. Bjørk, V. Tikare, H. L. Frandsen, and N. Pryds, "The effect of particle size distributions on the microstructural evolution during sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 96, no. 1, pp. 103–110, 2013.
- [16] N. Randrianantoandro, A. M. Mercier, M. Hervieu, and J. M. Grenèche, "Direct phase transformation from hematite to maghemite during high energy ball milling," *Mater. Lett.*, vol. 47, no. 3, pp. 150–158, 2001.
- [17] Y. MURASE and E. KATO, "Phase Transformation of Zirconia by Ball-Milling," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 62, no. 9–10, pp. 527–527, 1979.
- [18] W. Gu, M. Ezbiri, R. Prasada Rao, M. Avdeev, and S. Adams, "Effects of penta- and trivalent dopants on structure and conductivity of Li₇La₃Zr₂O₁₂," *Solid State Ionics*, vol. 274, pp. 100–105, 2015.
- [19] X. Tong, V. Thangadurai, and E. D. Wachsman, "Highly conductive Li garnets by a multielement doping strategy," *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 7, pp. 3600–3607, 2015.
- [20] M. Huang *et al.*, "Effect of sintering temperature on structure and ionic conductivity of Li_{7-x}La₃Zr₂O_{12-0.5x} (x=0.5~0.7) ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 204–205, pp. 41–45, 2011.

- [21] L. Cheng *et al.*, "The origin of high electrolyte-electrode interfacial resistances in lithium cells containing garnet type solid electrolytes.," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 18294–18300, 2014.
- [22] R.-H. Shin *et al.*, "Sintering behavior of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ - Li_3BO_3 composite solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries," *Solid State Ionics*, vol. 301, no. 21, pp. 10–14, Mar. 2017.
- [23] L. Cheng *et al.*, "Effect of surface microstructure on electrochemical performance of garnet solid electrolytes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 3, pp. 2073–2081, 2015.
- [24] I. N. David, T. Thompson, J. Wolfenstine, J. L. Allen, and J. Sakamoto, "Microstructure and li-ion conductivity of hot-pressed cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 98, no. 4, pp. 1209–1214, 2015.
- [25] Y. Kim, H. Jo, J. L. Allen, H. Choe, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, "The Effect of Relative Density on the Mechanical Properties of Hot-Pressed Cubic $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 99, no. 4, pp. 1367–1374, 2016.
- [26] A. Sharafi *et al.*, "Impact of air exposure and surface chemistry on Li– $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ interfacial resistance," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 26, pp. 13475–13487, 2017.
- [27] G. Larraz, A. Orera, and M. L. Sanjuán, "Cubic phases of garnet-type $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$: the role of hydration," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 37, p. 11419, 2013.
- [28] K. Hofstetter, A. J. Samson, S. Narayanan, and V. Thangadurai, "Present understanding of the stability of Li-stuffed garnets with moisture, carbon dioxide, and metallic lithium," *J. Power Sources*, vol. 390, no. April, pp. 297–312, 2018.
- [29] N. C. Rosero-Navarro, T. Yamashita, A. Miura, M. Higuchi, and K. Tadanaga, "Effect of Sintering Additives on Relative Density and Li-ion Conductivity of Nb-Doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 100, no. 1, pp. 276–285, 2017.

CHAPITRE 3

Chapitre 3. Etude du système symétrique Li-métal / LLZO / Li-métal

L'élaboration d'une cellule symétrique comprenant deux électrodes en lithium métallique (Li-métal) avec entre-elles la pastille d'électrolyte céramique va nous permettre d'obtenir plusieurs informations importantes via deux techniques électrochimiques, la spectroscopie d'impédance et le cyclage galvanostatique.

Dans un premier temps, des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique vont permettre de calculer la valeur de la conductivité ionique des pastilles de LLZO, principale caractéristique d'un électrolyte. Cette technique d'analyse nous a également permis de caractériser l'interface Li-métal/LLZO en fonction des conditions d'assemblages de la cellule symétrique. Maitriser et comprendre cette interface est cruciale car le lithium métallique est l'électrode négative de prédilection dans notre cellule tout-solide complète. En effet, comme nous avons pu le voir dans le premier chapitre, le fait de privilégier le Li-métal au graphite conventionnel permettrait d'accroître drastiquement la densité d'énergie de la cellule électrochimique complète.

Dans un second temps, ces cellules symétriques pourront subir des cyclages galvanostatiques à différents régimes de courants. Cela nous permettra de suivre l'évolution des interfaces lors de la dissolution/déposition du Li-métal ainsi que de définir les courants limites que les cellules peuvent subir avant le court-circuit. Les conditions et mécanismes favorisant la propagation du Li-métal au sein de la céramique pourrait ensuite être discutés.

1. Méthodes d'assemblages des cellules symétriques

1.1. Préparation de la surface des pastilles de grenat

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le LLZO réagit spontanément avec l'humidité de l'air ambiant pour former une couche nanométrique de carbonate de lithium en surface. Celle-ci était bénéfique pour la densification de la céramique mais ce n'est pas le cas pour l'interface Li-métal/LLZO. En effet, il a été démontré plusieurs fois dans la littérature que la présence de cette couche de Li_2CO_3 en surface d'une pastille de LLZO diminue l'adhésion et la mouillabilité du Li-métal sur celle-ci [1] [2]. Cette perte d'adhésion a une conséquence directe sur la résistance interfaciale qui est bien plus importante si la couche n'est pas retirée.

En l'état, nos pastilles densifiées de LLZO présentent cette dégradation en surface puisque la pollution de Li_2CO_3 a été volontairement gardée afin de rendre la densification plus efficace. Une méthode simple et rapide pour éliminer cette pollution en extrême surface consiste à abraser les pastilles sur au moins 100 μm en salle anhydre juste avant de déposer le lithium métal. Cette étape d'abrasion est similaire à celle mentionnée dans le chapitre 2 après la densification par CUC et l'interaction de la surface de la pastille avec le graphite. Celle-ci est réalisée à l'aide de papier de verre avec comme abrasif du carbure de silicium (SiC) à gros grains (P220). Le SiC est assez usuel comme matériau abrasif dans la préparation des surfaces des pastilles de LLZO [3] [4]. Une fois nettoyée, les surfaces resteront intactes pour au moins 24h en présence d'une atmosphère sèche comportant 0,5% d'humidité relative [3]. Dans notre cas, l'application du lithium métallique se fera dans les minutes suivant l'abrasion et dans une pièce anhydre avec un point de rosée à -40°C ce qui correspond bien à 0,5% d'humidité relative à 22°C .

1.2. Pressage du lithium métallique

Toujours en salle anhydre, une feuille de lithium métal de 150 μm d'épaisseur a été décapée en grattant légèrement sa surface avec un scalpel pour enlever toutes couches de passivation (technique courante [5] [6] [7]). L'objectif est de disposer d'un lithium le plus « propre » possible avant application. Celui-ci a ensuite été découpé à l'aide d'un emporte-pièce avec un diamètre inférieur de 1mm à celui de la pastille de LLZO pour palier son étalement durant le pressage. Chaque disque de lithium est ensuite déposé sur une feuille de cuivre de diamètre 13 mm avant d'être mise en contact avec la pastille de céramique.

Pour favoriser une bonne adhérence du Li-métal sur la surface de la céramique la technique couramment utilisée consiste à le chauffer à 170°C [2] [8] ou 175°C [5] [9] pendant son application. Ces valeurs sont justes en deçà de la température de fusion du lithium (180°C) permettant de disposer d'un lithium le plus ductile possible et ainsi d'épouser parfaitement la surface dure et plus ou moins rugueuse de la céramique.

La pression qu'il faut exercer lors de l'application du lithium métal est le dernier paramètre à prendre en compte. Celle-ci est généralement de 0,3 – 0,4 MPa [6] [10] voire 1 MPa [2]. Plusieurs gammes de pressions seront testées dans notre cas.

Pour effectuer ces assemblages nécessitant une pression uniaxiale constante et une température contrôlée, un moule de pressage chauffant de diamètre 13 mm (Image 7) a été utilisé en salle anhydre.



Image 7 - Moule chauffant utilisé pour l'assemblage des cellules symétriques

Celui-ci possède une jaquette chauffante ($T_{\text{max}} = 250^\circ\text{C}$) ainsi qu'un thermocouple positionné au cœur du moule permettant d'avoir une chauffe et une régulation précise.

Un feuillet de silicone dense d'épaisseur 1,5 mm a été découpé à l'emporte-pièce pour obtenir deux pastilles. Celles-ci ont été placées dans le moule pour homogénéiser la pression uniaxiale appliquée par le piston sur la pastille de céramique densifiée, fragile et ne possédant pas une planéité parfaite. Ce silicone, étant parfaitement sec et stable thermiquement jusqu'à 250°C, ne présente pas de risque de pollution du système par dégazage. Cette configuration a permis d'éviter la rupture de la céramique même avec de fortes compressions.

L'agencement de toutes les couches (LLZO, Li-métal, Cu, silicone) lors de la compression est illustré sur la Figure 52.

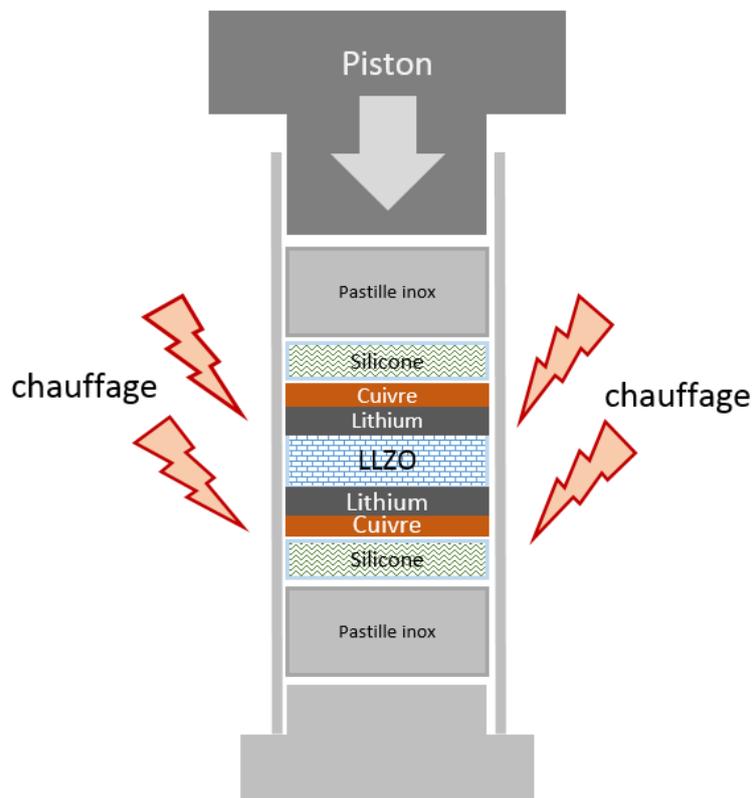


Figure 52 - Schéma de la vue en coupe des couches présentes dans le moule lors de l'assemblage de la cellule symétrique

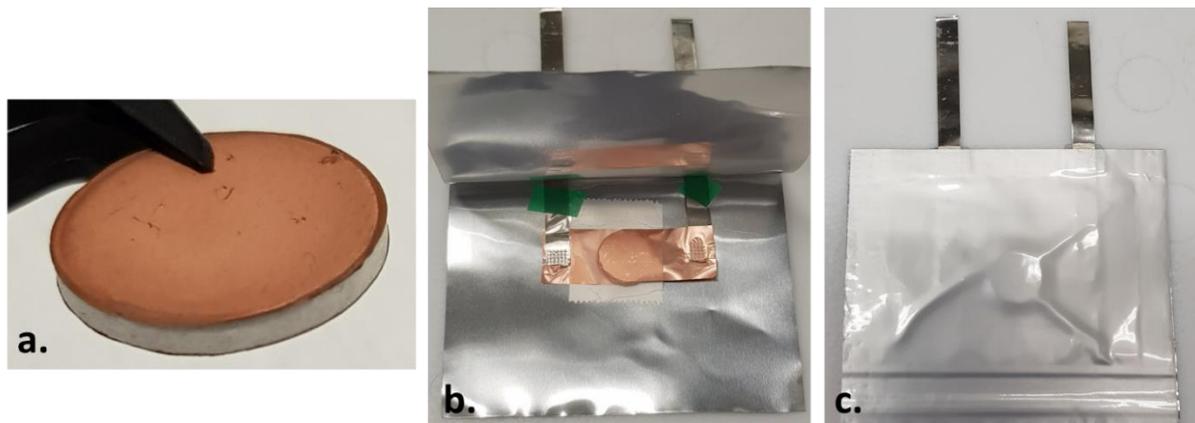


Image 8 - Cellule symétrique Cu/Li/LLZO/Li/Cu (a.) ; montage de la cellule dans le « pouch cell » (b.) ; « pouch cell » scellé sous vide (c.)

Après extraction, la cellule Cu/Li/LLZO/Li/Cu (Image 8 a.) est placée dans un sachet souple de type « pouch cell » (Image 8 b.) comprenant des pattes en nickel faisant office de collecteur de courant pour les tests électrochimiques à venir. Le « pouch cell » est mis sous vide et thermoscellé (Image 8 c.)

La cellule est ensuite placée dans un dispositif de serrage permettant d'appliquer une légère pression pour maintenir un bon contact entre les couches lors des tests électrochimiques. Ce dispositif possède également deux couches de silicone pour permettre une pression uniforme, la vis de serrage a, quant à elle, été serrée avec une clé dynamométrique à un couple de 0,2 N.m.

Pour résumer, les paramètres du protocole d'assemblage sont les suivants :

- Toutes les étapes sont effectuées en salle anhydre avec un point de rosée < 40°C
- Abrasion de 100 µm minimum de la surface des pastilles de LLZO
- Li-métal gratté au scalpel, coupé aux bonnes dimensions et apposé sur la pastille de cuivre
- 3 pressions testées : 0,4 MPa, 15 MPa et 74 MPa
- Utilisation de pastilles de silicone pour uniformiser la pression appliquée
- Chauffage du moule jusqu'à 170°C avec un maintien pendant 5 minutes
- Cellule symétrique mise sous vide dans un « pouch cell » puis serrée dans une cale à 0,2 N.m.

2. Mesures par spectroscopie d'impédance

La technique de spectroscopie d'impédance électrochimique est la première mesure réalisée sur les cellules symétriques Li/LLZO/Li car non destructive et permettant d'obtenir les informations clés sur la conductivité de l'électrolyte céramique et la qualité des interfaces avec le Li-métal.

2.1. Principe de fonctionnement et application aux céramiques conductrices

La Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) permet d'étudier la fonction de transfert de systèmes électrochimiques, qui sont en général non linéaires et non stationnaires. Pour ce faire, il suffit d'appliquer une perturbation de très faible amplitude et de mesurer la réponse sinusoïdale en sortie qui sera accompagnée d'un déphasage (φ) directement lié aux éléments électriques présents dans le système. Dans un notre cas, la perturbation sera un signal sinusoïdal (ω) en potentiel (E_{we}) de quelques millivolts et la réponse, un signal sinusoïdal en courant (I_{we}). L'impédance électrochimique correspond alors au rapport du signal d'entrée sur le signal de sortie, comme le précise la loi d'Ohm généralisée:

$$Z = \frac{E_{we}}{I_{we}} = \frac{E + V_a \times \sin(\omega t)}{I + I_a \times \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \times \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)}$$

Sa représentation sous la forme complexe est généralement préférée :

$$Z(\omega) = \frac{E_{we}}{I_{we}} = Z_0 e^{j\varphi} = Z_0 \times (\cos \varphi + j \sin \varphi)$$

L'impédance est alors représentée dans le plan de Nyquist avec la partie imaginaire (Z'' , contributions capacitive et inductive) en fonction de la partie réelle (Z' , contribution résistive) :

$$Z' = |Z| \times \cos \varphi$$

$$Z'' = |Z| \times \sin \varphi$$

Cette mesure d'impédance, valable pour une fréquence donnée, va être répétée sur toute une plage de fréquences afin d'obtenir une image complète du système électrochimique étudié. L'ensemble des points collectés constitue le spectre d'impédance électrochimique. Dans une céramique conductrice polycristalline, chaque région peut être caractérisée par une résistance et/ou une capacitance modélisant le circuit électrique équivalent du système. Comme exemple, le spectre d'impédance d'une céramique $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{33}$ parfaitement déconvolué ainsi que son circuit équivalent sont représentés sur la Figure 53 [11] :

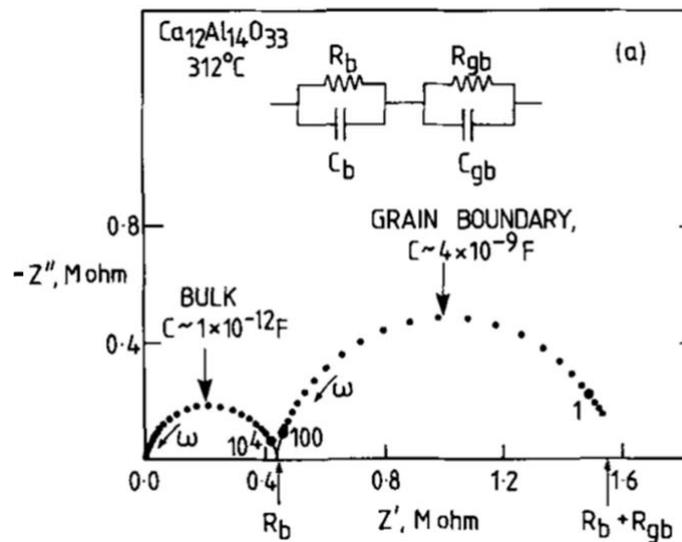


Figure 53 - Spectre d'impédance sous forme de diagramme de Nyquist d'une céramique conductrice $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{12}\text{O}_{33}$ à 312°C ainsi que de son circuit équivalent [11].

Nous pouvons y voir deux réponses sous forme de demi-cercles, le premier à haute fréquence ($> 1\text{MHz}$ dans notre cas), étant la contribution du « bulk » c'est-à-dire du cristal lui-même et le second étant la contribution des joints de grains de la céramique. Chaque demi-cercle est modélisé par un élément « R//C ». Dans le cas d'une cellule symétrique, une troisième contribution doit être prise en compte, celle de l'interface matériau/électrode. Les électrodes peuvent être dites « bloquantes » c'est-à-dire présentant un phénomène purement capacitif d'accumulation de charges aux interfaces : c'est le cas avec le LLZO face à des électrodes d'argent par exemple [12]. Cette contribution est représentée par une simple capacitance.

Les électrodes peuvent également être dites « non bloquantes » comme dans notre cas avec des électrodes de lithium métal. La conduction du lithium entrainera un transfert de charges aux interfaces, cette contribution pourra donc être représentée par un autre élément RC en parallèle et visible sur le Nyquist par la présence d'un troisième demi-cercle aux basses fréquences [7] [13].

Sur la Figure 53, la valeur de résistance R_b correspondant à l'intersection du premier demi-cercle avec l'axe des abscisses (Z réel) représente la part de résistivité du bulk de la céramique. La valeur R_{gb} correspond quant à elle, à la part de résistivité des joints de grains. Ces valeurs de résistance vont permettre de remonter aux valeurs de conductivité ionique à l'aide de la formule suivante :

$$\sigma = \frac{E}{RS}$$

Dans cette équation σ représente la conductivité ionique ($S.cm^{-1}$), E l'épaisseur de l'électrolyte, S la surface de l'électrode et donc de la pastille (cm^2) et R la résistance (Ω). Ainsi, si $R = R_b$ la valeur de conductivité ne représentera que la contribution du bulk, c'est-à-dire la conductivité intrinsèque du matériau. En revanche, si $R = R_b + R_{gb}$ nous obtiendrons la conductivité totale du matériau, forcément inférieure ou égale à celle du bulk. L'importance de densifier la céramique LLZO pour augmenter la conductivité prend tout son sens ici, puisque fritter une céramique revient à diminuer le nombre de joints de grains et donc à diminuer leur contribution résistive visible en impédance.

La capacitance (F) de chaque contribution peut être obtenue par la relation suivante :

$$\omega_{max}RC = 1$$

où le ω_{max} représente la fréquence du point le plus haut du demi-cercle.

Dans la publication d'Irvine *et al.* [11], des ordres de grandeurs de capacitances en farads sont donnés pour chaque phénomène de relaxation pouvant être modélisé par un élément RC dans une céramique conductrice. Voici les principaux ordres de grandeurs de capacitances qui nous seront utiles :

- Bulk : 10^{-12} F
- Joint de grain : 10^{-11} - 10^{-8} F
- Interface échantillon/électrode : 10^{-7} - 10^{-5} F

En règle générale, les différentes contributions ne seront pas aussi bien résolues que celles de la Figure 53. Le demi-cercle des joints de grains peut ne représenter qu'un épaulement dans celui du bulk. Dans ce genre de configuration, il serait difficile de déterminer les valeurs des R et C uniquement à l'aide des dimensions des demi-cercles et des ω_{\max} . Pour plus de rigueur et de reproductibilité, un affinement du spectre est nécessaire via un modèle de circuit équivalent cohérent avec le système étudié.

Dans cette même optique, un élément R//C correspondant à un demi-cercle parfait est un cas particulier correspondant à un système idéal rarement atteint en pratique. Dans un système réel, les défauts et hétérogénéités du matériau se traduisent sur le spectre par un léger écrasement du demi-cercle [14]. Pour affiner au mieux ce comportement imparfait, il est commun d'utiliser un élément CPE (Constant Phase Element) à la place du conventionnel condensateur C dans la modélisation du circuit équivalent. Ce CPE est caractérisé par deux paramètres : sa pseudo-capacitance Q et sa phase α représentant son écart au cas idéal d'un condensateur parfait ($0 < \alpha < 1 =$ condensateur parfait). Cet élément CPE est pratique pour obtenir de bons affinements des spectres à condition de veiller à ce que la phase soit proche de 1 malgré tout, sans quoi il n'y aurait plus de sens physique au modèle. Concernant la pseudo-capacitance Q, qui permet de décrire le décentrage des demi-cercles observés sur les spectres, il est nécessaire d'utiliser la relation ci-dessous pour obtenir la valeur de la capacitance réelle C :

$$C = Q^{\frac{1}{\alpha}} \times R^{\frac{1}{\alpha}-1}$$

Par la suite, les valeurs données seront systématiquement les capacitances pures obtenues par conversion des pseudo-capacitances.

Les spectres d'impédances exposés par la suite ont été obtenus à l'aide d'un Solartron 1260 avec un balayage de 15 MHz à 1 Hz et ont été modélisés/affinés à l'aide du logiciel Zview.

2.2. Conductivités ioniques de l'électrolyte céramique LLZO

2.2.1. Impact de la densité des pastilles et de la poudre utilisée

Dans le chapitre précédent, trois pastilles de LLZO ont été densifiées par frittage naturel (1200°C, 36h), chacune avec une granulométrie de poudre initiale différente :

- Pastille b0 : poudre en sortie de synthèse non broyée donnant une population monomodale de gros grains ($D_{90} = 33 \mu\text{m}$)
- Pastille b10 : poudre broyée avec des billes de 10 mm donnant une population bimodale ($D_{90} = 5 \mu\text{m}$)
- Pastille b0.8 : poudre broyée avec des billes de 0.8 mm donnant une population submicronique ($D_{90} = 0,9 \mu\text{m}$)

Ces pastilles ont été utilisées pour réaliser trois cellules symétriques en suivant le protocole de la partie 1 de ce chapitre, le Tableau 6 récapitule les différents paramètres utilisés pour l'assemblage de chaque cellule.

Tableau 6 – Paramètres d'assemblage des cellules symétriques avec les pastilles frittées de différentes granulométries

Nom de la pastille	Granulométrie de la poudre initiale	application du Li : pression (MPa)	application du Li : température (°C)
b0	Monomodale ($D_{90} = 33 \mu\text{m}$)	15	170
b10	Bimodale ($D_{90} = 5 \mu\text{m}$)	15	25
b0.8	Submicronique ($D_{90} = 1 \mu\text{m}$)	15	170

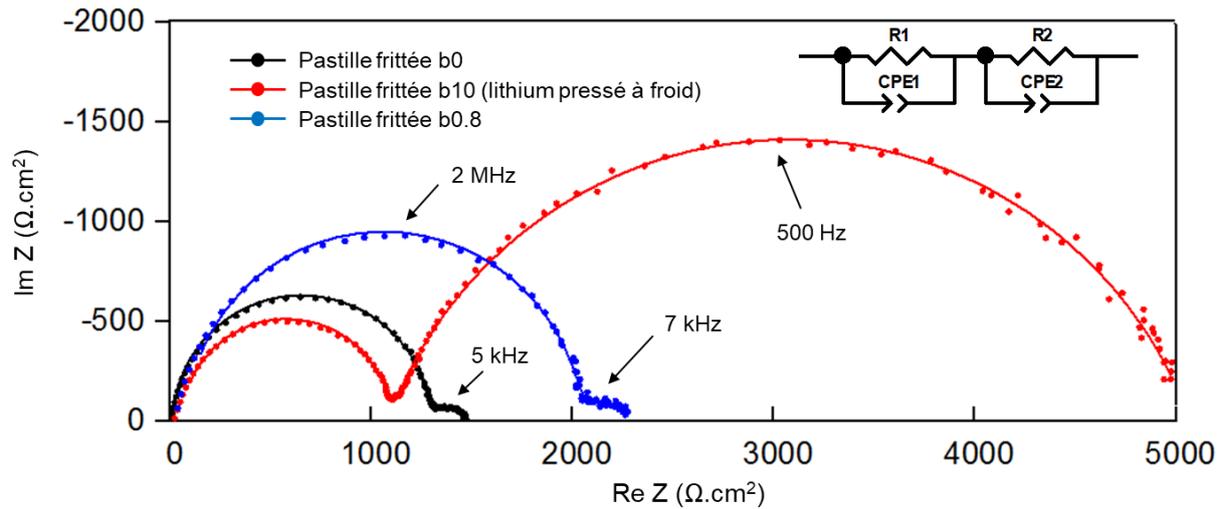


Figure 54 - Spectres d'impédance des pastilles frittées b0 ; b10 et b0.8 avec leur affinement et le circuit équivalent utilisé

Des mesures d'impédance ont ensuite été effectuées sur ces cellules à 22°C, leurs spectres sont présentés sur la Figure 54 et les résultats des affinements dans le Tableau 7.

Tableau 7 - Résultats de l'affinement des spectres d'impédances des pastilles LLZO b0, b10 et b0.8

Nom pastille	R1 (Ω)	C1 (F)	Phase1 (α)	R2 (Ω)	C2 (F)	Phase2 (α)
b0	1294	1,1E-10	0,98	187	2,5E-07	0,75
b10	1091	7,4E-11	0,97	3980	1,0E-07	0,79
b0.8	2051	4,4E-11	0,95	254	1,1E-07	0,72

Pour chaque pastille, le premier demi-cercle à haute fréquence modélisé par R1//CPE1 englobe la réponse du bulk et des joints de grains de la céramique. Le deuxième élément R2//CPE2 correspond, quant à lui, au transfert de charge à l'interface LLZO/Li-métal : nous le traiterons dans la partie 2.3.

La contribution résistive des joints de grains est ici visiblement faible et non dissociable du bulk ce qui reflète un bon frittage des pastilles. La capacitance des CPE a pour ordre de grandeur 10^{-10} - 10^{-11} et une phase très proche de 1 traduisant un demi-cercle quasi parfait. Les valeurs R1 ont donc été utilisées pour le calcul des conductivités de chaque pastille, les valeurs sont résumées dans Tableau 8.

Tableau 8 - Densité et conductivité des 3 pastilles frittées b0 ; b10 et b0.8

Nom pastille / granulo poudre	Densité de la pastille après frittage	Conductivité ionique (mS/cm) à 22°C
b0 / Gros grains	88%	0,15
b10 / Bimodale	92%	0,29
b0.8 / Submicronique	90%	0,10

La meilleure conductivité est obtenue pour la pastille b10, présentant la densité relative la plus élevée, créée à partir de la poudre de population bimodale. La densité la plus faible de la pastille b0 est logiquement corrélée avec une conductivité inférieure. La pastille b0.8 présente la conductivité la plus faible malgré une densité finale supérieure à la pastille b0 (gros grains). Cela peut s'expliquer par le caractère submicronique de la poudre initiale. En effet, la croissance durant le frittage de ces grains de très faible taille semble être moins optimale qu'avec une population contenant des grains massifs plus gros comme pour b10 ou b0. De ce fait, en fin de frittage, cette pastille possédera plus de joints de grains ce qui augmentera la résistivité globale et donc diminuera la conductivité.

Ainsi, pour obtenir la meilleure conductivité il faut combiner une diminution de la porosité avec une croissance des grains importante afin de minimiser le nombre de joints de grains. Une distribution bimodale initiale (centrée sur 0,3 et 3 μm) semble être le bon compromis et sera préférée pour les essais futurs.

Cette valeur de 0,29 mS/cm pour la meilleure pastille est dans la moyenne de l'état de l'art pour une composition de LLZO et une méthode de densification similaires [15].

2.2.2. Cas de la pastille obtenue par pressage à chaud

Dans le chapitre précédent, la technique de compression uniaxiale à chaud (CUC) a permis d'obtenir une pastille de LLZO de haute densité (97%) avec la poudre bimodale. La pastille obtenue par ce procédé de densification sera nommée CUC1. Une cellule symétrique et une mesure d'impédance ont également été réalisées avec cette pastille à 22°C. Deux modélisations du spectre obtenu ont été testées (Figure 55), les résultats d'affinement respectifs sont résumés dans le Tableau 9.

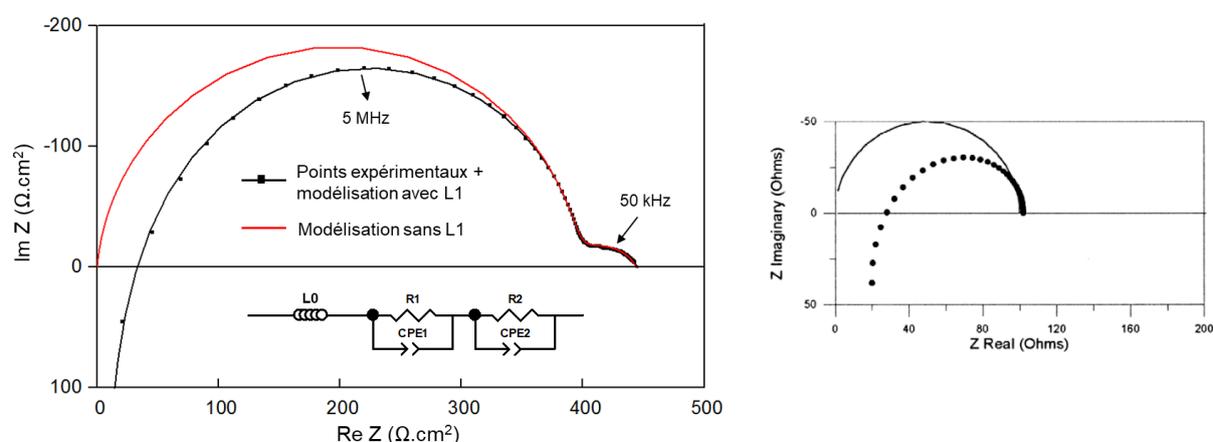


Figure 55 – A gauche, spectre d'impédance de la pastille CUC1 avec les 2 affinements et les circuits équivalents utilisés. A droite, spectre d'impédance réel (pointillé) et attendu (trait plein) d'un ciment de Portland [16]

Tableau 9 - Résultats des affinements du spectre d'impédances de la pastille CUC1

Circuit équivalent	L0 (H)	R1 (Ω)	C1 (F)	Phase1 (α)	R2 (Ω)	C2 (F)	Phase2 (α)
Sans L0	n/a	395	6,2E-11	0,95	49	1,2E-07	0,70
Avec L0	7,3E-7	392	6,4E-11	0,98	53	8,7E-08	0,65

Comme pour les pastilles obtenues par frittage, le premier demi-cercle modélisé par R1//CPE1 englobe la réponse du bulk et des joints de grains de la céramique et le second modélisé par R2//CPE2 correspond à l'interface LLZO/Li métal. La différence provient de l'ajout d'une inductance en amont du circuit équivalent pour prendre en compte la contribution du câblage à ces très hautes fréquences.

En effet, les dimensions du premier demi-cercle étant bien plus petites comparées à celles obtenues pour les pastilles frittées (b0, b10, b0.8), cette contribution devient du même ordre de grandeur que celle du câblage du montage. Dans ces conditions, il est commun d'observer un effondrement du demi-cercle à hautes fréquences voire d'obtenir des parties imaginaires ($\text{Im } Z$) positives passant ainsi d'un comportement capacitif à un comportement inductif. Cette contribution inductive du câblage est illustrée sur le spectre de droite de la Figure 55 venant d'une publication traitant des limitations expérimentales de la spectroscopie d'impédance [16]. Cette contribution peut difficilement être complètement éliminée par une optimisation du câblage (raccourcissement, blindage etc.) ou même avec une soustraction d'un « blanc » en court-circuit. La méthode la plus simple et rigoureuse consiste à inclure cette contribution dans le modèle de circuit équivalent et dans l'affinement du spectre. Ainsi l'ajout de cette contribution inductive L_0 permet d'affiner parfaitement le spectre (Figure 55, gauche) tout en incluant les valeurs de hautes fréquences jusqu'à 10 MHz. Un affinement sans la contribution inductive L_0 mais ne prenant pas en compte les valeurs de fréquence au-dessus de 1MHz (trait rouge) permet de visualiser ce à quoi le spectre ressemblerait sans la contribution inductive des câblages. Dans les deux cas, les valeurs de l'élément R_1/CPE_1 sont quasiment identiques (Tableau 9) confirmant que l'ajout de L_0 ne fausse pas les valeurs de cet élément. Il a donc été décidé d'inclure cette contribution L_0 dans les affinements futurs, en particulier lorsque le demi-cercle à haute fréquence possède des dimensions de l'ordre de la centaine d'Ohms.

La contribution résistive du bulk et des joints de grains de cette pastille de LLZO obtenue par CUC est donc de 392Ω soit une conductivité de 0,47 mS/cm à 22°C pour une densité de 97%. On retrouve bien ici la tendance d'une conductivité proportionnelle au taux de densification. La technique de CUC, quant à elle, est très prometteuse puisqu'elle permet d'obtenir un électrolyte plus dense, plus conducteur avec un protocole bien plus rapide et moins énergivore : 1000°C , 1h au lieu de 1200°C , 36h.

2.2.3. Evolution de la conductivité en fonction de la température

Afin de mieux caractériser les propriétés conductrices de l'électrolyte, des mesures d'impédance en température ont été réalisées sur la cellule symétrique présentant les meilleurs résultats de conductivité, c'est-à-dire la pastille CUC1. Pour ce faire, la cellule a été placée dans une enceinte climatique pouvant aller de -40°C à +120°C. Les mesures d'impédances ont été effectuées après 1h de palier à chaque température. Les spectres ont été affinés avec le circuit équivalent de la Figure 55 et sont résumés dans le Tableau 10 comprenant également les conductivités totales qui en découlent. Pour rappel, nous sommes en présence d'une céramique fortement densifiée dont les contributions résistives du bulk et des joints de grains sont confondues dans un seul demi-cercle (R1//CPE1).

Tableau 10 - Résultats des affinements des spectres d'impédances à différentes températures avec les valeurs de conductivités

T (°C)	L0 (H)	R1 (Ω)	C1 (F)	Phase1 (α)	R2 (Ω)	C2 (F)	Phase2 (α)	σ totale (mS/cm)
60	5.7E-07	115	8,3E-11	1 (fixé)	16	2,6E-07	0.82	1.61
40	9.8E-07	205	2,7E-11	1 (fixé)	47	1,4E-07	0.57	0.91
25	9.0E-07	338	6,4E-11	1.01	85	9,6E-08	0.54	0.55
10	1.2E-06	601	5,9E-11	0.97	146	1,2E-07	0.61	0.31
0	1.4E-06	923	6,2E-11	0.96	219	1,3E-07	0.65	0.20
-10	1.5E-06	1472	6,7E-11	0.95	352	1,3E-07	0.65	0.13
-25	1.0E-06	3177	6,1E-11	0.93	724	1,2E-07	0.69	0.06

A 40°C et de manière plus prononcée à 60°C, les dimensions du premier demi-cercle sont tellement faibles que l'inductance des câbles les masque quasiment entièrement. Sans l'intégration de L0 dans le modèle, l'élément R1//CPE1 n'aurait pas pu être modélisé à ces températures.

Nous remarquons que la capacitance du CPE1 tend à croître et sa phase α à décroître avec la décroissance de la température pouvant indiquer le début de la déconvolution entre la contribution du bulk et des joints de grains.

Le modèle de transport ionique d'Arrhenius est le plus adapté pour les électrolytes solides inorganiques comme notre céramique LLZO [17]. Ce modèle est décrit comme suit :

$$\sigma = A \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right)$$

où E_A ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) est l'énergie d'activation, T (K) la température, A un facteur pré-exponentiel obtenu par extrapolation à une température infinie, R la constante des gaz parfaits ($\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$). Ainsi, avec les données recueillies, en traçant la droite $\ln(\sigma)\cdot R$ en fonction de $1/T$ (Figure 56), la pente correspondra à l'énergie d'activation.

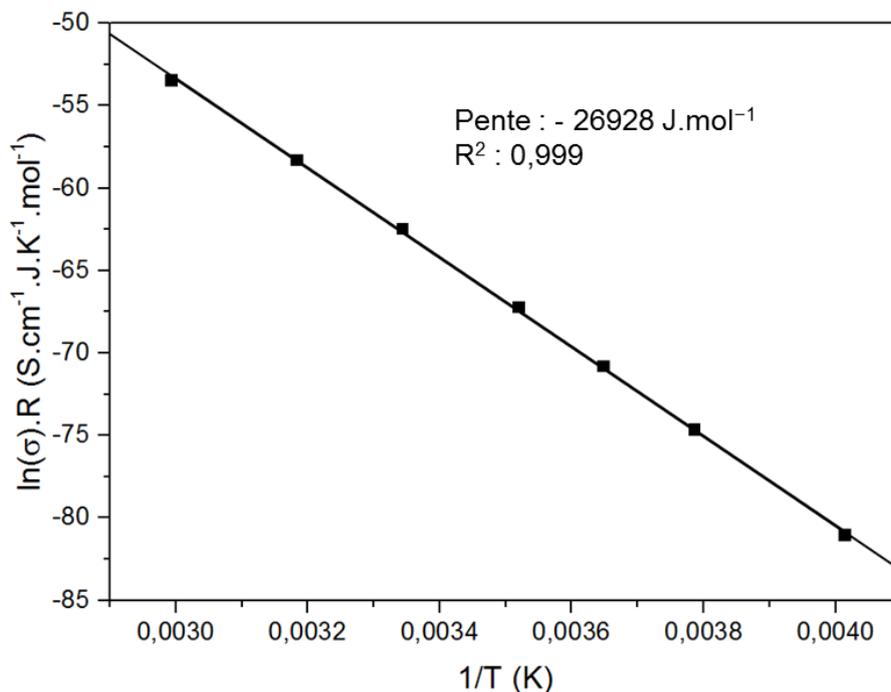


Figure 56 - Conductivités de la pastille CUC1 en fonction de la température suivant la loi d'Arrhenius

La méthode de mesure des impédances en température ainsi que l'extraction des données semblent être pertinente puisque nous obtenons un comportement de type Arrhenius parfait avec un coefficient de détermination de 0,999. L'énergie d'activation globale de notre électrolyte prenant en compte la contribution du bulk et des joints de grains est de l'ordre de 27 kJ.mol^{-1} ce qui correspond à 0,28 eV. Cette valeur semble être légèrement en dessous de la moyenne des grenats (0,30-0,35 eV) [15] traduisant une bonne faculté des ions lithium à se déplacer dans la céramique LLZO élaborer dans cette étude.

2.3. Caractérisation de la résistance de l'interface Li/LLZO

Il est primordial d'obtenir une résistance interfaciale la plus faible possible entre la future électrode négative de Li-métal et l'électrolyte solide pour espérer atteindre une bonne cyclabilité et une faible polarisation de la cellule. Pour être compétitif avec les systèmes Li-ion conventionnels, cette résistance interfaciale Li/LLZO doit être inférieure à $100 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [3]. La spectroscopie d'impédance va permettre de la déterminer.

Le premier demi-cercle sur tous les spectres d'impédance présentés précédemment a permis de caractériser les propriétés conductrices de la céramique. Le second demi-cercle va, quant à lui, permettre de caractériser l'interface entre le Li-métal et l'électrolyte en fonction des conditions d'assemblage. Sur les spectres d'impédances des trois pastilles frittées « naturellement » (Figure 54), ainsi que celui de la pastille CUC1 (Figure 55), l'élément R2//CPE2 représente la résistance des interfaces Li/LLZO. La valeur des phases du CPE2 (Tableau 7 et Tableau 9) est généralement autour de 0,7, bien moins proche du condensateur parfait que les CPE1. Ces demi-cercles sont donc assez aplatis et peuvent potentiellement contenir plusieurs contributions/résistances :

- Transfert de charge : aspect cinétique
- Qualité de l'interface solide/solide : aspect morphologique
- Couche d'interface de type SEI : aspect thermodynamique

S'ajoute à ces trois contributions le fait que les deux interfaces Li/LLZO ne seront jamais parfaitement identiques pouvant ainsi faire doubler le nombre de contribution dans ce seul demi-cercle. L'objectif ici n'est donc pas de déconvoluer chaque contribution mais d'observer l'évolution globale de la résistance interfaciale surfacique de la cellule en fonction des conditions d'assemblage. La contribution qui évoluera majoritairement va donc être principalement la qualité de l'interface solide/solide.

Les valeurs obtenues pour la pastille CUC1 sont données dans le Tableau 11 en fonction des conditions d'assemblage des cellules symétriques.

Tableau 11 - Conditions d'assemblage des cellules symétriques et valeurs des résistances interfaciales

pastille	Conditions d'application du lithium métal	Résistance interfaciale ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Frittée b0	170°C/ 15 MPa	100
Frittée b10	25°C / 15 MPa	1950
Frittée b0.8	170°C/ 15 MPa	141
CUC1	170°C/ 74 MPa	26

Les conditions dans lesquelles le lithium est appliqué sur la pastille de LLZO ont un impact très important sur la résistance interfaciale. Celle-ci perd un ordre de grandeur si le lithium est pressé à 170°C au lieu de 25°C et elle perd encore presque un ordre de grandeur lorsque le lithium est pressé à 74 MPa au lieu de 15 MPa.

L'impact de la température ne fait ici aucun doute : il est nécessaire d'être proche de la température de fusion du lithium (180°C) pour obtenir une interface peu résistive. La résistance interfaciale semble diminuer avec l'accroissement de la pression appliquée.

Pour confirmer l'impact de la pression seule, une nouvelle pastille a été densifiée par CUC, appelée CUC2, et mise en cellule symétrique trois fois de suite avec des pressions croissantes lors de l'application du lithium. La température est, quant à elle, fixée à 170°C pour chaque mise en forme. Entre chaque mesure, la cellule est démontée, toujours en salle anhydre et les deux électrodes de Li-métal plus cuivre sont retirées avec un scalpel puis avec du papier abrasif. Ainsi les surfaces de la céramique étant de nouveau « à nue », de nouvelles électrodes de Li-métal peuvent y être déposées.

Il est à noter également que cette pastille CUC2 est moins dense que la CUC1 (95% au lieu de 97%) car les conditions ont été encore « adoucies » passant de 1000°C à 800°C et de 1h de palier à 20 min. La raison de ces modifications sera abordée dans le chapitre 4.

Les spectres d'impédance et leurs affinements (à 22°C) de cette pastille dans les trois configurations de pressage du Li-métal sont représentés sur la Figure 57.

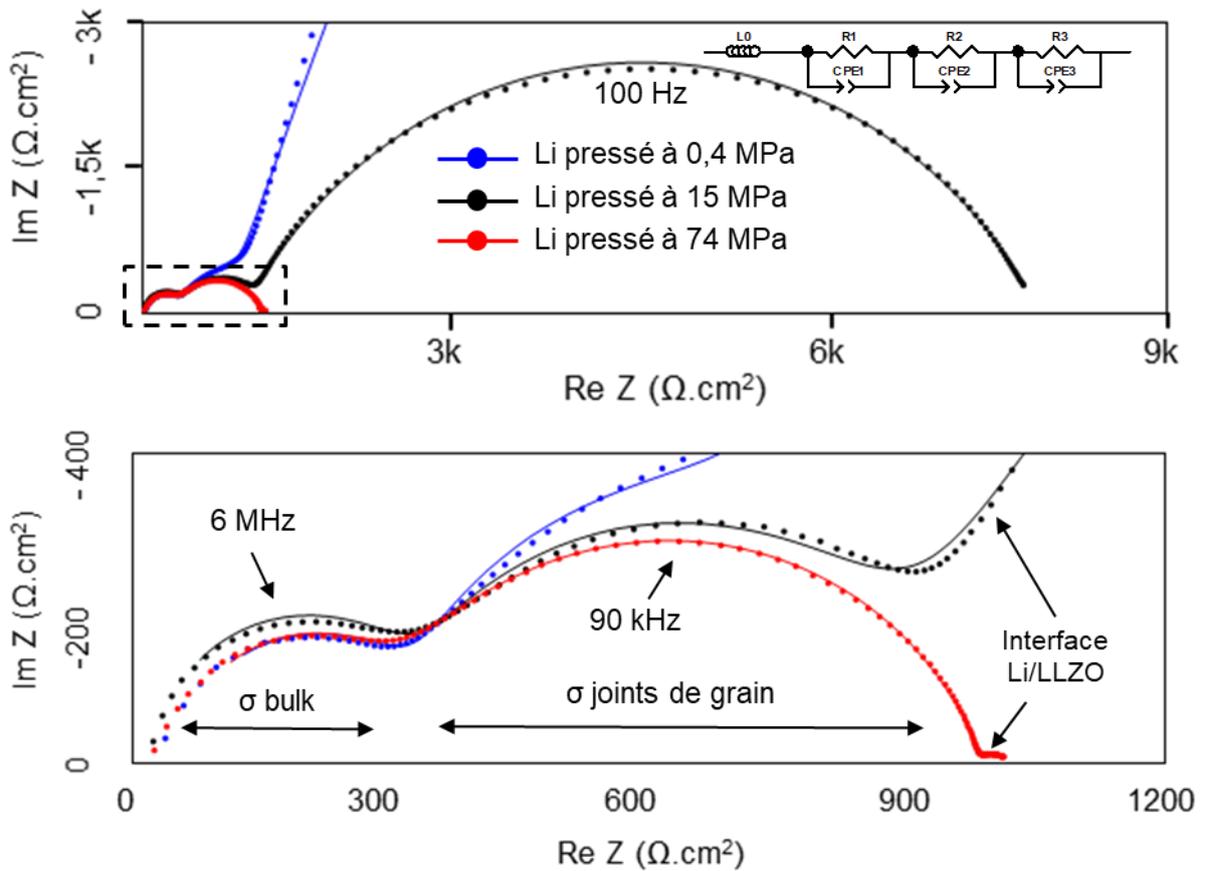


Figure 57 - Spectres d'impédance lorsque le Li est pressé à 170°C et à 0,4 ; 15 ou 74 MPa (en haut) et le zoom (en bas)

En raison de la faible densification de la pastille CUC2, nous pouvons observer pour la première fois une dissociation de la contribution résistive du bulk et des joints de grains avec la présence de deux demi-cercles à haute fréquence. En conséquence, la modélisation du circuit-équivalent comporte un 3^{ème} élément R/CPE, le premier étant le bulk, le 2^{ème} les joints de grains et le 3^{ème} l'interface Li/LLZO. Les résultats des affinements sont présentés dans le Tableau 12.

Tableau 12 - Résultats des affinements des spectres d'impédance à différentes pressions lors de l'application du lithium

Pression appliquée (MPa)	L0 (H)	R1 (Ω)	C1 (F)	Phase1 (α)	R2 (Ω)	C2 (F)	Phase2 (α)
0,4	4,9E-07	249	9,9E-11	0,96	522	3,3E-09	0,82
15	4,0E-07	267	1,3E-10	0,95	513	3,3E-09	0,86
74	5,6E-07	239	1,4E-10	0,95	585	3,0E-09	0,79

Pression appliquée (MPa)	R3 (Ω)	C3 (F)	Phase3 (α)	Résistance interfaciale (Ω.cm ²)	σ totale (mS/cm)
0,4	<u>84868</u>	5,2E-08	0,77	55289	0,14
15	<u>5448</u>	2,9E-07	0,71	3549	0,14
74	<u>21</u>	5,3E-04	0,74	14	0,13

Concernant la conductivité de la pastille CUC2, il faut ici additionner les contributions du bulk (R1) et des joints de grains (R2) pour obtenir la valeur totale. Celle-ci est quasiment la même dans les trois cas (0,13 mS/cm) montrant que les différents états de l'interface Li/LLZO ne jouent pas sur la conductivité. En effet, ceci est une propriété intrinsèque à la pastille, indépendante de la méthode d'assemblage de la cellule.

En ne prenant en compte que la contribution du bulk, la conductivité serait de 0,44 mS/cm soit quasiment la même que celle de la pastille CUC1 (0,47mS/cm). Encore une fois, cela montre l'importance de bien fritter la céramique pour faire grossir les grains et ainsi diminuer la part résistive des joints de grains.

Pour en revenir à la résistance interfaciale, nous avons ici la confirmation que la pression exercée pour appliquer le lithium métal sur la céramique a un impact primordial sur celle-ci. En effet, en passant de 0,4 à 15 MPa la résistance interfaciale a perdu un ordre de grandeur. Mais le vrai gap est visible lors du passage de 15 à 74 MPa où la résistance interfaciale perd presque trois ordres de grandeurs supplémentaires pour atteindre la valeur de $14 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ces résultats sont en accord avec ceux de la pastille CUC1 où la résistance interfaciale était de $26 \Omega \cdot \text{cm}^2$ dans les mêmes conditions de forte pression.

Il est admis que l'électrolyte LLZO a une bonne stabilité chimique et électrochimique face au lithium métal mais également que la surface du LLZO possède une faible mouillabilité vis-à-vis du lithium métal [10] [18]. Ainsi une forte pression appliquée entre le lithium et le LLZO permet de « forcer » cette mouillabilité. De plus, le fait de coupler cette pression avec une température de 170°C où le lithium métal est plus malléable/ductile permet à celui-ci d'épouser parfaitement la surface de la pastille de céramique et ainsi créer un contact intime entre les deux éléments. Celui-ci se traduira par une très faible résistance interfaciale.

Dans la littérature, ces problèmes de mouillabilité du lithium métal sont généralement palliés par l'ajout de couche-mince inorganique intermédiaire entre le lithium et la céramique par des techniques de dépôts comme l'ALD (Atomic Layer Deposition) ou le PLD (Pulsed Laser Deposition). De nombreuses compositions de couches minces ont été testées comme Al_2O_3 [19], Au [20], Ge [21], Al [22], etc. La couche intermédiaire peut également être un polymère comme par exemple du PVDF ($40 \mu\text{m}$) [23]. Dans toutes ces configurations, une diminution de la résistance interfaciale a été observée sans pour autant atteindre systématiquement des valeurs inférieures à $14 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

Pour résumer, nous avons réussi à diminuer drastiquement la résistance interfaciale Li/LLZO en couplant pression (74 MPa) et température (170°C) lors de l'application du lithium métal sur la céramique. Cette méthode, simple, rapide (5 minutes de palier température/pression) et ne nécessitant qu'une atmosphère sèche permet d'atteindre des résultats du même ordre que ceux obtenus par des techniques plus complexes impliquant des couches intermédiaires.

La question est maintenant d'identifier le comportement de ces cellules symétriques lors de cyclages galvanostatiques induisant les phénomènes de déposition/dissolution du lithium métal aux interfaces.

3. Cyclages galvanostatiques

3.1. Mise en évidence de la densité de courant critique (DCC)

La conductivité et les interfaces des cellules symétriques étant maintenant caractérisées à l'aide des mesures d'impédance, les cellules peuvent subir des cyclages galvanostatiques. Ces tests vont permettre de déterminer les densités de courants que peut supporter notre électrolyte et ainsi pouvoir prédire les régimes de charge/décharge acceptables pour la cellule tout-solide. Ces cyclages des cellules symétriques ont été effectués sur des bancs BioLogic VMP-300 pouvant également réaliser des mesures d'impédances. Les fréquences de ces dernières ne pourront cependant pas dépasser 500 kHz comme cela est possible avec le Solartron (mais ce dernier ne permet pas de cyclage). Les protocoles de tests consisteront à imposer pendant 30 minutes des courants positifs puis négatifs et d'observer la réponse de la cellule en potentiel.

La première étape a consisté à appliquer un balayage rapide à plusieurs densités de courant afin de disposer d'une réponse des cellules de manière globale. Ce protocole a été appliqué sur les pastilles de LLZO b0 et b0.8 ayant des résistances interfaciales Li/LLZO proches de l'ordre de la centaine d'ohms.cm² (Figure 58).

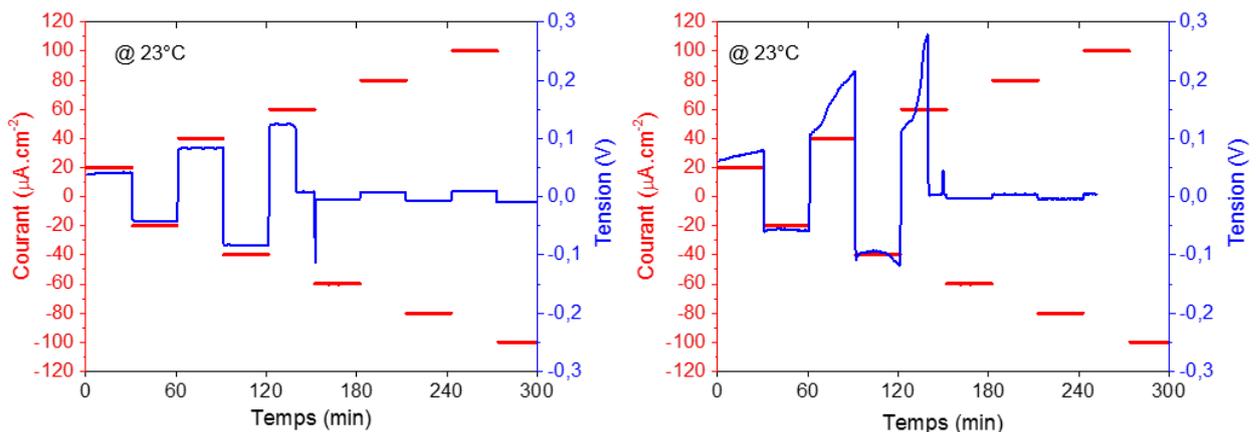


Figure 58 - Cyclages galvanostatiques à différents courants de la pastille b0 (à gauche) et b0.8 (à droite)

Concernant la pastille b0 (à gauche), lors des deux premiers paliers de courant à 20 et 40 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, la cellule présente le comportement ohmique attendu avec une réponse en potentiel en plateau. Ensuite, à la moitié du palier à 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, une brusque chute du potentiel jusqu'à quasiment 0V est observée traduisant un court-circuit entre les deux électrodes de lithium. Le court-circuit est confirmé avec la valeur d'impédance quasi nulle après la chute en potentiel. Celui-ci semble irréversible puisque le potentiel ne reprend plus sa valeur d'avant court-circuit.

Le cyclage de la cellule contenant la pastille b0.8 (à droite) présente, un profil asymétrique. En effet, lors des paliers de courant positifs uniquement, la cellule n'a pas un comportement purement ohmique puisqu'une polarisation importante apparaît. Il est donc important d'expliquer ce comportement :

Si l'une des deux interfaces Li/LLZO n'est pas de bonne qualité (*i.e.* un mauvais contact), la dissolution du lithium à cette interface se fera de manière localisée et non homogène. Cette consommation du lithium métallique peut engendrer des pertes de contact et diminuer davantage la surface d'échange expliquant une montée progressive de la résistance et donc du potentiel.

Cette asymétrie entre les deux interfaces impliquerait donc une « anomalie » lors de la mise en forme de la cellule. Cela souligne l'importance d'une bonne préparation des échantillons avant assemblage en s'assurant d'avoir le même état de surface sur les deux faces de la pastille de LLZO ainsi que les deux électrodes de lithium.

Malgré ces profils de potentiels très différents entre les courants positifs et négatifs, cette cellule contenant la pastille b0.8 a eu un comportement très proche de la cellule b0 avec un court-circuit se produisant au même moment (à la minute près) durant le palier à 60 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

En ce qui concerne la pastille b10 dont la cellule symétrique possède des interfaces fortement résistives (2031 $\Omega.\text{cm}^2$, le lithium ayant été pressé à froid), nous avons observé un court-circuit avant même la fin du premier palier de courant à 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Ces premiers résultats de cyclages galvanostatiques mettent ainsi en lumière la notion de densité de courant critique (DCC) à laquelle un court-circuit se produit au sein de la cellule. Dans la littérature, d'autres équipes arrivent à la même observation lors de cyclages de cellules symétriques Li/LLZO/Li [4][6][10][20]. Ces courts-circuits sont attribués à une propagation dendritique rapide du lithium métal à travers la pastille de LLZO. L'un des enjeux majeurs aujourd'hui est de comprendre les origines et les mécanismes de cette propagation afin d'augmenter les valeurs de DCC. Celles-ci sont en effet encore bien loin des densités de courants appliquées sur des cellules Li-ion conventionnelles ($>1 \text{ mA/cm}^2$) [24].

3.2. Impact de la résistance interfaciale sur la DCC

Nous avons déjà pu entrevoir une dépendance de la résistance interfaciale avec la valeur de DCC avant le court-circuit. Celle-ci est de $40 \mu\text{A/cm}^2$ pour des résistances surfaciques de l'ordre du millier de $\Omega\cdot\text{cm}^2$ et $60 \mu\text{A/cm}^2$ pour une centaine de $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Afin de compléter cette observation, des cyclages galvanostatiques ont été réalisés sur les cellules Li/LLZO/Li présentant les résistances interfaciales (R_{int}) les plus faibles, c'est-à-dire celles contenant les pastilles densifiées par CUC :

- CUC1 : densité = 97% ; $\sigma = 0,47 \text{ mS/cm}$; $R_{\text{int}} = 26 \Omega\cdot\text{cm}^2$
- CUC2 : densité = 95% ; $\sigma = 0,13 \text{ mS/cm}$; $R_{\text{int}} = 14 \Omega\cdot\text{cm}^2$

Pour ces cyclages, il a été décidé de répéter cinq fois chaque palier de 30 minutes à une densité de courant donnée avant de passer au palier suivant afin de bien observer la stabilité du système pour chaque courant. Une mesure d'impédance a été réalisée après chaque motif de répétition (I+ et I-).

Les résultats de cyclages et d'impédances de la cellule CUC2 sont présentés sur la Figure 59.

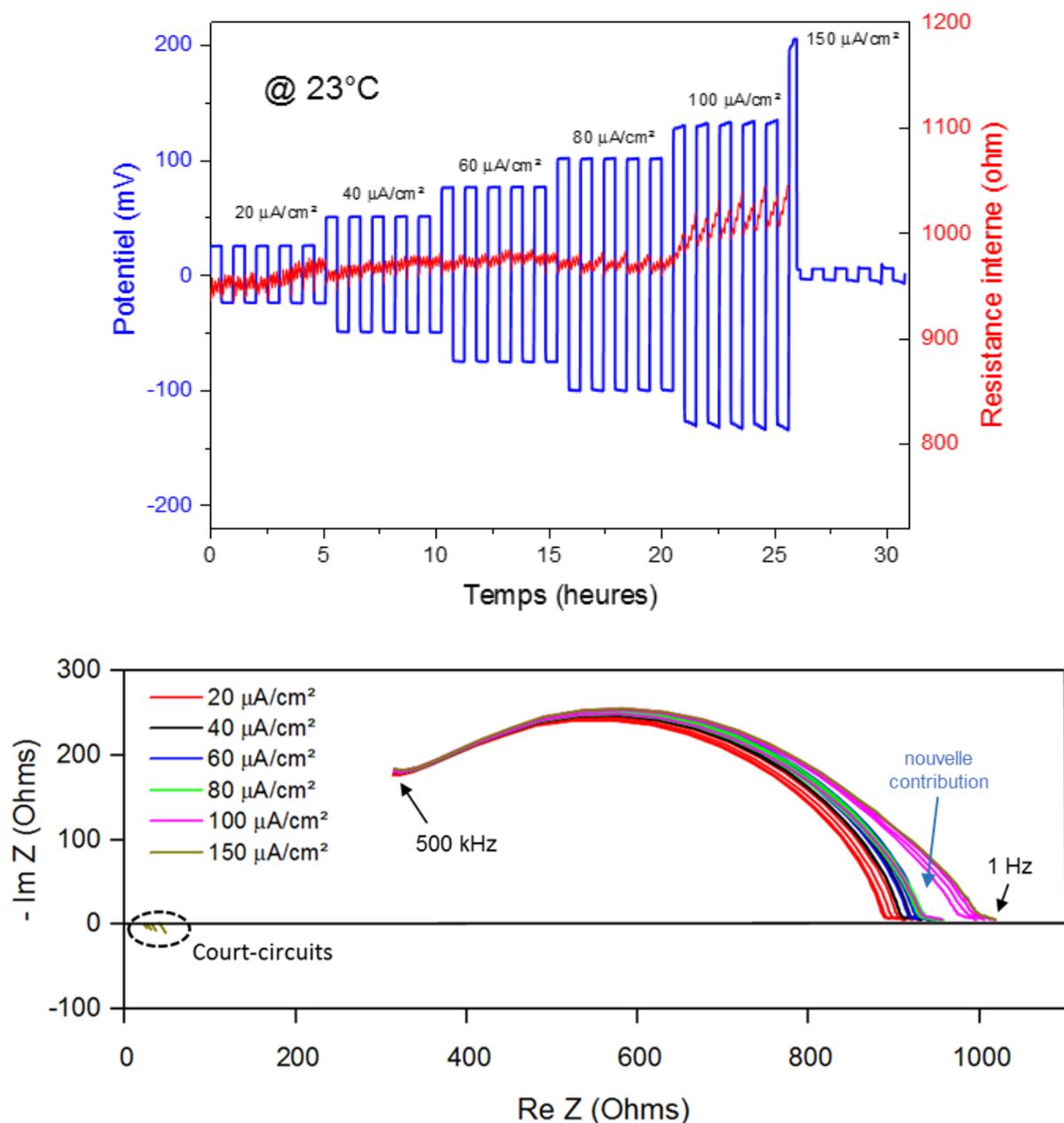


Figure 59 - Cyclages galvanostatiques à différents courants de la pastille CUC2 (en haut) et profils d'impédances correspondant (en bas)

Cette cellule présente un meilleur comportement en cyclage que les précédentes cellules avec une réponse en potentielle stable jusqu'à 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. La résistance interne de la cellule (U/I), en rouge, est également stable entre 20 et 80 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Celle-ci est bien corrélée avec les spectres d'impédance où la résistivité totale ne varie que d'environ 5% sur cette gamme de densité de courant.

En revanche, lorsque le palier de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ est atteint, une polarisation est visible aux deux interfaces accompagnée d'un saut de la résistance interne. Ce saut est également visible sur les spectres d'impédance : une nouvelle contribution semble apparaître entre celle des joints de grains et celle de l'interface Li/LLZO. La dissolution/déposition du lithium ne se fait plus de façon homogène, le contact Li/LLZO initial évolue créant de nouvelles interfaces. Pour finir, le passage à $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ entraîne une dégradation irréversible de la cellule avec l'apparition nette et brusque d'un court-circuit à la fin du premier pulse de 30 minutes. La mesure d'impédance confirme cette brusque évolution du système avec la disparition des spectres pour ne laisser qu'un bruit de fond proche du zéro des deux axes.

La cellule CUC1 a subi le même protocole de cyclage avec cette fois l'ajout de paliers en courant décroissants après avoir atteint $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure 60).

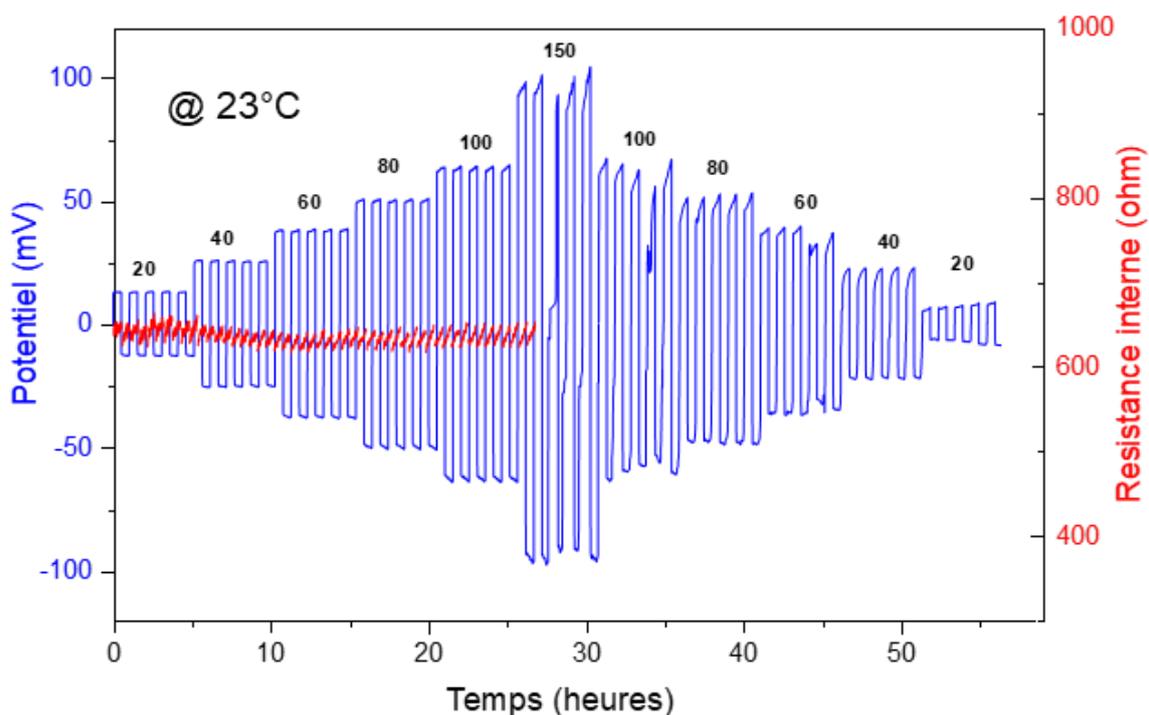


Figure 60 - Cyclages galvanostatiques à différents courants de la pastille CUC1

Le comportement en cyclage de la pastille CUC1 est proche de celui de la pastille CUC2. Cependant, le comportement « non ohmique » du potentiel commence cette fois-ci dès $40 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ avec une légère pente traduisant le début de la décohésion des interfaces. Malgré cela, la résistance interne reste stable au cours des deux premiers cycles à $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Même constat en spectrométrie d'impédance : les spectres n'évoluent quasiment pas (+ 5% d'impédance globale au second cycle). C'est au 3^{ème} palier à $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ que la chute de potentiel apparaît. Cependant, cette chute n'est pas irréversible : en effet, le potentiel remonte juste avant la fin du 3^{ème} palier. Néanmoins, au-delà du troisième cycle, le potentiel présente un profil assez irrégulier avec des chutes ponctuelles. Malgré cela, le cyclage se poursuit avec l'étape de décroissance progressive des courants mais avec des polarisations importantes lors des courants positifs. Nous supposons donc que la dissolution/déposition du lithium n'est plus du tout homogène aux interfaces. Ce cyclage a permis de mettre en évidence que le court-circuit causé par la propagation du Li-métal peut ne pas être définitif. En effet, la dendrite de lithium peut se consommer aux interfaces (effet fusible) et entraîner une remontée de potentiel.

Pour résumer, les deux pastilles CUC ont des comportements en cyclage similaires malgré une différence de conductivité non négligeable entre elles ($0,47$ vs $0,13 \text{ mS}/\text{cm}$).

La raison vient de leurs résistances interfaciales similaires (26 vs $14 \Omega.\text{cm}^2$).

Ainsi, l'amélioration de l'interface permet d'accroître drastiquement la densité de courant critique (DCC) passant de 60 à $150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Le paramètre critique pour améliorer la cyclabilité est donc bien la diminution de la résistance interfaciale.

Dans la littérature, lorsqu'une couche mince est utilisée pour réduire les résistances interfaciales, les DCC lors de cyclages galvanostatiques de cellules symétriques sont généralement plus élevées. Nous pouvons mentionner une performance intéressante avec un cyclage sur 90 heures à $200 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (paliers de 30 min) avec un dépôt ALD d' Al_2O_3 aux interfaces Li/LLZO (Figure 61).

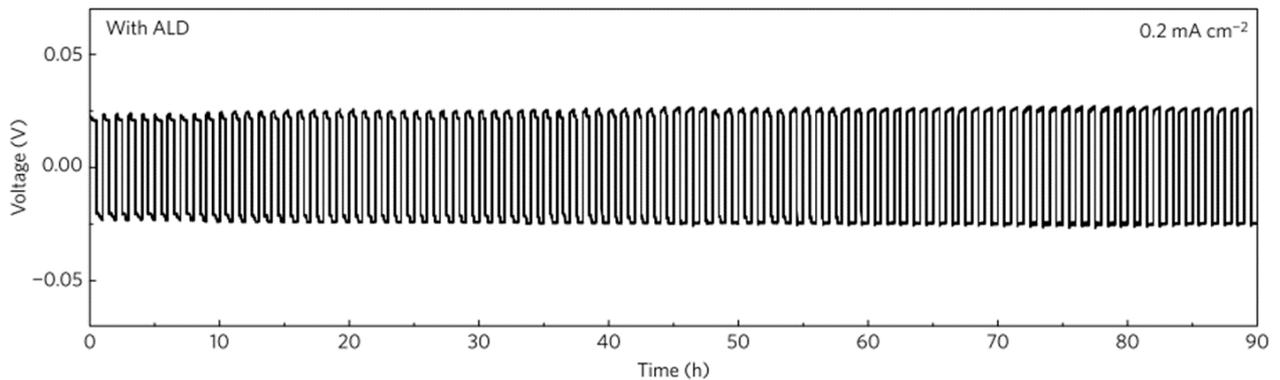


Figure 61 - Cyclage galvanostatique d'une cellule Li/LLZO/Li avec une couche nanométrique d' Al_2O_3 aux interfaces Li/LLZO [19].

Il faut cependant noter que cette cellule ne présente pas un comportement ohmique parfait, il n'y a en effet pas de réels plateaux avec le signal du potentiel. Des paliers en courant plus longs sont nécessaires pour observer l'évolution des interfaces.

Il a également été montré que la valeur de DCC était dépendante de la température de cyclage [20]. Elle peut dépasser les valeurs de $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ lors d'un cyclage à 100°C et cela sans couche mince à l'interface Li/LLZO.

3.3. Observation post-mortem des cellules après cyclage.

Les cellules symétriques ayant subi le court-circuit durant le cyclage ont été désassemblées en salle anhydre. Les électrodes de lithium avec le cuivre ont été retirées et les surfaces de l'électrolyte céramique ont été abrasées comme décrit précédemment sur 50 μm pour s'assurer d'avoir retiré tout le lithium. Les deux faces de la pastille CUC1 (Image 9) présentent des entailles/craquelures aux mêmes endroits qui n'étaient pas présentes avant le cyclage. Ces observations ont été réalisées sur toutes les pastilles après les courts-circuits. Ces observations sont conformes à la littérature (Image 10). Les « entailles » semblent donc être les chemins préférentiels pris par les dendrites de lithium pour traverser la pastille et créer le court-circuit.

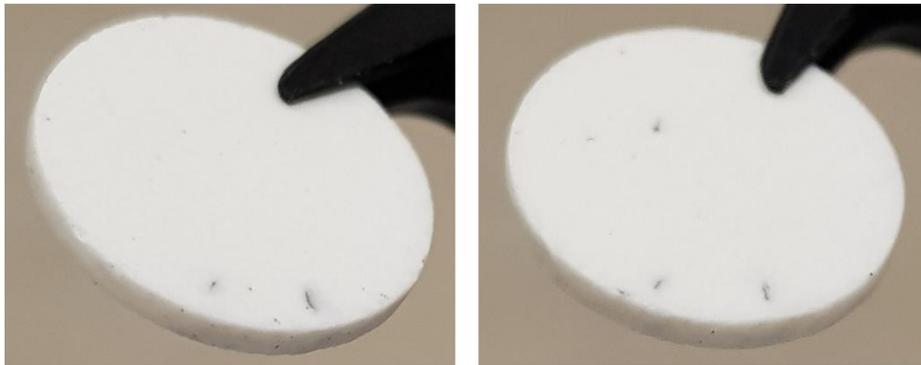


Image 9 – Photos des 2 faces de la pastille CUC1 après cyclage et court-circuit

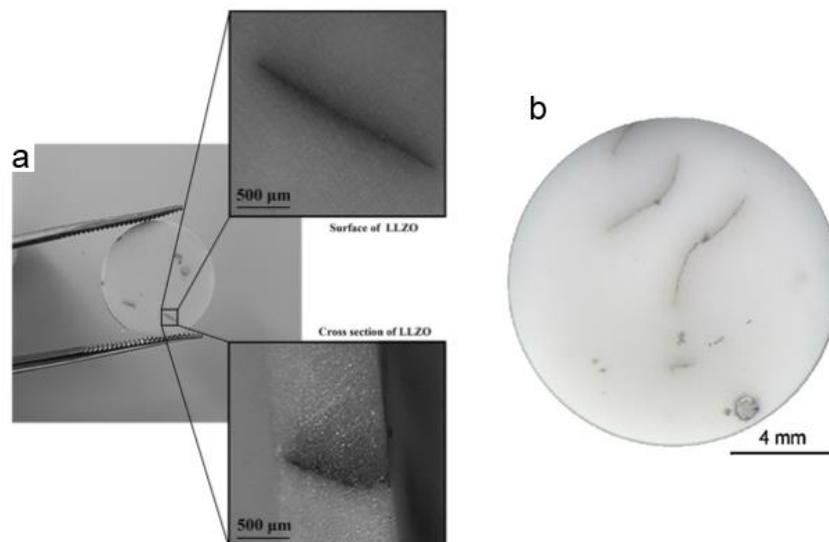


Image 10 – Photos de pastilles de LLZO après cyclage dans la littérature (a)[6] (b)[5]

Après avoir cassé la pastille CUC1, la coupe a été passée au MEB avec le détecteur d'électrons rétrodiffusés (Figure 62, en haut). Ce détecteur permet de mettre en avant le contraste chimique dans l'échantillon. Les zones brillantes traduisent la présence d'éléments lourds : il s'agit du lanthane et du zirconium présent dans le LLZO. L'analyse chimique par spectrométrie de rayons X (EDX) confirme bien que le ratio Zr/La de ces zones est proche du ratio 2/3 attendu pour le LLZO.

En revanche, les poches très sombres indiquent la présence d'éléments légers, très probablement du lithium seul dans notre cas (non détectable par EDX). Ces poches peuvent contenir le lithium sous forme métallique (ou Li_2CO_3 après exposition à l'air) qui s'est propagé durant le cyclage, ces précipités n'étant pas présents avant le cyclage. Il est intéressant de noter que ces poches sont isolées les unes des autres et distribuées de façon homogène sur la tranche de la pastille. Ces observations ont également été faites dans la littérature (Figure 62, en bas).

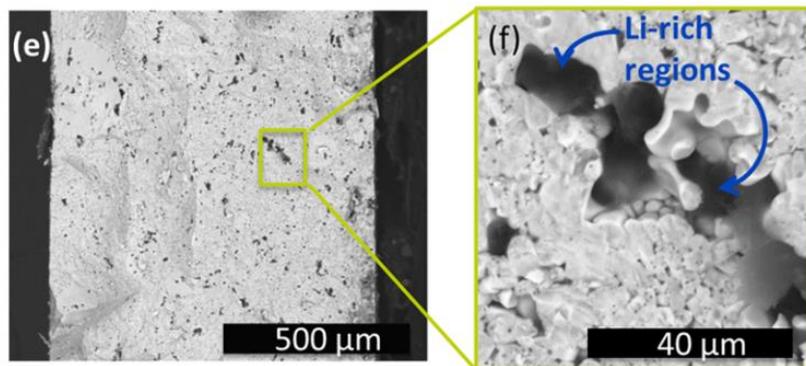
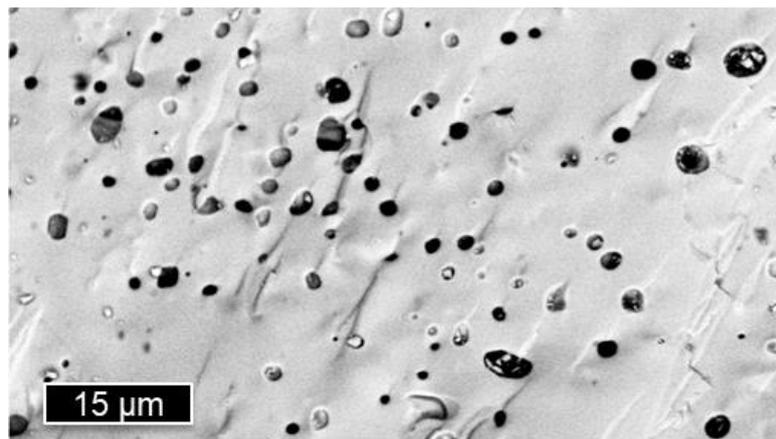


Figure 62- Clichés MEB (électrons rétrodiffusés) de la tranche de la pastille CUC1 après cyclage (en haut), d'une pastille similaire dans la littérature (en bas) [4]

Les études récentes semblent s'accorder aujourd'hui pour proposer un mécanisme de propagation Li-métal intergranulaire (Figure 63). En effet, la présence de lithium métallique aux joints de grains a été confirmée par des analyses de spectroscopie des pertes d'énergie (EELS), spectrométrie Auger (AES) et RMN du solide [6] [20]. La propagation des dendrites peut se faire indépendamment de la densité de la pastille de LLZO. Les différences de conductivités et de compositions entre les joints de grains et le bulk peuvent engendrer une dissolution/déposition inhomogène du Li-métal dans ces zones. La déconvolution des spectres de RMN du solide suggère que seulement 0,04% du signal du Li dans la pastille correspond à sa forme métallique [20]. La quantité de Li-métal dans la céramique après cyclage semble donc très faible mais suffisante pour provoquer des courts-circuits.

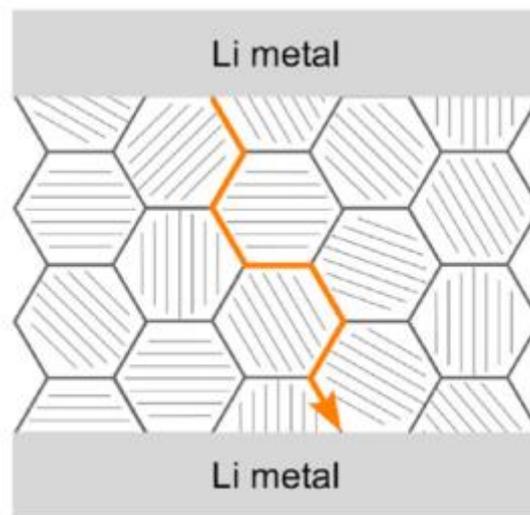


Figure 63 – Illustration de la propagation du Li-métal dans le LLZO à travers les joints de grains [6]

Cas particulier d'une pastille de LLZO faiblement densifiée.

La pastille nommée CUC0, mentionnée dans à la fin du premier chapitre a également subit un cyclage symétrique. Pour rappel, cette pastille avait été obtenue en utilisant un LLZO « propre » sans couche de Li_2CO_3 . Le processus de densification par CUC avait ainsi été très limité aboutissant à un taux de densification de la pastille relativement faible 85%. Le cyclage de la cellule symétrique contenant cette pastille nous indique que la densité de courant critique est de $80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figure 64). A cette valeur, les brusques sauts du potentiel traduisent la formation et la consommation des dendrites de Li-métal.

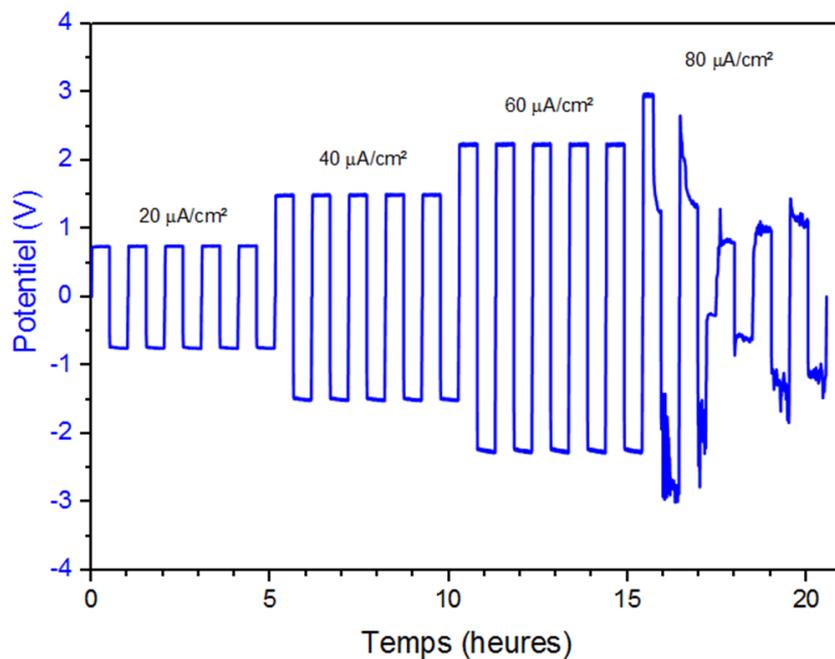


Figure 64 - Cyclages galvanostatiques à différents courants de la pastille CUC0 (85% de densité)

Des observations post-mortem de cette pastille sont présentées sur l'Image 11. Nous constatons que les marques de pénétration du Li-métal sur la surface de la céramique sont bien plus grandes et nombreuses comparé à la pastille CUC1 (Image 9). Nous avons ensuite cassé cette pastille en BAG pour observer l'état de la tranche. Une grande partie du cœur de la pastille présente une coloration noirâtre prononcée (Image 11, b). Après une légère abrasion de cette tranche, des « clusters » foncés sont toujours présents à de nombreux endroits (Image 11, c). Il semble évident qu'il s'agit de zones dans la pastille où le Li-métal s'est propagé puis concentré, zones parfaitement visibles à l'œil nue. Ainsi le lithium a su pénétrer la céramique à des endroits très localisés en surface puis s'est répandu de manière prononcée dans tout le cœur de la pastille. Les 15% de porosité de cette pastille CUC0 ont probablement été facilement rempli par le Li-métal lors de sa propagation. Ces zones/cavités semblent isolées avec cette vue en 2D de la coupe mais il est fort à parier qu'elles forment un réseau 3D percolant sur tout le volume ayant abouti aux court-circuits observés.

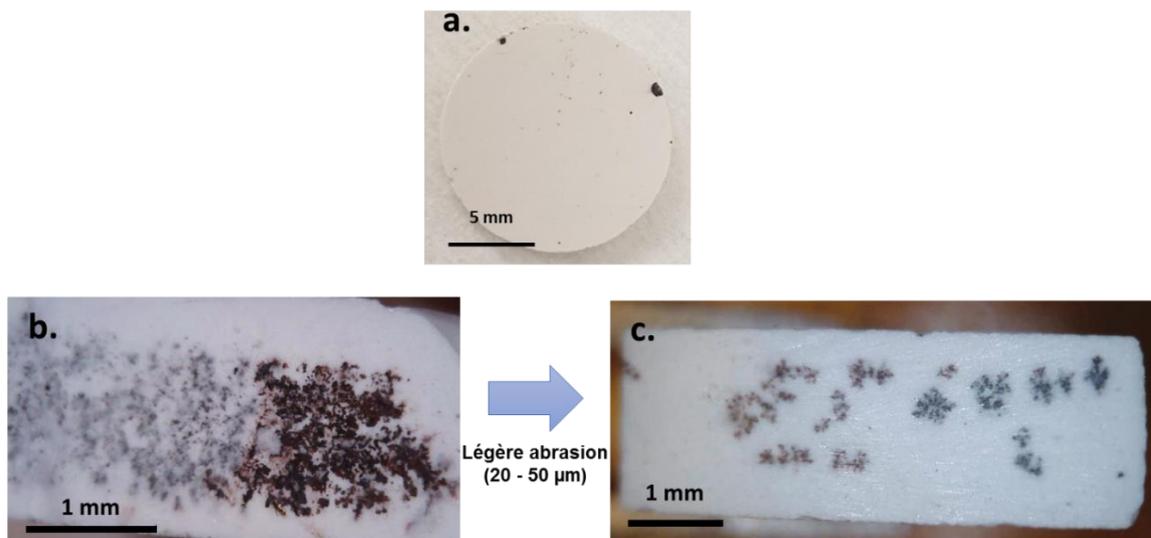


Image 11 – Photos de la pastille CUC0 après cyclage et court-circuit : l'une des faces (a) ; la tranche après rupture (b) ; la même tranche après abrasion (c)

La densité de la céramique semble donc avoir malgré tout un impact sur la propagation du Li-métal. Lorsque la densité est faible ($< 90\%$), comme ici, la porosité interne y est très probablement ouverte ou a minima interconnectée, favorisant la propagation du Li-métal. Le court-circuit peut donc intervenir plus rapidement. A partir d'un taux de densification de 95%, il est généralement considéré que la porosité résiduelle est fermée/isolée. Dans cette configuration, la propagation dendritique du Li-métal se fait de façon très localisée aux joints de grains. A ce stade, l'augmentation du taux de densification ne devrait donc pas jouer sur les densités de courants critiques.

En conclusion de ce chapitre, nous avons mis en évidence par des mesures de spectrométrie d'impédance sur les cellules symétriques Li/LLZO/Li que la poudre bimodale (b10) permet d'atteindre la meilleure conductivité ionique de l'électrolyte LLZO. Une corrélation existe entre le taux de densification de la céramique et sa conductivité : en effet, la conductivité passe de 0,29 mS/cm pour une densité de 92% (frittage naturel) à 0,47 mS/cm pour une densité de 97% (CUC). L'évolution de la conductivité en fonction de la température suit bien le modèle d'Arrhenius avec une énergie d'activation pour l'électrolyte LLZO de 0,28 eV.

Nous avons montré qu'une très faible résistance interfaciale entre le LLZO et le Li-métal peut être obtenue (30-10 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) si les conditions de dépôt du Li-métal permettent de maximiser l'interface entre ce dernier et le LLZO (170°C, 74 MPa).

Le cyclage galvanostatique de ces cellules symétriques à différents régimes a permis d'établir des densités de courants critiques (DCC) auxquelles le Li-métal a pu se propager dans l'électrolyte et former un court-circuit interne. La meilleure valeur de DCC de 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a été obtenue uniquement pour les cellules présentant les plus faibles résistances interfaciales. Un contact optimal est nécessaire entre le lithium et la céramique pour éviter la formation de zones d'échanges privilégiées où la forte densité de courant locale pourrait induire une propagation de dendrites de lithium. Ces dendrites semblent se propager entre les joints de grains. Aussi, la densité relative n'impacte pas cette croissance dendritique à l'ordre 1 lorsque la densité relative est élevée (>90%). Néanmoins, lorsque la porosité interne devient conséquente (15% dans notre cas), le Li-métal se propage de façon « abondante » dans la pastille, remplissant la porosité. Le court-circuit survient alors plus rapidement.

Toutes ces informations sont importantes afin d'appréhender les contraintes et limitations de l'interface Li-métal/électrolyte lors de l'élaboration de la cellule tout-solide complète.

Références bibliographiques du chapitre 3

- [1] L. Cheng *et al.*, “The origin of high electrolyte-electrode interfacial resistances in lithium cells containing garnet type solid electrolytes.,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, pp. 18294–18300, 2014.
- [2] M. Wang and J. Sakamoto, “Correlating the interface resistance and surface adhesion of the Li metal-solid electrolyte interface,” *J. Power Sources*, vol. 377, no. August 2017, pp. 7–11, 2018.
- [3] A. Sharafi *et al.*, “Impact of air exposure and surface chemistry on Li–Li₇La₃Zr₂O₁₂ interfacial resistance,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 26, pp. 13475–13487, 2017.
- [4] F. Aguesse *et al.*, “Investigating the dendritic growth during full cell cycling of garnet electrolyte in direct contact with Li metal,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, p. acsami.6b13925, 2017.
- [5] A. Sharafi, H. M. Meyer, J. Nanda, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, “Characterizing the Li–Li₇La₃Zr₂O₁₂ interface stability and kinetics as a function of temperature and current density,” *J. Power Sources*, vol. 302, pp. 135–139, 2016.
- [6] E. J. Cheng, A. Sharafi, and J. Sakamoto, “Intergranular Li metal propagation through polycrystalline Li_{6.25}Al_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ ceramic electrolyte,” *Electrochim. Acta*, vol. 223, pp. 85–91, 2017.
- [7] Y. Kim *et al.*, “Electrochemical Stability of Li_{6.5}La₃Zr_{1.5}M_{0.5}O₁₂ (M = Nb or Ta) against Metallic Lithium,” *Front. Energy Res.*, vol. 4, no. May, pp. 1–7, 2016.
- [8] H. Buschmann, S. Berendts, B. Mogwitz, and J. Janek, “Lithium metal electrode kinetics and ionic conductivity of the solid lithium ion conductors ‘Li₇La₃Zr₂O₁₂’ and Li_{7-x}La₃Zr_{2-x}Ta_xO₁₂ with garnet-type structur,” *J. Power Sources*, vol. 206, pp. 236–244, 2012.
- [9] F. Yonemoto, A. Nishimura, M. Motoyama, and N. Tsuchimine, “Temperature effects on cycling stability of Li plating / stripping on Ta-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂,” *J. Power Sources*, vol. 343, pp. 207–215, 2017.
- [10] A. Sharafi *et al.*, “Surface Chemistry Mechanism of Ultra-Low Interfacial Resistance in the Solid-State Electrolyte Li₇La₃Zr₂O₁₂,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 18, pp. 7961–7968, 2017.
- [11] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, “Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy,” *Adv. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 132–138, 1990.
- [12] J. F. Wu, W. K. Pang, V. K. Peterson, L. Wei, and X. Guo, “Garnet-Type Fast Li-Ion Conductors with High Ionic Conductivities for All-Solid-State Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 14, pp. 12461–12468, 2017.
- [13] H. Buschmann *et al.*, “Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor ‘Li₇La₃Zr₂O₁₂,’” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, no. 43, p. 19378, 2011.
- [14] R. Schmidt, *Impedance Spectroscopy of Electroceramics*, no. Macdonald 1987. 2007.
- [15] S. Ramakumar, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, L. S. Shankar, and R. Murugan, “Lithium garnets: synthesis, structure, Li⁺ conductivity, Li⁺ dynamics and applications,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 88, pp. 325–411, 2017.
- [16] D. Edwards, D. J.-H. Hwang, J. Ford, S. and O. Mason, T, “correctionsExperimental limitations in impedance spectroscopy:Part V. Apparatus contributions and,” *Solid State Ionics*, vol. 99, no. 1–2, pp. 85–93, 1997.
- [17] R. Chen, W. Qu, X. Guo, L. Li, and F. Wu, “The pursuit of solid-state electrolytes for lithium batteries: from comprehensive insight to emerging horizons,” *Mater. Horiz.*, vol. 3, no. 6, pp. 487–516, 2016.
- [18] W. Luo *et al.*, “Transition from Superlithiophobicity to Superlithiophilicity of Garnet Solid-State Electrolyte,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 138, no. 37, pp. 12258–12262, 2016.
- [19] X. Han *et al.*, “Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries,” *Nat. Mater.*, vol. 1, no. December, 2016.

- [20] C. L. Tsai *et al.*, "Li₇La₃Zr₂O₁₂ Interface Modification for Li Dendrite Prevention," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 16, pp. 10617–10626, 2016.
- [21] W. Luo *et al.*, "Reducing Interfacial Resistance between Garnet-Structured Solid-State Electrolyte and Li-Metal Anode by a Germanium Layer," *Adv. Mater.*, vol. 29, no. 22, pp. 1–7, 2017.
- [22] K. K. Fu *et al.*, "Toward garnet electrolyte-based Li metal batteries: An ultrathin, highly effective, artificial solid-state electrolyte/metallic Li interface," *Sci. Adv.*, vol. 3, no. 4, pp. 1–12, 2017.
- [23] B. Liu *et al.*, "Garnet Solid Electrolyte Protected Li-Metal Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 22, pp. 18809–18815, 2017.
- [24] R. Hongahally Basappa, T. Ito, T. Morimura, R. Bekarevich, K. Mitsuishi, and H. Yamada, "Grain boundary modification to suppress lithium penetration through garnet-type solid electrolyte," *J. Power Sources*, vol. 363, pp. 145–152, 2017.

CHAPITRE 4

Chapitre 4. Elaboration de la demi-cellule LLZO / cathode composite

Après l'élaboration et l'étude de l'interface Li-métal/LLZO, il est maintenant nécessaire de se pencher sur la mise en forme d'une électrode positive et de son interface avec LLZO afin de pouvoir réaliser la cellule tout-solide complète (Li/LLZO/cathode). La difficulté réside ici dans la formulation et la densification de cette électrode composite comprenant un matériau actif et un continuum de l'électrolyte solide LLZO afin de minimiser les résistances d'interface.

L'approche choisie dans ce projet a consisté à densifier en une seule étape par CUC la demi-cellule comprenant l'électrolyte et l'électrode composite afin de créer une interface cohésive (Image 12).

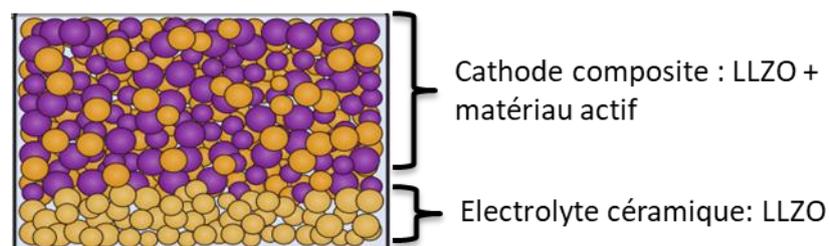


Image 12 – Demi-cellule tout-solide idéale [1]

Dans un premier temps, un essai de mise en forme par simple pressage à froid a permis de justifier la nécessité de densifier la cathode composite.

Ensuite, une étude préliminaire a été réalisée afin de déterminer le matériau actif de cathode le plus à même de former un mélange composite stable chimiquement avec le LLZO pendant un traitement à haute température. Ensuite, les conditions de densification par CUC ont dû être adaptées aux contraintes amenées par le mélange composite. Ces modifications ont permis de mettre en évidence des mécanismes réactionnels faisant évoluer les phases en présence dans la pastille de LLZO.

Enfin, avec le protocole de CUC ajusté, les essais de densification des demi-cellules contenant le mélange composite ont mis en avant les problématiques et contraintes majeures d'une telle configuration.

1. Nécessité de densifier la cathode composite

Avant d'entreprendre la démarche de densification de la demi-cellule, il était nécessaire d'observer le comportement d'une cellule tout-solide obtenue par pressage à froid.

Dans un système Li-ion standard, la formulation d'une électrode positive comprend généralement les ratios massiques suivants : 90% de matériau actif, 5% d'additif conducteur électronique (noir de carbone) et 5% de liant polymère (PVdF). Ces composés sont mélangés dans le solvant N-Méthyl-2-pyrrolidone (NMP) dans lequel le PVdF est soluble afin d'obtenir une « encre ». Après les étapes d'enduction de cette encre sur un collecteur de courant, de séchage et de calandrage, l'électrode possède une porosité ouverte entre 25% et 30%. Cette porosité permettra d'accueillir l'électrolyte liquide après assemblage. Dans le cas où un électrolyte solide est utilisé, celui-ci doit faire partie de la formulation initiale de l'électrode et prendre la place de la porosité : l'électrode est donc composite. Le processus d'assemblage sera également bien différent : la cellule tout-solide ne sera pas assemblée en utilisant les collecteurs de courants comme support aux électrodes, mais à partir d'une pastille de LLZO densifiée servant de séparateur et de support mécanique. Il est donc nécessaire de décrire les étapes de ce protocole.

1.1. Étapes d'élaboration de la cellule tout-solide pressée à froid

La première étape consiste à créer le mélange composite : matériau actif/électrolyte. Le matériau actif choisi pour cet essai est l'oxyde lamellaire LiCoO_2 (LCO). Comme nous l'avons mentionné dans le premier chapitre, le LCO est un matériau actif très courant et présente l'avantage d'être un matériau modèle (monophasique et ne mettant en œuvre qu'un métal de transition). Aussi, il est souvent choisi pour effectuer les premiers tests dans les cellules « tout-solide ». Pour obtenir un mélange homogène il est important que les deux poudres aient la même granulométrie. Concernant le LLZO, nous avons choisi la poudre présentant une population bimodale (b10) avec la D_{90} égale à $4,9 \mu\text{m}$ (90% des particules en volume ont un diamètre inférieur à $4,9 \mu\text{m}$).

Une analyse par granulométrie laser du LCO commercial utilisé nous indique que le matériau possède une population monomodale avec la $D_{90} = 31,5 \mu\text{m}$ (Figure 65). Pour se rapprocher de la granulométrie du LLZO, un broyage à billes a été effectué sur la poudre de LCO seule. Ce broyage a été effectué dans les mêmes conditions que celui pour l'obtention de la poudre bimodale du LLZO décrite dans le deuxième chapitre (2h avec des billes de 10 mm sans dispersant). La distribution en taille ainsi obtenue, est maintenant très proche de celle du LLZO (Figure 65).

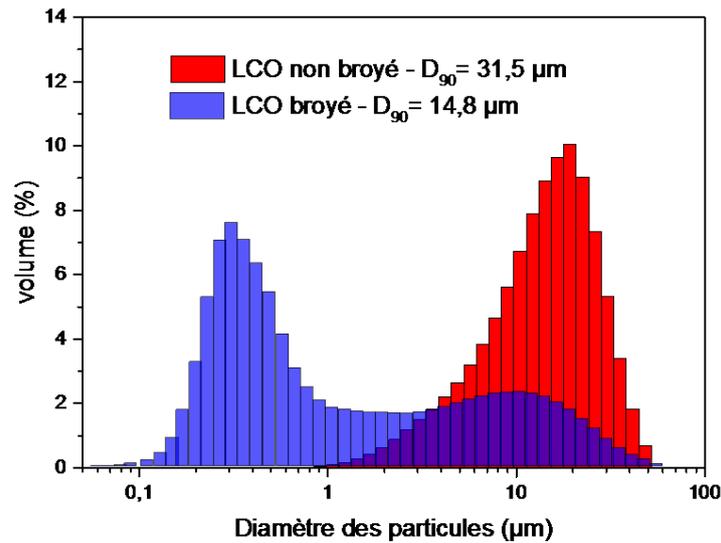


Figure 65 - Distributions de la taille des particules de LCO avant et après broyage à billes

Les poudres de LLZO et de LCO ont ensuite été mélangées en proportion massique 50/50, d'abord à l'aide d'un agitateur tridimensionnel de type Turbula® pendant une heure (Figure 66). Cette étape a permis d'obtenir une homogénéisation macroscopique des deux poudres. En effet la distinction visuelle entre la poudre blanche (LLZO) et la poudre noire (LCO) n'est plus possible.

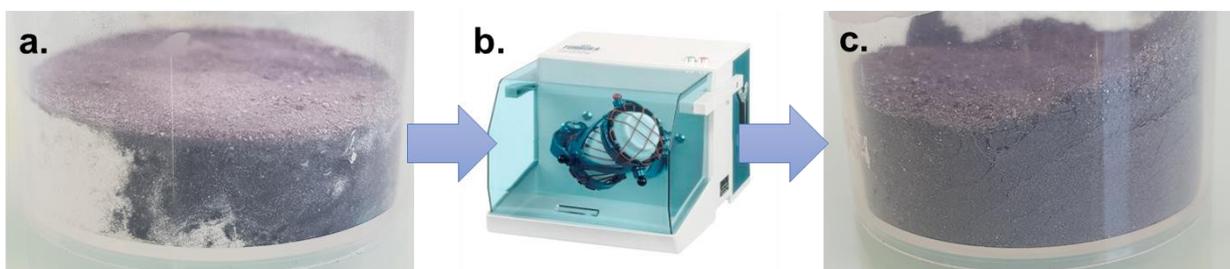


Figure 66 – Poudre de LLZO (blanche) + poudre de LCO (noire) avant agitation (a.), après agitation (c.) à l'aide du Turbula (b.)

Pour obtenir une homogénéisation plus poussée, au niveau microscopique, le mélange a ensuite été passé au broyeur à billes (1h, billes de 10 mm, sans dispersant). Il est à noter que toutes ces étapes de préparation du mélange composite se font sous atmosphère inerte et sèche (argon) sur des poudres préalablement séchées. Ces précautions permettent d'éviter toute réactivité parasite entre le LLZO+LCO et l'humidité de l'air. Pour vérifier l'état du mélange après broyage, une cartographie par spectrométrie de rayons X (EDX) a été réalisée sur un échantillon concomitamment à la réalisation d'un cliché MEB (Figure 67). Nous pouvons aisément identifier des particules de LLZO (colorées artificiellement en violet,) combinaison du signal La et Zr) et de LCO en vert (signal du Co) de taille inférieure au micromètre. La répartition entre les particules de LLZO et LCO semble bien homogène à l'échelle microscopique. Un signal important correspondant au Zr est observé sur une ou deux particules, correspondant probablement à une impureté de ZrO_2 venant de la synthèse du LLZO ou du broyage (billes et bol en zircone yttrée).

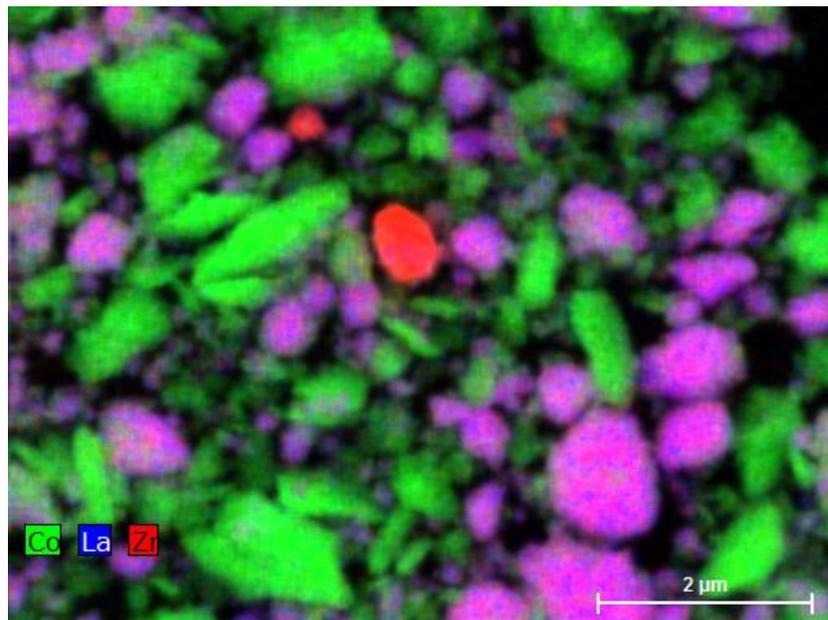


Figure 67 – Cartographie EDX sur un cliché MEB du mélange LLZO/LCO (50/50) après broyage

Il est à noter que, par la suite, le ratio du mélange composite a été ajusté pour être à 30wt% de LLZO et 70wt% de LCO pour se rapprocher de l'idée de base où le LLZO doit remplir la porosité de l'électrode (30%). L'objectif est maintenant d'obtenir une encre qui sera déposée sur une des faces d'une pastille de LLZO préalablement densifiée par la technique de CUC. Dans un premier temps, le noir de carbone (Super P®, Imerys Carbon and Graphite) a été ajouté au mélange composite LLZO/LCO à hauteur de 2wt%. Cette faible teneur en carbone (5% habituellement) a été privilégiée pour maintenir une tenue de la poudre après compaction. En effet, un carbone nanométrique ne se compacte pas facilement. Pour obtenir une dispersion homogène du Super P, une nouvelle étape de Turbula+broyage à billes a été effectuée. En salle anhydre, l'encre a été obtenue avec un ajout d'une solution de PVdF/NMP (10/90) au mélange LLZO/LCO/C. Le strict minimum de NMP a été ajouté pour obtenir une encre homogène pour éviter des interactions/diffusion du solvant dans la céramique. Cette encre doit être ensuite « enduite » directement sur la pastille de LLZO : il s'agit d'une étape délicate (Figure 68). Effectivement, l'objectif est de déposer une masse d'encre permettant d'aboutir à un grammage final de LCO inférieur à 10 mg/cm². Nous pouvons constater qu'après séchage, le dépôt de l'électrode n'est pas parfaitement homogène. Cependant, l'objectif est atteint, nous avons obtenu un grammage assez faible d'environ 7 mg/cm². Cette étape a été réalisée en salle anhydre sur une pastille de LLZO sur laquelle le Li-métal avait déjà été déposé sur l'autre face (anode). La déposition du Li-métal (plus cuivre) a été faite dans les conditions optimales décrites dans le troisième chapitre (170°C, 74 MPa).

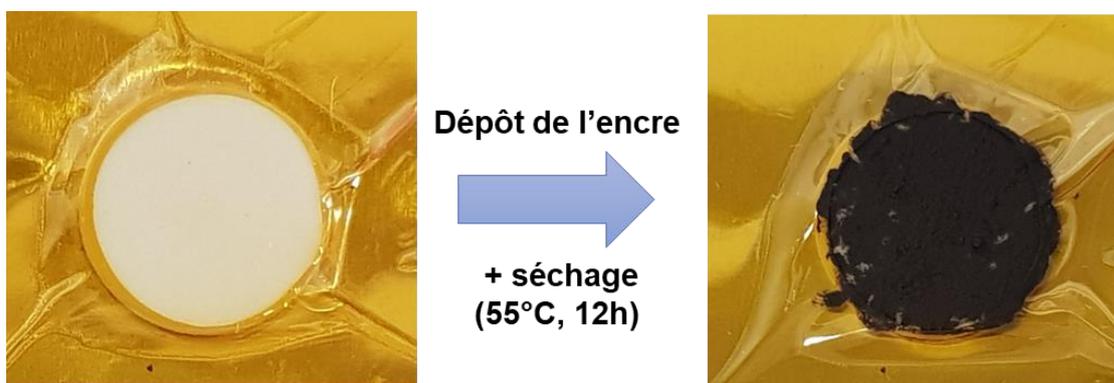


Figure 68 – Etape de dépôt et de séchage de l'encre (LLZO/LCO/C/PVdF) sur la pastille de LLZO dense

La cellule Cu/Li/LLZO/LLZO+LCO ainsi obtenue est placée dans la presse hydraulique. Une feuille d'or (24 carats, 0,2 μm d'épaisseur) est déposée au-dessus de la couche de composite avant la compression. Elle fera office de collecteur de courant tout en présentant l'avantage d'être très ductile et permet d'épouser au mieux les aspérités/rugosités de l'électrode. La compression uniaxiale est l'étape critique où un maximum de pression est nécessaire pour essayer de compacter/densifier au maximum l'électrode positive sans pour autant casser la pastille de LLZO (1,1 mm d'épaisseur, 96% de taux de densification) qui se trouve en dessous. Comme lors de l'application du Li-métal, les pastilles de silicone ont permis d'homogénéiser la pression sur toute la surface. Nous avons pu atteindre une pression de 2 tonnes (50 MPa) sans casser la céramique. Faute de temps, des pressions plus élevées n'ont pas pu être testées. Aussi, nous ne connaissons pas la limite de rupture de la pastille de LLZO.

La cellule tout-solide complète est ensuite mise sous vide dans une pochette étanche de type « pouch cell » de même nature que les cellules symétriques Li/LLZO/Li.

1.2. Caractéristiques de la cellule tout-solide pressée à froid

Des mesures de spectrométrie d'impédance à différentes températures ont été réalisées sur la cellule complète obtenue précédemment (Figure 69).

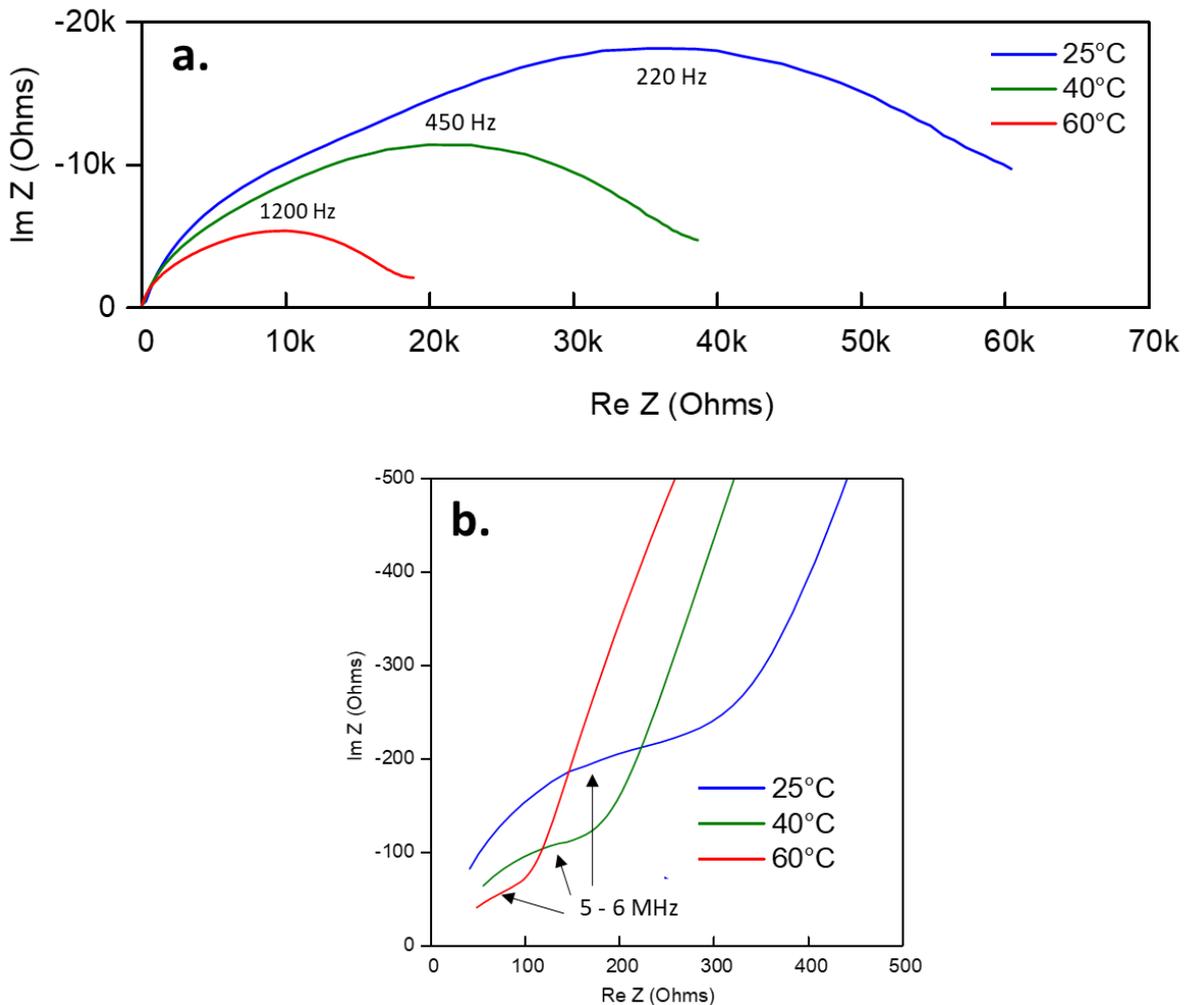


Figure 69 - Spectres d'impédance à différentes températures de la cellule Li/LLZO/LLZO+LCO pressée à froid, vue large (a) ; zoom haute fréquence (b)

Grâce à ces mesures d'impédance, nous constatons que la résistance globale de la cellule à température ambiante est de l'ordre de 60-70 k Ω . Cette résistance est appelée également « chute ohmique ». Celle-ci est bien trop importante pour pouvoir envisager d'appliquer un courant : la polarisation serait trop importante. Il est possible de diminuer cette résistance interne jusqu'à 20 k Ω en chauffant la cellule à 60°C (spectre rouge). Le zoom à haute fréquence (Figure 69, b) permet de distinguer le demi-cercle représentant la contribution de la résistance de la pastille LLZO (bulk + joints de grains).

A l'aide des modèles de circuits équivalents exposés dans le troisième chapitre, nous obtenons une conductivité totale de l'électrolyte de 0,31 mS/cm à 25°C (capacité de l'élément $R/C = 3.10^{-10}$ F). Son évolution avec la température suit bien la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de 0,28 eV, identique à celle calculée dans le troisième chapitre. Au vu de ces valeurs, la résistance de l'électrolyte ne représente que 0,05% du total de la cellule. Toute la résistance semble alors être concentrée à l'interface LLZO/cathode ainsi que dans la cathode elle-même.

Une tentative de charge de cette cellule a malgré tout été faite, à 60°C. Le courant imposé a été de 18 μ A correspondant à un régime de C/50 (charge complète en 50 h). Avec cette chute ohmique de 20 k Ω , l'application de cette valeur de courant impliquerait une polarisation de 0,36 V ($U=RI$), ce qui reste acceptable. Cependant la borne supérieure en potentiel (4.4V) a été atteinte en seulement deux minutes de charge. La défaillance complète de cette cellule n'est pas due au manque de conductivité ionique de la pastille de LLZO ni même à son interface avec le Li-métal. L'électrode positive est bien à l'origine de la défaillance. Au sein d'une électrode, trois mécanismes doivent pouvoir avoir lieu en un même point pour observer un phénomène électrochimique adéquat :

- L'insertion/désinsertion des ions Li^+ dans le matériau actif
- Le déplacement des ions Li^+ jusqu'à l'électrode négative (conduction ionique) assuré par l'électrolyte
- Le déplacement des électrons jusqu'au collecteur de courant (conduction électronique) assuré par l'additif carboné

Il semble évident que la conduction des Li^+ dans l'électrode positive n'a pas pu être assurée par les 30wt% de LLZO. L'électrolyte présent sous forme de grains isolés non densifiés forme un ensemble très peu conducteur. De plus, la surface de contact et d'échange doit être faible entre la pastille de LLZO, parfaitement densifiée, et l'électrode positive simplement pressée à froid. La résistance à cette interface doit être considérable.

Cette expérience prouve que l'utilisation d'un électrolyte céramique comme le LLZO nécessite une densification complète, en une seule étape, du bloc séparateur + électrode composite. La technique de compression uniaxiale à chaud (CUC) semble être un choix intéressant pour y parvenir.

2. Etude préliminaire : stabilité à haute température du LLZO avec différents matériaux actifs d'électrode positive

2.1. Démarche expérimentale

Avant d'envisager l'utilisation de la technique de compression uniaxiale à chaud (CUC) sur des mélanges composites (LLZO + matériau actif) il est nécessaire de déterminer la stabilité thermique de ces mélanges. Cette étude préliminaire permettra de tester plusieurs matériaux actifs connus et de mettre en évidence le plus compatible d'entre eux avec la céramique LLZO lors de traitements thermiques. Quatre matériaux actifs d'électrode positive seront ainsi testés :

- Deux matériaux de structure spinelle : $\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{1,6}\text{O}_4$ (LMNO) et LiMn_2O_4 (LMO)
- Deux matériaux de structure lamellaire : $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA) et LiCoO_2 (LCO)

Le choix et la description de ces matériaux seront abordés par la suite.

Les mélanges contenant 70 wt% de matériau actif et 30 wt% de LLZO sont préparés par broyage à billes comme présenté dans la première partie de ce chapitre. L'objectif de cette partie est de reproduire au mieux les conditions que subiraient ces mélanges composites lors d'une densification par CUC. Pour ce faire, ceux-ci sont compactés à froid sous 10 tonnes dans le moule trapézoïdal de 13 mm de diamètre afin d'obtenir une compaction maximale (72%) où un contact intime est créé entre les grains de LLZO et de matière active. En effet, sur la pastille composite visible sur l'Image 13, les grains ne sont pas visibles, donnant l'impression d'un objet massif. Celle-ci présente également une coloration parfaitement homogène malgré le fait qu'elle contienne une poudre blanche (LLZO) et une poudre marron/noire (matière active). Le fait de disposer d'une granulométrie identique pour les deux composés a permis de les mélanger facilement.



Image 13 - Pastille composite (LLZO + matériau actif) pressée à froid

Pour éviter toutes réactions parasites liées à la présence d'humidité dans la pastille, celle-ci a été pressée dans une boîte à gants sous argon avec des poudres préalablement séchées.

Des analyses par diffraction des rayons X (DRX) sont effectuées sur celles-ci pour confirmer la présence des deux phases cristallines, la phase cubique du LLZO et celle du matériau actif. Ces pastilles vont ensuite subir différents traitements thermiques après lesquels de nouvelles caractérisations par DRX seront réalisées pour suivre l'évolution des phases en présence. Des mesures ATG/DSC préliminaires ont été réalisés pour avoir un premier aperçu de la stabilité des mélanges et ainsi avoir des traitements thermiques cohérents. Ces derniers seront effectués dans des fours tubulaires (Image 14) sous atmosphère inerte par flux d'argon. Ce choix vient du fait que les essais en CUC sont également menés sous argon.



Image 14 – Four tubulaire utilisé pour les traitements thermiques sous Argon

En revanche, les paliers en température seront de 3h dans les fours tubulaires alors que ceux des essais CUC ne dépasseront jamais 1h. La durée prolongée du palier permettra de mettre en évidence toute réaction chimique possible entre le LLZO et le matériau actif. Pour éviter toutes contaminations potentielles des pastilles par l'humidité pouvant fausser les mesures, celles-ci sont placées directement après le traitement thermique dans une boîte à gants sous argon. Toujours pour les mêmes raisons, les pastilles sont mises sous Kapton avant les caractérisations par DRX. Ce sont donc les compositions à la surface des pastilles qui ont été mesurées et qui seront présentées par la suite. Il est important à ce stade de déterminer la profondeur de pénétration des rayons X, ici à la longueur d'onde de la raie $K\alpha_1$ du cuivre ($\lambda = 0,15406 \text{ nm}$), dans la pastille composite. Prenons comme exemple un mélange contenant le matériau actif LiCoO_2 ainsi que notre LLZO. Le coefficient d'absorption linéaire est respectivement de 1079 cm^{-1} et de 1145 cm^{-1} pour le LCO et le LLZO.

La capacité d'absorption des RX de ces deux matériaux est donc très proche. Sur la plage d'angles 2θ utilisée, la profondeur de pénétration des RX sera ainsi au minimum d' $1\ \mu\text{m}$ et au maximum de $5\ \mu\text{m}$, ce qui est assez faible. Il en sera de même pour tous les autres mélanges composites. L'information sur la composition de la pastille ne sera donc que celle de l'extrême surface. Pour s'assurer de l'homogénéité de la composition dans toute l'épaisseur de la pastille (2 mm environ), certaines d'entre elles ont été broyées. Les diffractogrammes des poudres obtenues sont bien identiques à ceux des surfaces des pastilles. Il est également à noter que la visualisation des diffractogrammes présentés par la suite s'arrêtera à $2\theta=46^\circ$ pour plus de lisibilité. En revanche, l'indexation des pics et l'identification de phases ont été menées à l'aide des diffractogrammes plus complets allant jusqu'à $2\theta=70^\circ$.

2.2. Stabilité en température du mélange LLZO/LMNO

Le matériau LNMO testé, de formule chimique $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$, appartient à la famille des matériaux de cathode de structure spinelle à haut potentiel ($>4,7$ V vs Li/Li^+). Ce fonctionnement à haut potentiel leur confère de bonnes densités d'énergie 650 Wh/kg_(de matière active) [2]. De plus, le LNMO ne contenant pas de cobalt, il s'affranchit de l'élément chimique devenu le plus critique dans le coût de fabrication des matériaux de cathode. Cependant, il n'est pas encore utilisé dans les batteries Li-ion commerciales à cause de l'électrolyte liquide utilisé, instable électrochimiquement jusqu'à $4,9$ V. Dans une configuration tout-solide avec le LLZO en tant qu'électrolyte, le LNMO semble ainsi être envisageable en tant que matériau actif d'électrode positive. Il reste à déterminer si le mélange de ces deux composés est stable chimiquement lors de processus de densification à haute températures.

Pour répondre à cette question, le protocole décrit précédemment a été appliqué sur une pastille contenant un mélange LLZO/LNMO 30/70. L'évolution des phases en présence (suivi par DRX) après un traitement à 700°C est illustrée sur la Figure 70.

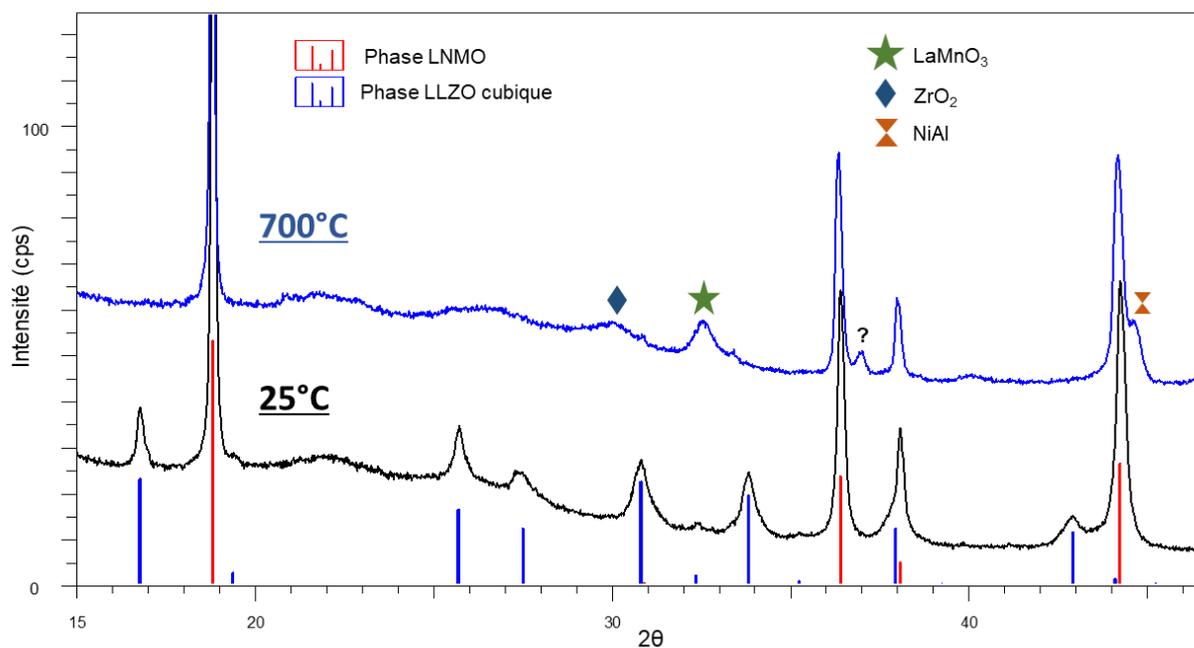


Figure 70 – Diffractogrammes X d'une pastille de LLZO/LNMO avant et après un passage à 700°C

Avant le traitement thermique, la pastille composite contient comme prévu, la phase cubique du grenat LLZO ainsi que la phase cubique du spinelle LNMO. En revanche, après un traitement thermique de 3h à 700°C, la phase du LLZO a disparu traduisant une décomposition complète de ce dernier. De nouveaux pics et épaulement apparaissent mais l'identification des phases devient délicate. Certains semblent correspondre à une phase de LaMnO_3 , d'autres à une phase de ZrO_2 , avec également la présence d'un alliage métallique NiAl ($2\theta=45^\circ$). La phase spinelle est, quant à elle, toujours présente mais ses pics présentent un léger décalage vers des angles 2θ plus bas, traduisant une augmentation du paramètre de la maille cubique (Fd-3m) passant de 8,180 Å à 8,194 Å ($\pm 0,002$ Å). Cette augmentation va dans le sens d'une composition appauvrie en nickel puisque la phase LMO (LiMn_2O_4) a un paramètre de maille de 8,22 Å. Le nickel extrait a ainsi pu former l'alliage avec l'aluminium, celui-ci provenant de la composition initiale du LLZO (dopant).

En conclusion, ces deux composés réagissent fortement entre eux dès 700°C amenant à une décomposition totale de l'électrolyte solide LLZO. Ce mélange ne pourra donc pas être compatible avec un processus de densification à haute température.

2.3. Stabilité en température du mélange LLZO/LMO

Un second matériau de la famille des spinelles a été testé, le plus conventionnel LMO de formule chimique LiMn_2O_4 . Il est intéressant de voir si cette phase qui ne contient pas de nickel a une meilleure compatibilité avec le LLZO à haute température. La même expérience que pour le LNMO a donc été réalisée. Les résultats DRX sont présentés sur la Figure 71.

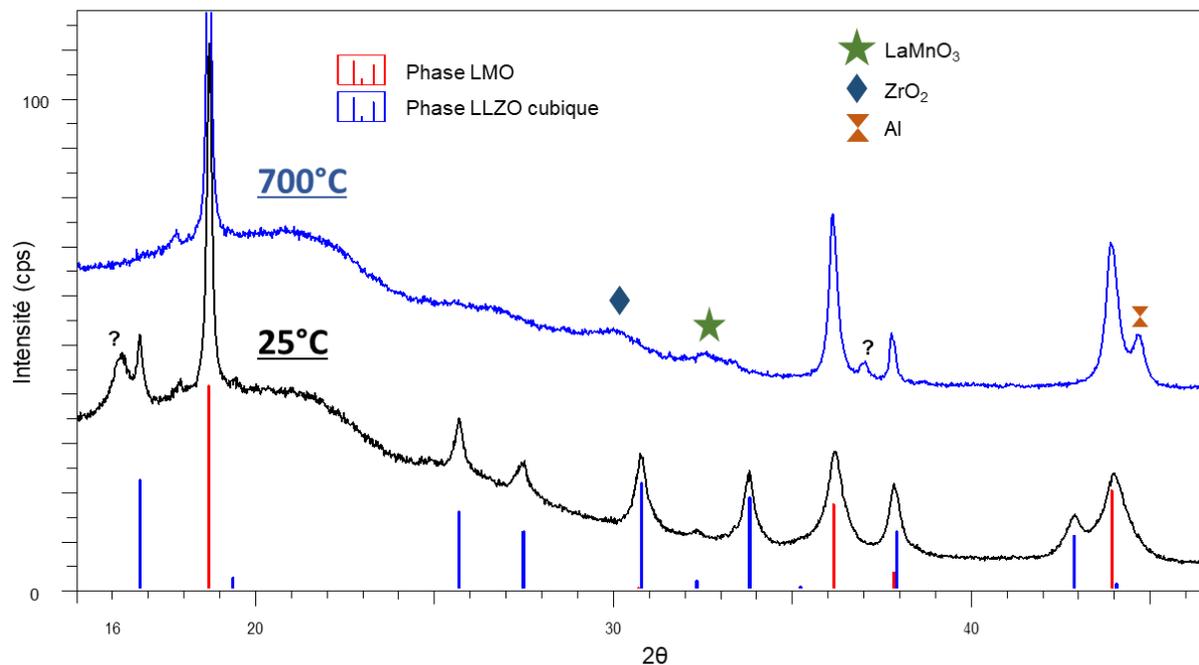


Figure 71 – Diffractogrammes X d'une pastille de LLZO/LMO avant et après un passage à 700°C

Le constat est ici très similaire à celui du mélange LLZO/LNMO, après le traitement à 700°C, les pics de la phase du LLZO ne sont plus présents ce qui permet de conclure à une décomposition totale. Les nouveaux pics sont encore une fois peu intenses et larges, pouvant traduire d'un caractère nanométrique ou amorphe des nouvelles phases. Cette fois, le pic vers $2\theta=45^\circ$ semble correspondre à de l'aluminium métallique dans le groupe d'espace Pm-3m, moins commun que celui du groupe Fm-3m, généralement observé. Quant à la phase du LMO, ses pics, toujours présents, n'ont pas évolué de façon significative après le traitement à 700°C, sa stœchiométrie semble donc inchangée.

Visiblement le nickel présent dans le LNMO n'est pas la seule raison de la forte réactivité avec le LLZO puisque celle-ci est également visible avec le spinelle LMO sans nickel, la présence du manganèse semble en être la cause. De façon similaire aux résultats avec le LNMO, une partie du manganèse semble former une phase annexe avec le lanthane, le pic correspondant n'est cependant pas très intense ici. Le manganèse pourrait également provoquer la réduction du dopant aluminium, formant dans le cas du LNMO, un alliage avec le nickel.

D'après ces résultats, il semblerait donc que les matériaux actifs de structure spinelle (contenant du manganèse) ne puissent pas être utilisés dans l'élaboration à haute température d'une électrode composite contenant le LLZO en tant qu'électrolyte solide.

2.4. Stabilité en température du mélange LLZO/NCA

Après les spinelles, une autre famille de matériaux d'insertion pour cathode bien connu a été testé, les oxydes lamellaires avec dans un premier temps le NCA de formule chimique $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$. Ce matériau commercial a l'avantage de contenir peu de cobalt et donc d'avoir un coût réduit. L'aluminium est ici un dopant permettant d'améliorer la stabilité thermique et les performances électrochimiques du matériau [3].

Plusieurs pastilles ont été réalisées avec un mélange LLZO/NCA, chacune d'entre elles a subi un traitement thermique différent. Les diffractogrammes X obtenus après ces traitements sont présentés sur la Figure 72.

Après les traitements thermiques à 600°C et 700°C, le LLZO est toujours présent mais sa forme allotropique a évolué en passant de la structure cubique à la structure tétragonale. Pour rappel, la phase tétragonale (t-LLZO) du grenat a une conductivité ionique inférieure de deux ordres de grandeur à son homologue cubique. Cette évolution se traduit sur les diffractogrammes par un écrasement, voire un dédoublement des pics de la phase cubique. Les pics de la phase rhomboédrique du NCA n'évoluent pas de manière significative après le traitement à 600°C. En revanche après celui à 700°C, nous observons un léger décalage des pics vers les bas angles faisant passer le volume de la maille de 100,6 Å³ à 101,2 Å³ après 700°C (± 0.1 Å³). La stœchiométrie du composé NCA semble donc évoluer à ces températures traduisant une certaine réactivité/instabilité. Aucune autre nouvelle phase n'est cependant visible à ces températures.

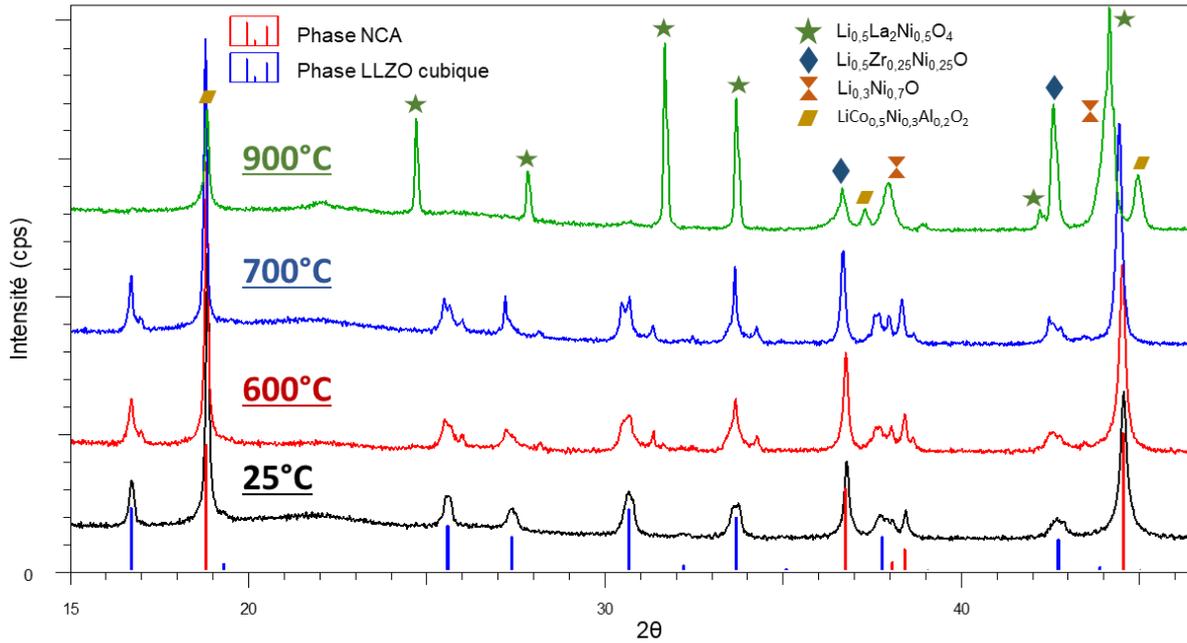


Figure 72 - Diffractogrammes de pastilles de LLZO/NCA ayant subis différents traitements thermiques

En revanche, après le traitement à 900°C, le mélange composite a fortement réagi avec la disparition de toutes les phases du LLZO (cubique et tétragonale). De plus, les pics de la phase rhomboédrique du NCA ont fortement diminué en intensité et ont subi des décalages conséquents, cette fois-ci vers les grands angles. Le volume de la maille passe ainsi de 101,2 Å³ (700°C) à 98,1 Å³ (900°C). A l'aide de l'outil d'identification de phase du logiciel EVA et de la base de données PDF-4+, la composition probable de ce qu'il reste de la phase NCA est LiCo_{0,5}Ni_{0,3}Al_{0,2}O₂, bien plus riche en aluminium que le composé initial. Cette composition où le ratio Al/(Co+Ni) est 5 fois supérieur à celui du NCA initial va bien dans le sens d'une diminution du volume de la maille puisque le rayon ionique d'Al³⁺ (0,54 Å) est plus faible que celui de Co³⁺ (0,61 Å) et Ni³⁺ (0,60 Å). Cet aluminium supplémentaire pourrait venir du LLZO décomposé. Quant à la perte de nickel, celui-ci a formé plusieurs phases annexes avec le lanthane et le zirconium venant du LLZO.

En conclusion, le mélange LLZO/NCA est plus stable que ceux avec les matériaux LNMO et LMO puisque la phase du LLZO, bien qu'altérée, est toujours présente après le traitement à 700°C. Mais au-dessus de cette température, la réactivité du mélange est exacerbée principalement par la présence de nickel. Ce constat peut s'extrapoler à la famille des NMC (LiNiMnCoO_2), autres matériaux actifs de structure lamellaire. La présence couplée du nickel et du manganèse dans celui-ci le rendra également incompatible avec LLZO à haute température.

2.5. Stabilité en température du mélange LLZO/LCO

Le dernier matériau actif à être testé dans cette étude, le LCO (LiCoO_2), est également un lamellaire de la même famille que le NCA et la NMC. Ce matériau, très utilisé dans les dispositifs portables (téléphone, batterie externe, etc.), a le désavantage d'être coûteux à cause de sa teneur élevée en cobalt. Mais la présence de cet unique métal de transition pourrait le rendre moins réactif vis-à-vis du LLZO. Les diffractogrammes des mélanges LLZO/LCO à différentes températures sont présentés sur la Figure 73.

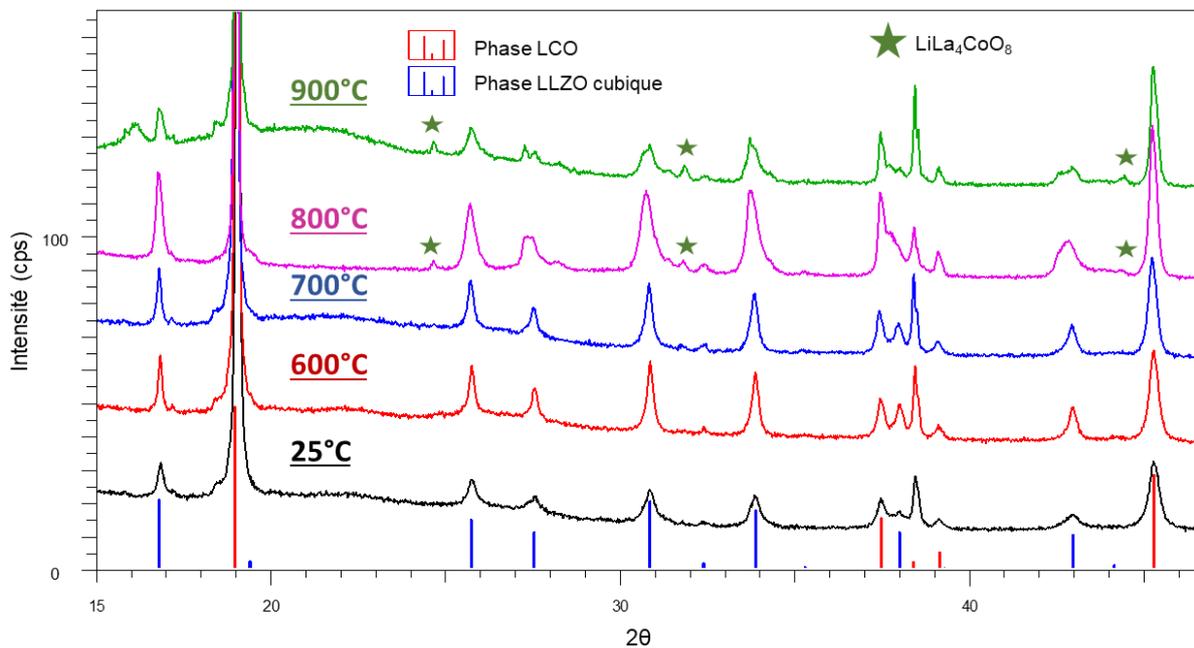


Figure 73 - Diffractogrammes de pastilles de LLZO/LCO ayant subis différents traitements thermiques

Ce mélange présente une très bonne stabilité jusqu'à 700°C avec aucune évolution des phases en présence. A 800°C, la phase tétragonale du LLZO commence à apparaître (environ 5wt%) ainsi qu'une impureté qui semblerait correspondre à une phase de $\text{LiLa}_4\text{CoO}_8$. A 900°C, cette tendance s'accroît mais le LLZO est toujours présent, ce qui est une première. Ce mélange est bien plus stable à haute température que celui contenant le NCA, confortant l'idée de la forte réactivité induite par le nickel. Le LCO semble ainsi être le choix le plus judicieux pour tester l'élaboration d'une cathode composite dense par CUC.

Il serait intéressant maintenant de disposer d'une information complémentaire sur les températures auxquelles la réactivité du mélange commence à se manifester ainsi que sur la cinétique de ce phénomène. Pour cela, une étude complémentaire a été réalisée où la diffraction des rayons X (*in situ*) a été menée pendant la montée en température progressive d'une pastille contenant le mélange LLZO/LCO.

2.6. DRX en température (*in situ*) du mélange LLZO/LCO

Une nouvelle pastille du mélange LLZO/LCO (30/70) a été placée dans un dispositif de mesure DRX en température. Celle-ci est placée dans un dôme en graphite sur un support chauffant. L'atmosphère de la chambre pouvant également être contrôlée, nous avons donc pu conserver l'atmosphère inerte en argon. Le détecteur du diffractomètre associé à ce montage est de type ponctuel et non linéaire (1D) comme celui utilisé pour les mesures à température ambiante. L'acquisition des photons X diffractés ne se fera donc que sur un angle très faible, diminuant l'intensité du signal. De plus, le faisceau perdra également en intensité à cause du passage à travers le dôme. Pour ces raisons, les mesures seront focalisées uniquement sur deux régions pour maximiser le signal :

- Région 1 à $2\theta=16-20^\circ$, comprenant le pic le plus intense du LCO et le 2^{ème} plus intense du LLZO.
- Région 2 à $2\theta=30-35^\circ$, comprenant 2 pics de l'impureté LiLaCoO_8 qui se formera ainsi que plusieurs pics du LLZO dont la transition de la phase cubique à tétragonale bien visible.

L'échantillon restera 30 min à différents paliers de températures compris entre 600°C et 900°C . Trois scans sur les deux régions seront réalisés pour observer la cinétique de réaction du mélange.

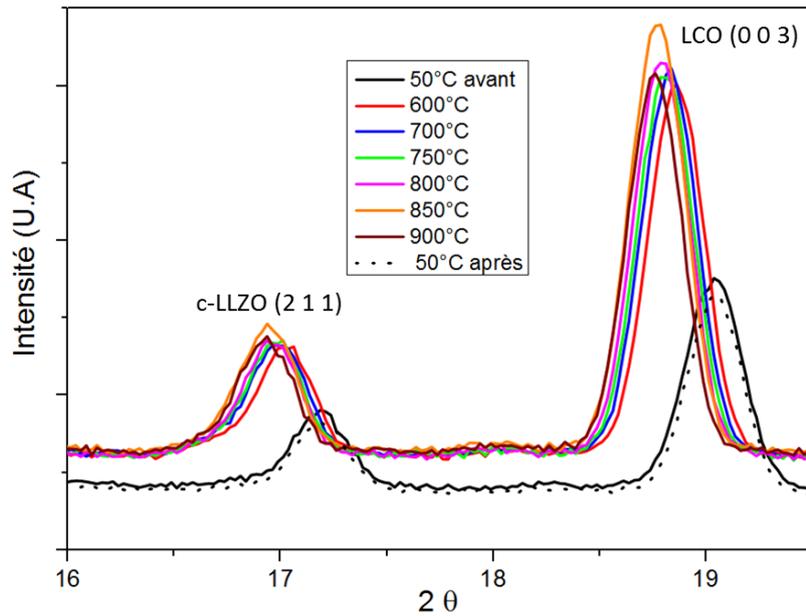


Figure 74 - DRX en température d'une pastille LLZO/LCO, région $2\theta=16-20^\circ$

L'évolution des deux pics de la région 1 (Figure 74) montre un déplacement progressif de ceux-ci vers les bas angles allant de pair avec la montée en température. Cette observation vient du phénomène d'expansion/dilatation thermique du matériau se traduisant par une augmentation du volume des mailles cristallines, que ce soit celle du LLZO ou du LCO. Ce phénomène est complètement réversible avec le retour des deux pics à leurs positions initiales après les différents paliers en température (pointillé). Il est à noter que le décalage induit par la dilatation du porte échantillon est quant à lui compensé par un ajustement constant du Z du plan de référence. Seule la réponse du matériau est visible. A part ce décalage, aucun changement n'est observé sur les deux pics, les phases du LLZO et du LCO sont donc toujours présentes après ces différents paliers en température. Cela est en accord avec les mesures *ex situ* précédentes.

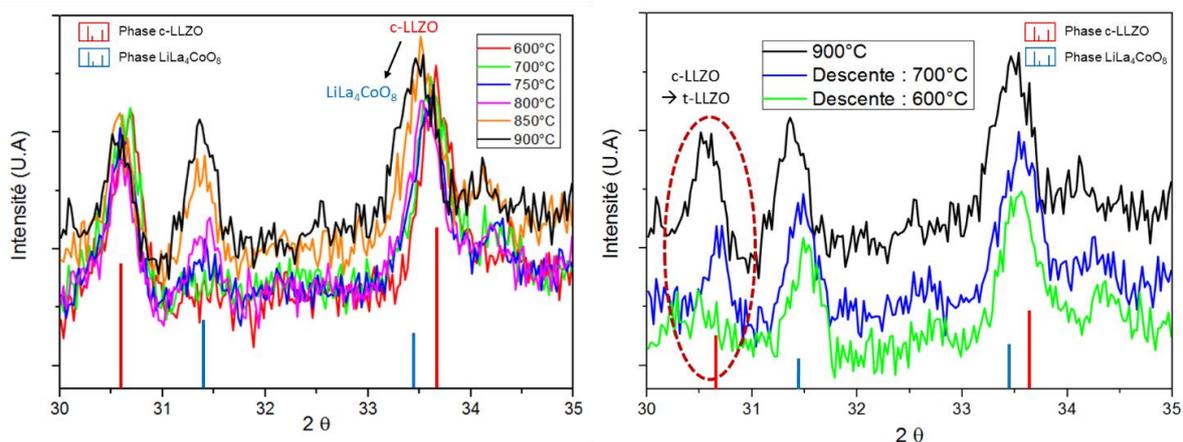


Figure 75 - DRX en température d'une pastille LLZO/LCO, région $2\theta=30-35^\circ$, températures croissantes à gauche, températures décroissantes à droite

Concernant la seconde région, les pics y sont moins intenses et donc assez bruités mais des évolutions sont malgré tout observables. Sur la Figure 75 à gauche sont présentés les diffractogrammes aux différents paliers lors de la montée en température. Entre deux pics de la phase cubique du LLZO apparaissent progressivement un nouveau pic à $31,5^\circ$, celui de la phase de l'impureté $\text{LiLa}_4\text{CoO}_8$ identifiée lors des mesures *ex situ*. Le pic commence à se manifester très légèrement au cours du palier à 750°C mais celui-ci devient réellement conséquent pendant le palier à 850°C . La croissance de ce pic s'accompagne de l'apparition d'un épaulement à gauche du second pic du LLZO à $33,5^\circ$. Cet épaulement correspond à un second pic de la phase $\text{LiLa}_4\text{CoO}_8$ qui lui aussi se manifeste clairement à partir de 850°C . Il est également à noter que seuls les scans après 20 minutes de palier à chaque température sont représentés car ils sont identiques à ceux en début de palier et après 15 minutes. Cette observation s'applique également au pic de l'impureté qui, dès le passage à 850°C , croit brutalement et n'évolue plus au cours des 30 minutes du palier. Son intensité n'augmente de nouveau que lors du passage à 900°C . Cela implique bien l'idée de température critique, entrevue avec les tests *ex situ*, à laquelle la réactivité du mélange est exacerbée avec une cinétique rapide.

L'impact de la décroissance de la température après le palier à 900°C a également été appréhendé (Figure 75 à droite) via l'effondrement du pic de la phase du LLZO observé entre 700°C et 600°C. Cette forte perte en intensité traduit le passage de la phase cubique (singulet) vers la phase tétragonale du LLZO (triplet peu intense). Il a été mentionné dans le premier chapitre que cette transition de phase s'opère dans le grenat LLZO au cours de la descente en température autour de 650°C si la phase cubique n'a pas pu être stabilisée. Cette température correspond bien à notre observation. Dans notre cas, la phase $\text{LiLa}_4\text{CoO}_8$ créée à haute température a induit une perte de lanthane et de lithium de la phase du LLZO modifiant la stœchiométrie de cette dernière. Visiblement, cette évolution est préjudiciable au maintien de la phase cubique. La phase tétragonale avait également été observée lors des mesures *ex situ* après un passage à 800°C et plus.

Ces analyses de DRX *in situ* nous indiquent bien que la réactivité du mélange devient réellement significative après 800°C. En deçà, les deux phases en présence ne réagissent quasiment pas entre elles, la phase annexe n'est qu'une très légère impureté. En revanche au-delà de 800°C, l'augmentation significative de la proportion de celle-ci indique que les conditions sont favorables à l'interdiffusion des espèces allant de paire avec la déstabilisation de la phase cubique du LLZO.

Maintenant que les températures critiques de ce mélange composite sont connues, il reste à définir si le protocole de mise en forme par CUC peut être adapté à ces contraintes.

3. Adaptation de la densification par CUC à la cathode composite

3.1. Impact de la pression sur la densification du LLZO par CUC

Dans le deuxième chapitre, les conditions de densification de la céramique LLZO par CUC étaient les suivantes : 1000°C pendant 1h à 40 MPa sous argon. Ces conditions, plus douces par rapport au frittage naturel, ont permis d'obtenir une céramique très dense et conductrice (97%, 0,47 mS/cm). Cependant, au vu des résultats de stabilité thermique du mélange LLZO/LCO, ces conditions ne sont pas compatibles avec la densification d'une cathode composite. Il est donc nécessaire de diminuer la température du palier mais il faut également maintenir le phénomène de densification/frittage de la céramique LLZO. Aussi, un compromis est nécessaire. La pression appliquée durant le processus (pendant la rampe et le palier en température) est un paramètre qu'il est possible d'ajuster pour compenser la diminution de la température en gardant un même taux de densification. Ainsi de nouveaux tests de densification de la céramique LLZO ont été effectués avec une nouvelle pression appliquée de 126 MPa au lieu de 40 MPa et une température de palier de 700°C au lieu de 1000°C. La rampe en montée est restée fixée à 50°C/min. La nouvelle pastille obtenue sera ainsi appelée CUC_700C_PE_RL, avec HP pour **P**ression **E**levée et RL pour **R**ampe **L**ente.

Un profil des phases en présence dans l'épaisseur de la pastille a été obtenu en enchainant successivement une analyse par DRX de sa surface et une abrasion de celle-ci sur plusieurs dizaines voire centaines de microns. Pour rappel, la profondeur de pénétration des rayons X ne dépasse pas ici 5 µm. Les diffractogrammes X obtenus ainsi à différentes épaisseurs sont présentés Figure 76.

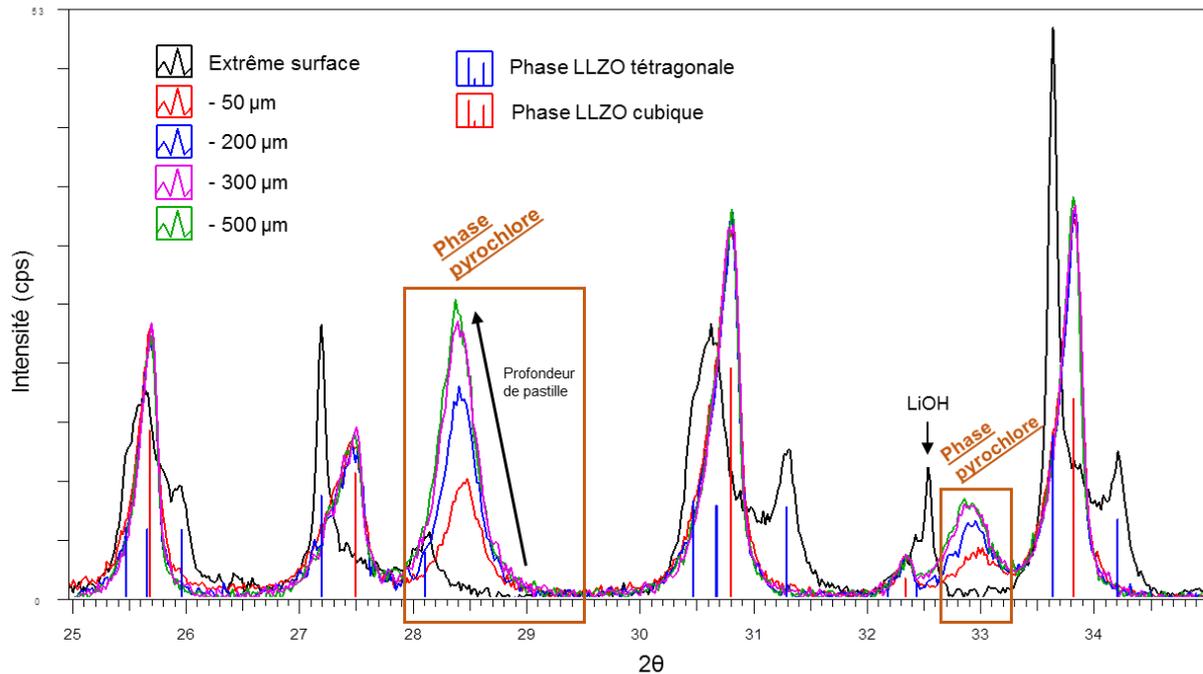


Figure 76 – Diffractogrammes X (normalisés) de la pastille de CUC_700C_PE_RL à différentes profondeurs

Le profil obtenu est bien différent de celui des premières pastilles réalisées en CUC (chapitre 2 Figure 49). L'extrême surface, en contact avec la matrice en graphite, de la pastille CUC_700C_PE_RL contient principalement la phase tétragonale du grenat (t-LLZO) avec également une légère source de lithium sous forme de LiOH. Cependant, on n'observe pas de traces de la phase pyrochlore ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) qui étaient pourtant présentes à la surface des premières pastilles. En revanche, cette phase pyrochlore apparaît (pics à 28.4° et à 32.9°) dès la première abrasion de $50 \mu\text{m}$ et ne cesse de croître en allant dans l'épaisseur de la pastille. La croissance de celle-ci semble se stabiliser entre 300 et 500 microns de profondeur ce qui représente le cœur de la pastille initiale, épaisse de 1,5 mm. Les mesures ont également été faites en partant de la seconde face de la pastille et le constat est le même, le phénomène est symétrique. Au cœur de la pastille, la concentration de la phase pyrochlore est estimée à environ 30 wt%. Cette teneur en phase non conductrice est bien trop importante pour être considérée comme une impureté et être négligée. Il est également à noter que la source de lithium LiOH ainsi que la phase t-LLZO disparaissent complètement dès la première abrasion au profit de la phase c-LLZO, initialement présente dans la poudre.

Cette évolution des phases en fonction de la profondeur est assez atypique, en particulier ce gradient de concentration de la phase pyrochlore traduit un fort impact de la pression exercée durant le protocole de CUC. Il est à noter que la reproductibilité de ces résultats est vérifiée. Ce gradient a également été observé pour d'autres températures de palier, un bilan sera fait par la suite. Pour mieux comprendre ces résultats, l'impact d'un second paramètre a été testé, la vitesse de la rampe en montée.

3.2. Impact de la rampe sur la densification du LLZO par CUC

Une nouvelle pastille a été obtenue par CUC dans des conditions similaires à la précédente à l'exception de la rampe en montée, cinq fois plus rapide, passant de 50°C/min à 250°C/min. Le système de chauffage par induction de la matrice en graphite permet d'avoir accès à ces rampes très rapides sans aucun problème. La pastille obtenue sera ainsi nommée CUC_700C_PE_RR (RR pour **R**ampe **R**apide). Comme pour la pastille précédente, le même protocole de mesures DRX de la surface a été appliqué (Figure 77).

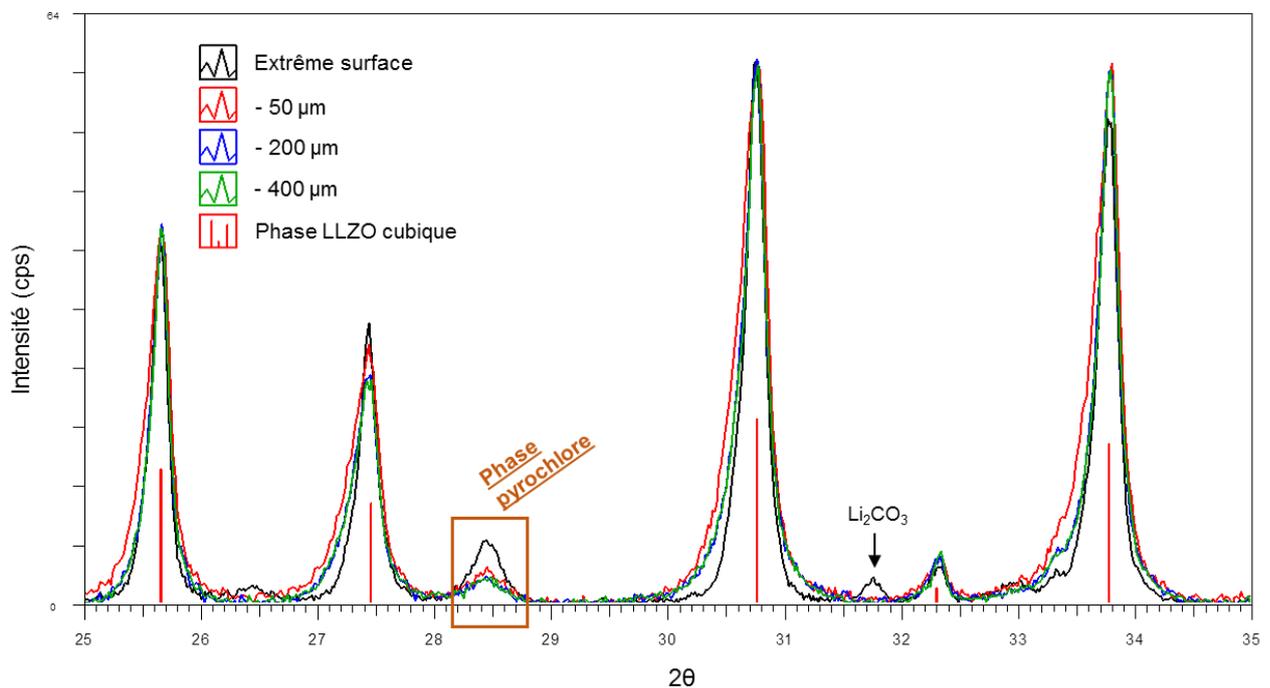


Figure 77 - Diffractogrammes X (normalisés) de la pastille de LLZO CUC_700C_PE_RR à différentes profondeurs

Cette configuration avec une rampe rapide présente un profil de concentration de la phase pyrochlore à l'opposé de celui avec une rampe lente. En effet, c'est en extrême surface que celle-ci est la plus présente. Sa proportion diminue dès la première abrasion et se stabilise à une teneur d'environ 1-2 wt% sur toute l'épaisseur de la pastille. De plus, cette fois il n'y a pas la présence de la phase t-LLZO en extrême surface, seule la phase c-LLZO est présente sur toute l'épaisseur.

Ce résultat plutôt satisfaisant et similaire aux essais initiaux (faible pression et rampe lente) ne permet cependant pas de conclure sur les raisons de la présence de la phase pyrochlore dans le cœur de la pastille dans certain cas et pas dans d'autres. Pour comprendre les mécanismes en jeux il est nécessaire d'avoir une vision plus globale sur les profils de concentration des phases dans différentes conditions.

3.3. Bilan des distributions de phases dans la pastille de LLZO en fonction des conditions du protocole de CUC

Pour compléter les résultats précédents, plusieurs nouveaux essais de densification ont été réalisés par CUC en faisant varier les paramètres qui semblent être les plus impactant sur la distribution de phases : la vitesse de la rampe de chauffe, la pression appliquée et la température de palier. Les durées des paliers en température ont été fixées à une heure. Pour chaque pastille obtenue, le même protocole que précédemment a été appliqué, comprenant des mesures DRX de leur surface à différentes profondeurs par le biais d'abrasions successives. Grâce aux diffractogrammes X obtenus nous avons pu suivre l'évolution de la proportion des phases en présence en fonction de la profondeur dans la pastille et ainsi reconstruire des profils de distribution de phases pour chaque pastille. Ces distributions dans l'épaisseur ont été représentées sous forme de schémas où les tendances ont été volontairement exagérées pour bien pouvoir distinguer les évolutions et les différences. Cinq profils ont ainsi pu être observés, ils sont représentés en Figure 78.

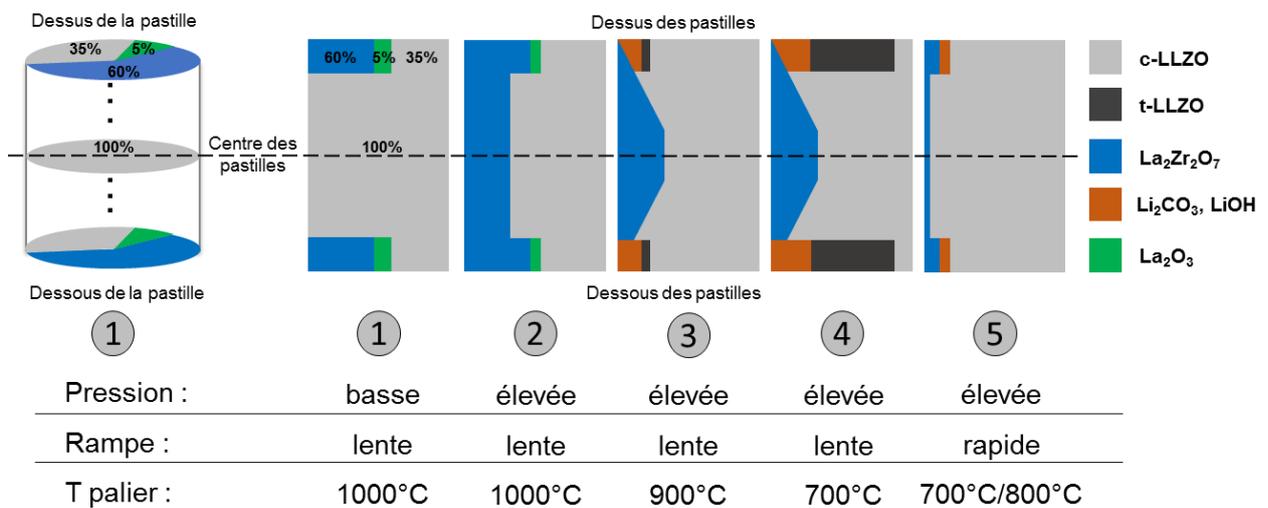


Figure 78 – Schémas des 5 profils de distribution des phases observées par DRX dans des pastilles de LLZO ayant été densifiées par CUC

Chaque profil correspond à l'état d'une ou plusieurs pastilles de LLZO après densification par CUC à des conditions données.

➤ **Profil 1** :

Cette distribution des phases a été observée dans la première pastille obtenue, nommée CUC1 et décrite dans les chapitres 2 et 3. Les paramètres de l'essai étaient les suivants : rampe lente (50°C/min), pression faible (40MPa) et palier haut (1000°C). Nous y avons observé la présence de la phase pyrochlore en surface et une impureté de La₂O₃ qui disparaissent complètement après 200-300 µm de profondeur. Cette observation a été interprétée par une perte du lithium de la phase LLZO en contact avec la matrice en graphite à haute température suivant la réaction :



Cette source de lithium accumulée en surface n'est pas observée en DRX car à 1000°C, celle-ci a dû s'évaporer ou diffuser dans le graphite.

➤ **Profil 2** :

Cette distribution a été obtenue dans des conditions identiques à celles du profil 1 à l'exception d'une pression forte (126 MPa). Nous constatons que dans ce cas, la phase pyrochlore, toujours présente en surface, se maintient dans toute l'épaisseur de la pastille à hauteur de 30 wt%.

➤ **Profil 3** :

Cette distribution a été obtenue dans des conditions identiques à celles du profil 2 à l'exception de la température de palier, passant de 1000°C à 900°C. Ici, en extrême surface, des impuretés de Li₂CO₃ et de t-LLZO sont présentes mais on n'observe quasiment pas de phase pyrochlore. Cette dernière apparaît progressivement dans le sens de l'épaisseur et atteint un maximum au cœur de la pastille créant ce gradient de concentration atypique.

➤ **Profil 4** :

Cette distribution est celle obtenue à l'aide des diffractogrammes de la Figure 76 provenant de la pastille CUC_7_126_50. Les résultats associés à ce profil sont donc dans la continuité du profil 3, avec la une température de palier plus faible (700°C) mais toujours avec une pression forte (126 MPa) et une rampe lente (50°C/min). Nous avons constaté qu'en extrême surface, la phase t-LLZO était ici présente en majorité. Concernant la phase pyrochlore, nous retrouvons de nouveau ce gradient de concentration où la teneur maximale se situe au cœur de la pastille.

➤ **Profil 5** :

Cette distribution correspond aux données provenant des diffractogrammes X de la Figure 77 obtenus avec la pastille CUC_7_126_250 sur laquelle une rampe rapide a été appliquée (250°C/min). Dans ces conditions, la propagation de la phase pyrochlore a été inhibée. On retrouve, comme dans le profil 1, la présence de la phase pyrochlore en extrême surface, puis en très faible proportion (autour de 1-2 wt%) dans la profondeur de la pastille.

Ce profil est également observé dans deux autres cas, avec un palier à 800°C au lieu de 700°C et avec une configuration rampe lente (50°C/min), pression faible (40MPa) à 700°C.

Tableau 13 – Résumé des conditions expérimentales donnant les 5 profils de distribution des phases

Profils	Schémas	Rampe de chauffe (°C/min)	Pression (MPa)	Température du palier (°C)
1		50	40	1000
2		50	126	1000
3		50	126	900
4		50	126	700
5		250 50	126 40	700/800 700

Au vu de ces résultats, résumés dans le Tableau 13, il semblerait que la phase pyrochlore ne soit présente dans le cœur de la pastille de LLZO qu'uniquement si le protocole de CUC applique une pression élevée ET une rampe lente. Si une rampe rapide est utilisée, malgré une forte pression, la phase pyrochlore ne se propage pas. De plus, un gradient de concentration de celle-ci est observé uniquement si la température de palier est inférieure à 1000°C.

Avec toutes ces informations, il serait intéressant de voir si un mécanisme réactionnel peut expliquer de telles différences dans les profils de concentration de phases.

3.4. Mécanisme de formation de la phase pyrochlore

Pour essayer de comprendre les phénomènes mis en jeu durant le processus de CUC, le profil 3 (rampe lente, une pression élevée et palier haut) a été pris pour modèle. L'évolution de la concentration de lithium en fonction de la profondeur de la pastille formée a été théorisée par le biais de plusieurs étapes et réactions.

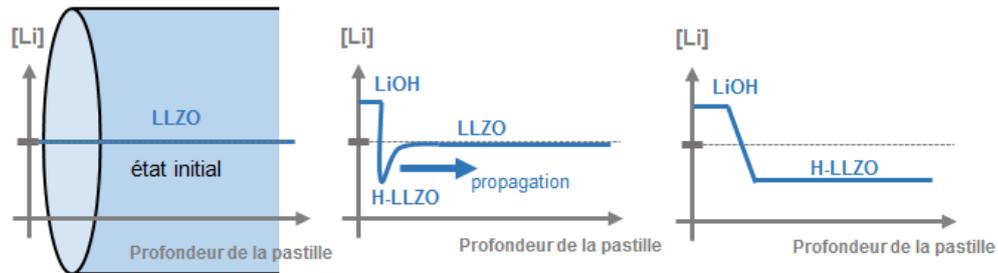


Figure 79 – Evolution de la concentration de lithium en fonction de la profondeur de la pastille de LLZO formée selon les conditions du profil 3 (état initial à gauche, étape 1 au milieu/droite)

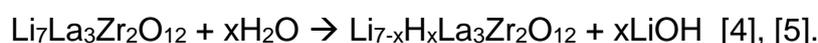
Etat initial (25°C):

Avant le début de la montée en température et pression, la concentration de lithium est homogène dans toute la pastille, celui-ci venant de l'unique phase lithiée en présence, le LLZO (Figure 79, gauche). Mais comme nous avons pu le voir dans les chapitres précédents, l'extrême surface des grains de LLZO a cependant subi la décomposition formant une couche de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$. Cette pollution est, à ce stade, homogène dans toute la pastille.

Etape 1 (25°C → 450°C) :

Au début du protocole de montée en température, durant lequel la pression est déjà appliquée, plusieurs phénomènes peuvent se produire. Comme nous avons pu le voir à la fin du deuxième chapitre, les composés $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$ à la surface des grains peuvent agir comme agents mouillants et en raison des fortes pressions appliquées, remonter à la surface de la pastille qui est en train de se former.

De plus, la réactivité à l'interface graphite/LLZO peut également s'amorcer à ces températures. En effet, le LLZO réagit avec l'humidité résiduelle adsorbée par la pastille de graphite formant un LLZO protoné $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (H-LLZO) suivant la réaction :



Ces phénomènes auront pour conséquence d'augmenter la quantité de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{LiOH}$ à l'extrême surface suivi d'un LLZO protoné contenant moins de lithium qu'à l'état initial. Ainsi, un gradient en concentration de lithium apparaît (Figure 79, milieu). Celui-ci attire les Li^+ du cœur de la pastille, transportant les H^+ dans le sens opposé (Figure 79, droite).

Etape 2 (450°C) :

Aux environs de 450°C, d'après Larraz *et al.* [6], un LLZO protoné peut se décomposer pour former la phase pyrochlore suivant la réaction :

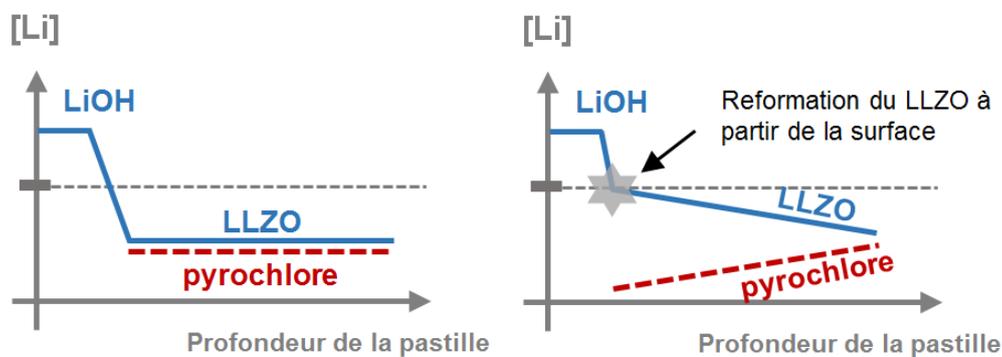
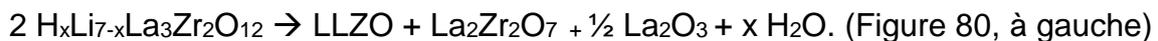


Figure 80 - Evolution de la concentration de lithium en fonction de la profondeur de la pastille de LLZO formée selon les conditions du profil 4 (étape 2 à gauche, étape 3 à droite)

Cette réaction est assistée par la forte pression appliquée.

Etape 3 (palier en température) :

A plus hautes températures, principalement pendant le palier, le LiOH accumulé en surface réagit avec la phase pyrochlore produisant de nouveau le LLZO. Cette réactivité a déjà été reportée dans la littérature [7], [8] et suit la réaction suivante :



Mais cette reconstruction du LLZO en partant de la surface peut difficilement être complète puisque la source de lithium à la surface sera également consommée par évaporation ou diffusion dans le graphite.

Nous obtiendrons ainsi, en fin de protocole, une distribution où la phase pyrochlore proche de la surface a été consommée pour reformer le LLZO alors que celle du cœur demeure.

Cette distribution finale est en accord avec celle du profil 3 (Figure 78) où ce gradient de la phase pyrochlore a bien été observé en DRX.

La présence d'une importante quantité de phase t-LLZO à la surface sur le profil 4 est due à la faible température de palier (700°C, au lieu de 900°C). Cette basse température a permis de ne pas perdre le lithium accumulé à la surface. Ce lithium étant en excès lors de la reconstruction du LLZO, la formation de la phase tétragonale est favorisée car elle contient plus de lithium que la phase cubique. La basse température empêche cependant la diffusion du lithium et la reformation du LLZO dans le cœur de la pastille : le gradient de pyrochlore est donc toujours présent.

Concernant le profil 2, où la phase pyrochlore est présente de façon homogène dans toute l'épaisseur, la haute température de palier (1000°C) a visiblement empêché l'étape 3 de se produire. En effet, le lithium accumulé à la surface a pu rapidement réagir avec le graphite laissant la phase pyrochlore figée dans la pastille comme à la fin de l'étape 2.

Les conditions permettant d'obtenir le profil 5 sans pyrochlore dans le cœur de la pastille, sont soit une rampe rapide, soit une pression faible et cela peut maintenant s'expliquer avec le mécanisme proposé. En effet, si la vitesse de rampe est cinq fois supérieure, les étapes 1 et 2 se déroulant en dessous de 500°C n'auront pas le temps de se produire. La protonation du LLZO sera limitée ainsi que sa décomposition en pyrochlore vers 450°C. Dans l'autre cas, si la pression est faible, le contact entre les grains sera faible, la diffusion des ions Li^+ dans la pastille sera donc lente et l'étape 1 ne pourra pas se propager dans le cœur. Ainsi il n'y aura pas de formation de la phase pyrochlore dans le cœur.

Des mesures précises de l'avancement du piston lors des protocoles de CUC ont permis de confirmer ce mécanisme de formation de la phase pyrochlore. Celui-ci est représenté sur la Figure 81 pour trois protocoles de CUC différents.

Ces avancements de pistons retranscrivent la diminution de l'épaisseur de la pastille et donc de son état de densification au cours de l'essai. Nous constatons ainsi que dans le cas d'une rampe lente et pression élevée, une densification rapide a lieu pendant la rampe, entre 450°C et 500°C représentant à elle seule environ 30% de l'avancement total du piston. Cette plage de température correspond parfaitement à celle de l'étape 2 du mécanisme présenté plus haut où la phase pyrochlore se forme dans toute l'épaisseur de la pastille. Celle-ci étant intrinsèquement plus dense de 18% que le LLZO ($d_{LLZO} = 5,11$; $d_{La2Zr2O7} = 6,03$), sa formation corrèle donc bien un saut dans l'avancement du piston. En revanche, ce saut n'est quasiment pas présent lorsque la rampe est rapide (courbe rouge) ou lorsque la pression est basse (courbe verte), confirmant de nouveau les hypothèses précédentes.

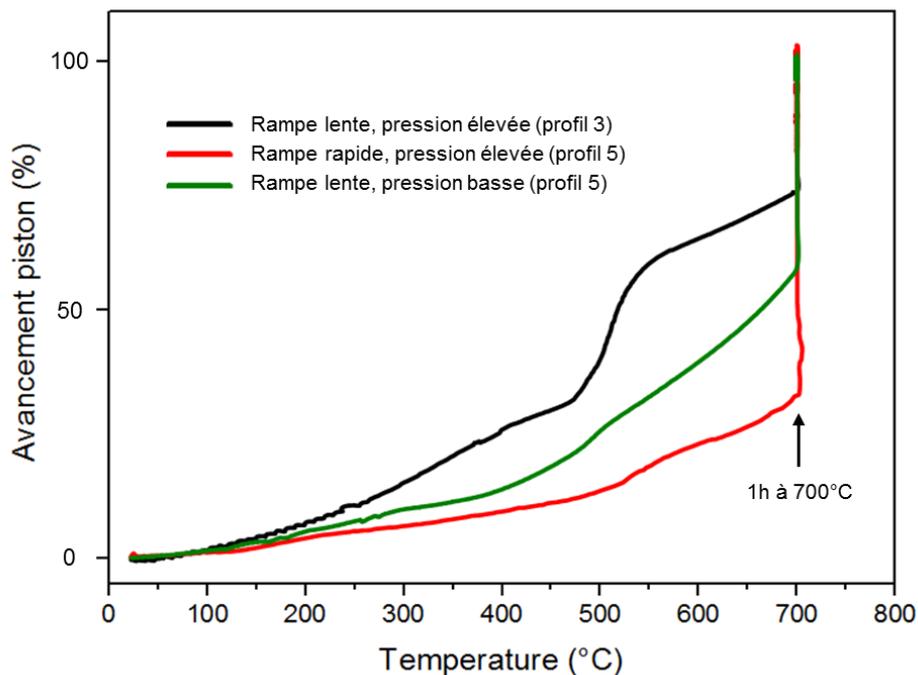


Figure 81 – Pourcentage d'avancement du piston en fonction de la température au cours de 3 protocoles de densification par CUC

Pour résumer, afin de densifier la céramique LLZO à plus basse température, l'augmentation de la pression appliquée est envisageable mais elle doit se faire conjointement à une augmentation de la vitesse de la rampe en montée. Sinon, la phase pyrochlore prendra jusqu'à un tiers de la place du LLZO.

3.5. Conditions optimales pour une densification du LLZO à basse température

Les paramètres critiques du protocole de CUC ayant été mis en évidence, il est nécessaire de définir les conditions optimales pour densifier le LLZO à basse température, afin de rendre le processus compatible avec un mélange composite LLZO/LCO sans dégradation. Pour ce faire, deux températures de palier d'une heure ont été testées, 700°C et 800°C avec une rampe rapide (250°C/min) et une pression élevée (126 MPa) pour éviter d'amorcer le mécanisme présenté précédemment.

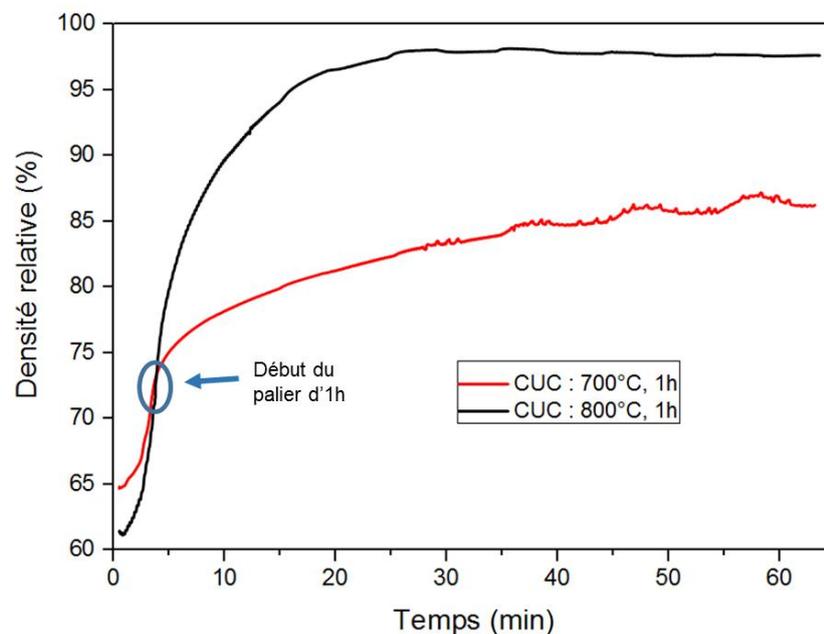


Figure 82 – Evolution de la densité de pastilles de LLZO durant un protocole CUC avec palier à 700°C et 800°C (126 MPa, 250°C/min)

Le suivi de l'avancement du piston au cours de l'essai (rampe + palier) va permettre de juger de l'état de densification de la céramique. A partir de la valeur de l'épaisseur finale de la pastille lors de son extraction, nous pouvons remonter à son évolution au cours de l'essai et ainsi calculer la densité relative de la céramique LLZO au cours du temps (Figure 82). La compaction initiale des poudres dans les deux essais n'est pas exactement la même (65% vs 62%) : cela est dû aux conditions de préparation et de remplissage de la matrice en graphite. Il est en revanche constaté qu'un gap considérable en densification existe entre le protocole à 700°C et le second à 800°C. Le taux de densification de la pastille en fin de palier à 700°C n'est que de 86% alors que celui-ci atteint 97% en fin de palier à 800°C. Il n'est pas sans rappeler que la température de fusion du Li_2CO_3 (723°C) est comprise entre ces deux valeurs.

Dans la dernière partie du deuxième chapitre, il a été vu que la présence de la couche de Li_2CO_3 , formée spontanément à la surface des grains de LLZO, permettait d'accroître significativement le processus de densification comme le ferait un fondant. Mais pour que ce phénomène se produise il est nécessaire, par définition, d'être au-dessus de la température du fondant. La contribution bénéfique du Li_2CO_3 ne peut donc pas avoir lieu à 700°C . A cette température le taux de densification de 85% est égal à celui du LLZO « propre », sans contamination par Li_2CO_3 , densifié à 1000°C . Cette observation confirme bien l'influence importante de cette couche nanométrique sur le processus de densification.

Le profil de densification du protocole à 800°C permet également de mettre en évidence que la densité maximale est atteinte rapidement, environ 20 minutes après le début du palier, l'épaisseur restant inchangée sur les 40 dernières minutes.

Dans le but de disposer des conditions les plus « douces » afin d'éviter/minimiser la réactivité d'un mélange LLZO/LCO, une nouvelle densification du LLZO avec seulement 20 minutes de palier à 800°C a été réalisée. La densité finale de cette pastille est de 95% et sa conductivité est de $0,13 \text{ mS/cm}$ à 23°C . Il s'agit de la pastille utilisée en cellule symétrique dans le deuxième chapitre nommée CUC2.

L'obtention d'un électrolyte LLZO dense et conducteur dans des conditions en temps et température aussi basses est une première à notre connaissance. En termes de stabilité thermique, un mélange LLZO/LCO ne devrait pas réagir dans ces conditions, comme nous avons pu le voir dans la partie précédente de ce chapitre. Il est donc maintenant envisageable d'introduire le mélange composite dans le processus de densification par CUC. Les essais qui en découlent sont résumés dans la partie suivante.

4. Essais de densification de demi-cellules par CUC

4.1. Protocole des essais

Pour rappel, le terme « demi-cellule » désigne ici le bloc comprenant une couche d'électrolyte solide (LLZO) et une couche de cathode composite (LLZO + LCO).

L'objectif est d'essayer de densifier en une seule étape cette demi-cellule avec les ajustements de protocole qui ont été fait précédemment.

Les conditions pour chaque tentative seront ainsi les suivantes :

- Atmosphère : argon
- Pression constante appliquée : 126 MPa
- Rampe de température en montée : 250°C/min
- Palier : 800°C pendant 20 minutes

La préparation des échantillons en salle anhydre se fera toujours de la même façon et dans le même ordre. Dans un premiers temps, 0.7g de poudre de LLZO seront introduits dans le moule en graphite (ϕ 13 mm) et pré-compacté à une tonne. Cette couche d'électrolyte représente environ 1 mm d'épaisseur de céramique densifiée. Bien que très épaisse, elle permettra à la demi-cellule d'avoir la tenue mécanique nécessaire afin d'éviter au maximum sa rupture durant le protocole de CUC et lors de son extraction de la matrice. Cette couche pourra, au besoin, être amincie a posteriori par des étapes d'abrasion. Ensuite, une quantité bien plus faible de composite (50/50 LLZO/LCO) sera déposée dans le moule sur le LLZO pré-compacté, entre 20 et 100 mg. Celui-ci sera soigneusement étalé sur toute la surface avec une spatule puis avec une légère pression/rotation d'un piston en inox. Pour finir, un élément protecteur sera mis ou non au-dessus de la couche de composite mais avec dans tous les cas, une pastille en graphite au sommet du montage (Figure 83).

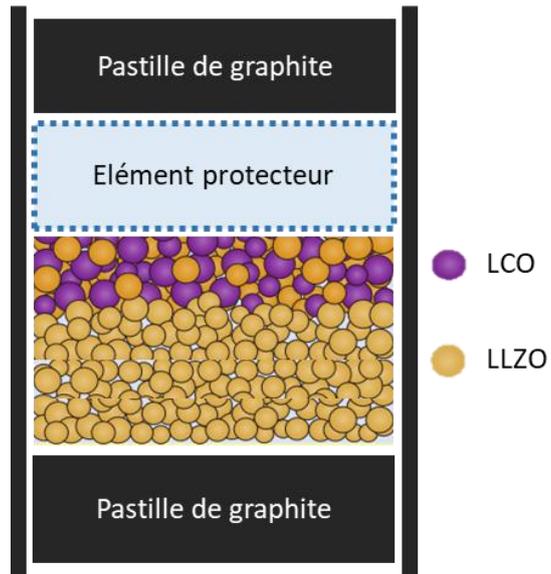


Figure 83 - Schéma des couches présentes dans la matrice graphite avant densification par CUC de la demi-cellule

4.2. Problématique de réduction du cobalt

➤ Composite en contact direct avec le graphite

Pour la première tentative de densification, la couche de composite (50 mg) était en contact direct avec la pastille supérieure en graphite. En sortie d'essai, la face composite a été caractérisée par DRX pour observer si le mélange LLZO/LCO a supporté le processus. Le diffractogramme X obtenu est présenté sur la Figure 84.

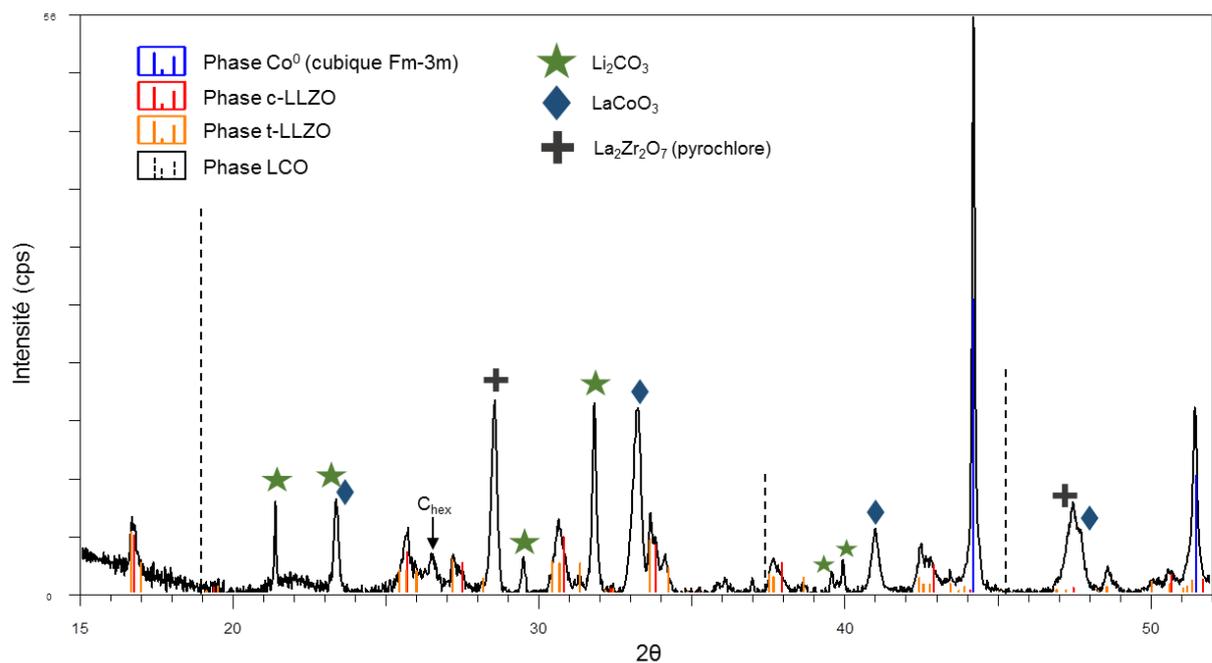


Figure 84 – Diffractogramme X de la couche composite après le protocole CUC en configuration contact direct avec la pastille de graphite

Sur celui-ci, les pics du LCO initialement présent (pointillés) ont complètement disparu pour laisser place à de nouveaux pics intenses et fins correspondant à une phase de cobalt métallique. La décomposition du LCO via la réduction du cobalt par le graphite à haute température était à prévoir mais il était important d'en mesurer l'ampleur. Ainsi, nous constatons que même en restant juste 20 minutes à 800°C, cela est suffisant pour décomposer complètement le LCO et réduire totalement le cobalt sous sa forme métallique.

Concernant la partie LLZO, nous savons déjà qu'en extrême surface la perte de lithium laisse apparaître la phase pyrochlore. La source de lithium sous forme carbonate est fortement présente, celui venant principalement de la décomposition du LCO. S'ajoute à ces phases la présence de LaCoO_3 qui confirme la forte affinité existante entre le lanthane du LLZO et le cobalt du LCO.

Une seconde mesure DRX a été faite après l'abrasion d'environ $10\ \mu\text{m}$ de l'extrême surface pour rester dans l'épaisseur de la couche composite. Cette nouvelle mesure ne révèle pas de changements flagrants : la source de carbonate de lithium a disparu et la phase pyrochlore a fortement diminuée mais on observe, encore une fois, aucune trace de la phase LCO.

En conclusion, le matériau actif LCO du mélange composite doit être protégé du graphite réducteur pendant le protocole de CUC afin d'éviter sa complète décomposition.

➤ Composite en contact avec une couche d'or

La première tentative pour protéger la réduction du cobalt a été de placer une feuille d'or entre la couche composite et la pastille de graphite, l'or étant un métal noble et inerte. Ces feuilles d'or, généralement utilisées pour la dorure d'objets divers, ont dans notre cas un grade 24 carats c'est-à-dire une pureté de 99,99% et ne sont pas traitées. Celles-ci étant très fines, environ $0,2\ \mu\text{m}$, trois feuilles ont été disposées entre la pastille de graphite et la couche de composite pour s'assurer qu'une barrière effective est créée. S'il s'avère que le LCO n'a pas été décomposé, la couche d'or pourra être conservée et servir de collecteur de courant pour la cellule complète finale. Pour vérifier cela, la couche d'or a été retirée par abrasion après le protocole CUC pour effectuer une mesure DRX de la surface. Malheureusement, la phase LCO a encore une fois été complètement décomposée à cause de la réduction du cobalt présent sous forme métallique mais également sous forme CoO (II+) . La réduction n'est ici donc pas complète mais le résultat n'est toujours pas satisfaisant.

➤ Composite en contact avec une pastille de MgO

La seconde tentative a consisté à utiliser une couche de MgO pour empêcher la réduction du cobalt. Ce matériau est déjà connu pour sa stabilité avec le LLZO puisqu'il est utilisé comme matériau de creuset pour la synthèse du grenat. Sa stabilité thermique avec le LCO a également été vérifiée. Pour cela, de la poudre de MgO a été compactée sur une couche de composite LLZO/LCO. La pastille obtenue a subi un traitement similaire aux tests *ex situ* de la partie 2 de ce chapitre : 800°C pendant 3h dans un four tubulaire sous argon. Les mesures DRX faites en sortie de traitement ne montrent aucune modification de phases due à la présence du MgO : le LCO reste intact.

L'idée est maintenant d'utiliser ce matériau comme protection dans le protocole de CUC tout en ayant la possibilité de le dissocier de la demi-cellule finale. Pour cela, une pastille de MgO dense d'environ 4 mm d'épaisseur a été réalisée par CUC en amont, ses dimensions sont ainsi identiques aux pastilles de graphite de la matrice. Cette pastille de MgO peut être placée entre la couche de composite et la pastille de graphite pendant la densification. La surface de la pastille de MgO qui sera en contact avec le composite a été nettoyée et polie pour éviter qu'elle adhère au composite. En sortie d'essai, la séparation a pu se faire sans trop de difficulté avec une légère pression au scalpel à l'interface des deux blocs. Les mesures DRX de la surface montrent qu'encore une fois le cobalt a été complètement réduit malgré la pastille de MgO.

Il semblerait que la matrice en graphite soit le paramètre critique créant une atmosphère réductrice suffisante pour réduire le cobalt même s'il n'y a plus de contact direct, mis à part au niveau des bords du cylindre.

➤ Dépôt de nitrure de bore sur les parois du moule en graphite

Pour essayer de minimiser au maximum l'influence du graphite, un spray au nitrure de bore a été utilisé pour créer un revêtement protecteur sur toutes les parties intérieures du cylindre, incluant les pastilles en graphite (Image 15). Le dépôt n'est pas parfait car les pastilles graphite/MgO abrasent les bords lors de leur insertion/désinsertion mais la quasi-totalité de l'intérieur reste recouverte.



Image 15 – Cylindre en graphite pour CUC après dépôt d'un revêtement en nitrure de bore

Le nitrure de bore (BN) est utilisé entre autres, comme agent de séparation lors de processus de frittage grâce à sa résistance thermique allant jusqu'à 1200°C ainsi que sa bonne conductivité thermique. D'après une étude [9], ce composé réagirait avec le cobalt à partir de 1400°C sous argon, bien au-dessus de nos conditions de CUC. Pour compléter cette protection accrue, la pastille de MgO a une nouvelle fois été placée entre la couche composite et la pastille de graphite revêtu de BN. Pour cet essai, le traitement n'a pas été mené dans la machine de CUC mais dans le four tubulaire sous argon (800°C, 1h) pour s'affranchir du paramètre de la pression. Malheureusement, encore une fois, le cobalt de la couche composite a été complètement réduit. Le revêtement BN ne semble pas empêcher ce phénomène qui semble être complètement lié à la matrice en graphite.

➤ Composite entre deux couches de LLZO

Une dernière tentative a consisté à isoler complètement la couche de composite entre deux couches de LLZO. Ainsi, en plus des 0,7 g de poudre de LLZO pré-compacté avant la couche de composite, 0,2 g supplémentaire ont été ajoutés par-dessus. Le tout a été de nouveau pré-compacté avant la mise en place dans la machine de CUC. Dans cette configuration, la quantité de composite a été augmentée à 100 mg pour pouvoir facilement la repérer. En sortie d'essai, la couche supérieure de LLZO densifiée a dû être abrasée progressivement et méticuleusement pour révéler la couche de composite. Lorsque celle-ci est apparue, une mesure DRX de la surface a été réalisée (Figure 85). Cette fois-ci, le diffractogramme révèle que la phase LCO a été préservée. Deux phases annexes contenant du cobalt sont cependant présentes. La première est le $\text{LiLa}_4\text{CoO}_8$ observée également lors des tests préliminaires, traduisant du début de la réactivité entre le LCO et LLZO. La seconde phase est le CoO indiquant que la réduction du cobalt avait malgré tout commencé. Concernant les pics du LLZO, il semblerait que deux phases cubiques coexistent, l'initiale, avec un paramètre de maille de 12,98 Å et une nouvelle avec un paramètre de maille bien plus grand de 13,07 Å. Cette évolution du paramètre de maille semble indiquer des changements dans la stœchiométrie du composé sans pour autant passer à la phase tétragonale.

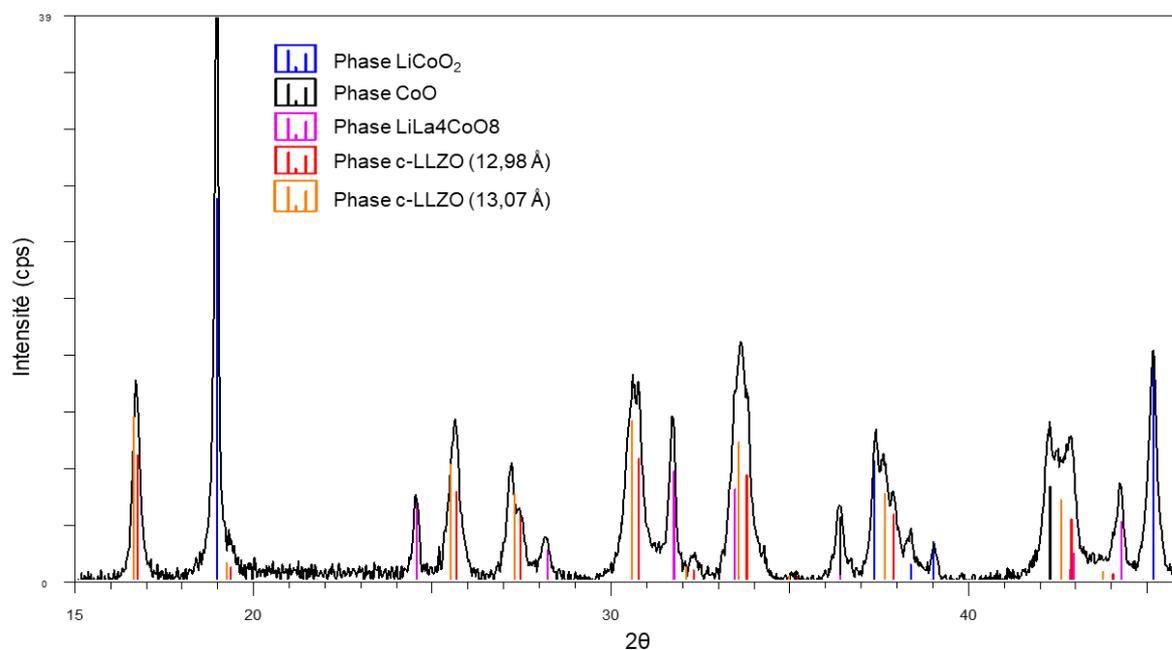


Figure 85 – Diffractogramme X de la couche composite après le protocole CUC et le retrait de la couche supérieure de LLZO.

La composition de la couche composite n'est pas idéale mais nous retrouvons pour la première fois le composé LCO après le protocole de CUC. Cette demi-cellule sera testée par la suite.

Il semblerait que l'isolement du LCO de l'atmosphère réductrice du graphite ne peut se faire qu'en la compactant entre deux couches de poudres de LLZO. Lorsque la pastille de MgO polie est utilisée en substitution de la couche de LLZO, le contact avec la poudre composite n'est pas parfait. Aussi, la couche peut toujours être impactée par l'atmosphère réductrice de la matrice et entraîner la décomposition du LCO.

4.3. Problématique de diffusion du cobalt

Une seconde problématique est apparue durant les pressages à chaud des demi-cellules : la diffusion du cobalt provenant de la couche composite dans la couche de LLZO. Ce constat a pu être fait à la suite de tous les essais effectués précédemment car la couche de LLZO d'un millimètre d'épaisseur en dessous du composite ressortait systématiquement bleue (Image 16).

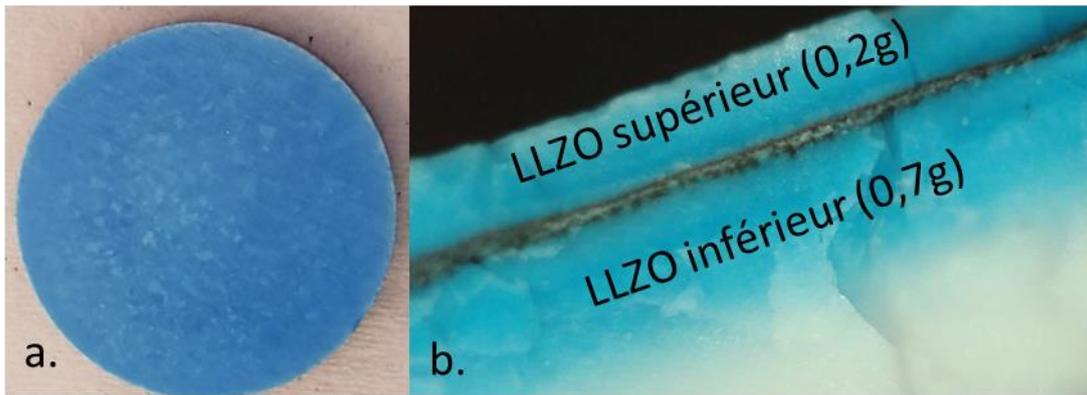


Image 16 – pastille LLZO/LCO+LLZO/LLZO vue du dessus (a) et vue en coupe (b)

Le diffractogramme de ce LLZO bleu ne présente aucune différence avec un LLZO blanc standard. En EDX, les raies du cobalt ne sont pas visibles. Cependant il ne peut y avoir de doute, cette coloration est bien due au cobalt, plus précisément à sa diffusion à l'état d'oxydation II+. En effet, les composés Co^{2+} , comme par exemple le CoO , sont connus pour être utilisés dans les pigments céramiques donnant une coloration bleutée [10] [11], celle-ci est d'ailleurs nommée « bleu de cobalt ». Le composé CoO a été observé plusieurs fois en DRX au niveau de la couche composite, celui-ci étant un produit intermédiaire de la réduction du cobalt III+ dans le LCO en cobalt métallique. Cette coloration bien que très marquée du LLZO semble n'être due qu'à une infime quantité de cobalt puisque celui-ci est difficilement détectable. De plus, un gradient de coloration de la couche de LLZO inférieure, plus épaisse, est visible montrant que la diffusion est limitée dans l'épaisseur (Image 16, b). L'impact de la pression durant le protocole de CUC semble être capital dans la coloration du LLZO. Lors d'un essai sans pression mais toujours 20 minutes à 800°C dans la matrice graphite, la coloration bleutée n'était quasiment plus visible dans la partie LLZO.

Un autre test a également été effectué en four tubulaire (1h, 800°C) pour essayer de corréler la réduction du cobalt et sa diffusion (Image 17).

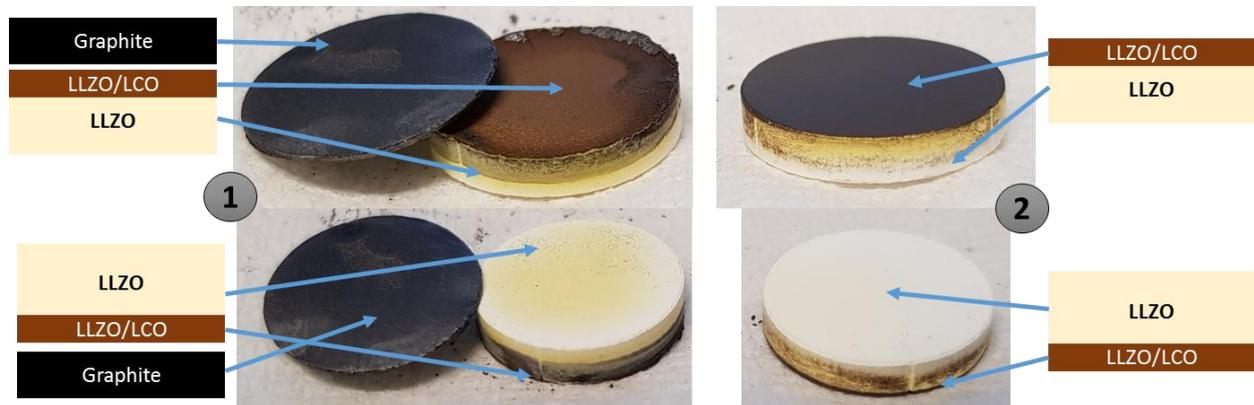


Image 17 – Demi-cellules LCO+LLZO/LLZO après traitement thermique (800°C, 1h) avec (1) et sans (2) une couche de graphite en contact avec la partie composite.

La couche de composite (LLZO/LCO) de la pastille 1 a été en contact avec une couche de graphite durant le traitement. Le LCO a logiquement été décomposé mais pas jusqu'à obtenir la forme la plus réduite du cobalt (Co^0). En effet, l'analyse DRX indique la présence de CoO (Co^{2+}) et principalement du composé $\text{LiLa}_4\text{CoO}_8$ (Co^{3+}). La diffusion du cobalt dans le LLZO a fait apparaitre cette fois-ci une coloration jaunâtre (et non bleutée) présente jusqu'à la surface opposée. Le jaune de cobalt est un autre pigment bien connu également appelé auréoline composé d'hexanitritocobaltate de potassium : $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ [12]. Dans ce composé, le cobalt a un degré d'oxydation III+ et non II+ comme pour le bleu de cobalt. Ainsi, dans cette configuration, la couche de graphite a provoqué la décomposition du LCO mais très peu la réduction du cobalt. Il a donc pu diffuser sous une forme +III pour donner cette coloration jaunâtre au LLZO. Il semblerait donc que l'atmosphère réductrice et statique dans la matrice en graphite permette une réduction plus importante du Co même sans contact direct. Dans le four tubulaire, la pastille n'est pas confinée et l'atmosphère y est renouvelée par le flux constant d'argon.

Concernant la surface composite de la pastille 2 (Image 17, à droite), elle n'a pas été en contact avec le graphite et n'a donc logiquement pas été altérée. La phase LCO est toujours présente. La coloration de la couche de LLZO est bien moins marquée, mais toujours jaune, traduisant une diffusion limitée du cobalt.

Pour résumer, la diffusion du cobalt est fortement accélérée lorsqu'une pression est appliquée durant le traitement thermique, étant capable de complètement colorer une couche de LLZO en seulement 20 minutes de palier. La diffusion est également favorisée par la décomposition du LCO entrant une coloration bleue si le cobalt a été réduit (II+) et une coloration jaune s'il n'a pas été réduit (III+).

Un dernier test a été effectué pour vérifier si la diffusion du cobalt se faisait bien en phase solide et si le cobalt avait une affinité particulière à diffuser dans le LLZO. Pour cela, une pastille de LLZO a été densifiée en amont par CUC. Une couche de 100 mg de composite a été placée entre cette pastille de LLZO et la pastille de MgO dense utilisée dans les tests précédents. Le tout a subi le protocole de CUC standard.



Image 18 - pastille LLZO/composite/pastille MgO après le traitement de CUC

Le visuel du block final (Image 18) indique clairement que le cobalt diffuse en phase solide et préférentiellement dans la pastille de LLZO avec une coloration complète et intense de celle-ci. La pastille de MgO, pourtant de densité similaire à celle de LLZO (environ 95%), est resté parfaitement blanche. Cela peut s'expliquer par les propriétés intrinsèques de la phase du LLZO comprenant des chemins de diffusion cationiques. Cependant cette présence du cobalt ne semble pas affecter la mobilité du lithium. En effet les mesures d'impédance effectuées sur une pastille LLZO bleutée donnent une conductivité identique à un LLZO blanc standard. Faute de temps, un cyclage d'une cellule symétrique Li/LLZO bleu/Li n'a pas pu être fait. Cela aurait permis de savoir si la présence du cobalt dans l'électrolyte pouvait nuire à la cyclabilité du lithium en introduisant une part de conductivité électronique.

Pour résumer, il semble difficile d'éviter cette coloration du grenat provoquée par la diffusion d'une infime partie du cobalt venant de la couche de composite. Ce phénomène est bien moins préjudiciable que la réduction du cobalt même si les deux phénomènes semblent liés.

4.4. Problématique liée à l'épaisseur de la couche composite

La configuration où le composite est isolé entre deux couches de LLZO est la seule ayant permis de préserver la phase LCO. Pour pouvoir utiliser cette demi-cellule, il a fallu retirer la couche de LLZO supérieure par abrasion jusqu'à révéler la couche noir du composite (Image 19 a). La coloration verte/bleue de la partie inférieure gauche de la pastille indique que la couche de composite a été complètement abrasée laissant entrevoir le LLZO du dessous.

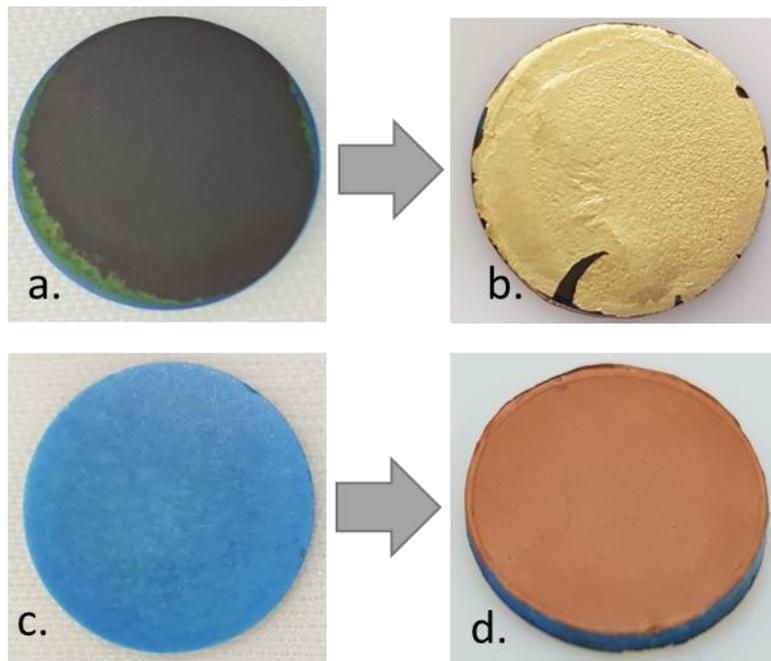


Image 19 – Demi-cellule côté composite avant (a) et après (b) le dépôt de la feuille d'or et côté LLZO avant (c) et (d) après le dépôt du Li-métal + Cu

Pour créer la cellule complète, une feuille d'or a été déposée côté composite pour faire office de collecteur de courant (Image 19 b). Pour avoir une bonne adhérence de la feuille, une compression à froid à 74 MPa a été nécessaire. Malgré le fait que de petites parties de la feuille d'or se sont décrochées, celle-ci est parfaitement collée sur la couche de composite. Du côté LLZO (Image 19 c), le lithium métal (superposé au cuivre) a été déposé comme décrit dans le troisième chapitre (Image 19d). La cellule complète (Au / LCO+LLZO / LLZO / Li / Cu) ainsi obtenue a été mise sous vide dans un « pouch cell ». La quantité de LCO présent dans l'électrode composite n'a pas pu être déterminée précisément. Initialement, une quantité de 100 mg de poudre composite (LLZO/LCO 50/50) a été densifiée entre les deux couches de LLZO.

Lors de l'abrasion de la couche supérieure de LLZO, une partie de la couche composite a également été enlevée sans pouvoir obtenir quelque chose de parfaitement homogène (Image 19 a). En supposant que 50% de la couche composite a été retiré durant le processus, nous obtenons une électrode avec un grammage élevé en LCO de 19 mg/cm². La mesure d'impédance à 25°C indique une résistance totale élevée d'environ 40 kΩ. Cependant, la chute ohmique était encore plus grande pour la cellule obtenue par pressage à froid (60 kΩ), réalisée dans la première partie de ce chapitre. Cette forte résistance interne est ici liée à l'absence de conducteur électronique dans l'électrode positive. S'ajoute à cela, la présence dans l'électrode de phases inertes comme le CoO ou le LiLa₄CoO₈ venant de la réaction entre le LLZO et LCO pendant la densification (diffractogramme de la Figure 85).

Une tentative de charge de cette cellule a été effectuée à 25°C. A cause de cette forte chute ohmique, un faible courant de 20 μA a dû être imposé. Cette valeur correspondrait à un régime de C/167 avec notre hypothèse de 19 mg/cm². L'évolution du potentiel au cours de cette charge est présentée sur la Figure 86.

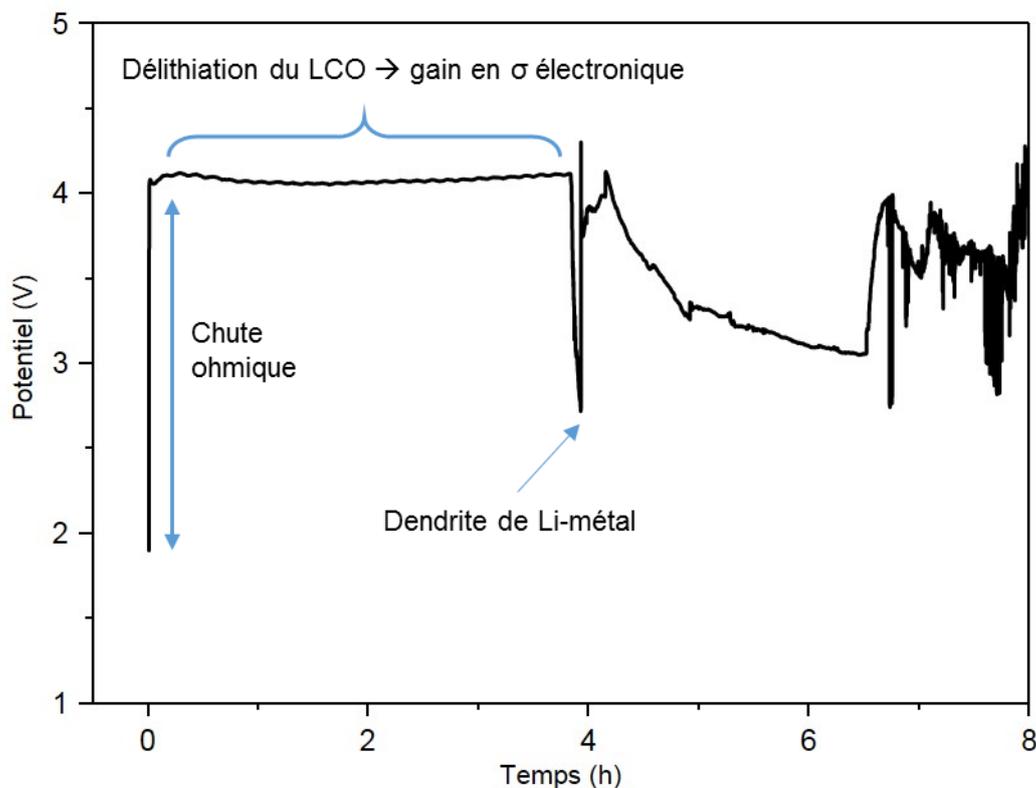


Figure 86 – Charge à un courant de 20 μA de la cellule tout-solide obtenue par CUC

L'importante chute ohmique a logiquement induit une polarisation importante (environ 1,2 V), le potentiel monte ainsi directement à 4,1 V. En revanche, à l'inverse de la cellule pressée à froid, la borne positive (4,6 V) n'est pas atteinte dans les minutes qui suivent. Le potentiel se stabilise et redescend même légèrement. Cela peut s'expliquer par l'apport progressif en conductivité électronique du LCO lors sa délithiation (mélange $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$). Au bout de quatre heures de charge, la capacité échangée est de 77 μAh ce qui correspondrait à environ 2% de la capacité totale (avec notre hypothèse). A ce moment, une chute brutale du potentiel est observée, une dendrite de lithium s'est très probablement formée. La présence de cette dendrite semble relativement momentanée, car le potentiel remonte très rapidement, ce qui peut traduire un effet fusible lors du court-circuit avec une consommation de la dendrite. Le potentiel va ensuite décroître lentement sur plusieurs heures pouvant indiquer une certaine percolation du Li-métal restant dans l'électrolyte. Le potentiel fini par être complètement en dents de scie. L'allure de cette courbe et les valeurs de potentiels peuvent mettre en doute la présence d'un réel phénomène de charge de la cellule. Cependant, la formation de la dendrite de Li-métal suggère bien qu'il y a eu une migration des ions Li^+ d'une électrode à l'autre.

Durant cette charge, la densité de courant a été de 18 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. D'après les résultats en cellules symétriques du troisième chapitre, la densité de courant critique d'un LLZO densifié seul dans les mêmes conditions (20 min, 800°C) devrait être de 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (avec de bonnes interfaces). En d'autres termes, un courant dix fois supérieur était nécessaire pour provoquer le court-circuit. Plusieurs raisons pourraient expliquer une propagation dendritique dans la cellule complète à un si faible courant :

- 4h à 18 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (71 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$) est très proche de 30 min à 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (75 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$). Pourtant des tests de cyclage symétrique avec des paliers de 1h n'ont pas fait baisser la valeur de densité de courant critique.
- Le cobalt présent même en très faible quantité dans le LLZO bleu est suffisant pour augmenter la conductivité électronique
- L'absence de conducteur électronique dans la positive peut induire de fortes densités de courants locales à l'interface avec le LLZO pouvant favoriser la formation du Li-métal aux joints de grains.

Concernant la problématique de la résistance interne élevée, il est nécessaire de mieux contrôler l'épaisseur de l'électrode composite. En effet, initialement, une quantité de 100 mg de poudre composite a été densifiée entre les deux couches de LLZO. Avec une densification de 95%, l'électrode représente une épaisseur finale supérieure à 100 μm . Cette valeur est bien trop grande pour une électrode positive dense, surtout lorsqu'elle ne contient pas d'additifs pour la conduction électronique. Pour espérer diminuer la résistance interne, il est essentiel de diminuer la quantité initiale de composite à introduire dans la matrice avant la densification par CUC. Ainsi une nouvelle cellule LLZO / LLZO+LCO / LLZO a été densifiée avec uniquement 20 mg de composite au milieu. La tranche de la pastille a été passée au MEB + EDX (Image 20). La couche de composite y est bien visible, elle a une épaisseur d'environ de 25 μm ce qui est déjà plus acceptable. L'état de densification des deux couches de LLZO est bien plus important que celui de la couche composite où les grains sont encore bien visibles. La cartographie EDX (Image 20 c) nous montre que la distribution des particules de LCO (en vert) n'est pas parfaitement homogène ni percolant. Un ratio 30/70 en LLZO/LCO devrait être privilégié à l'actuel 50/50. Une quantité supérieure de LCO pourrait également signifier un meilleur apport de conductivité électronique lors de la délithiation.

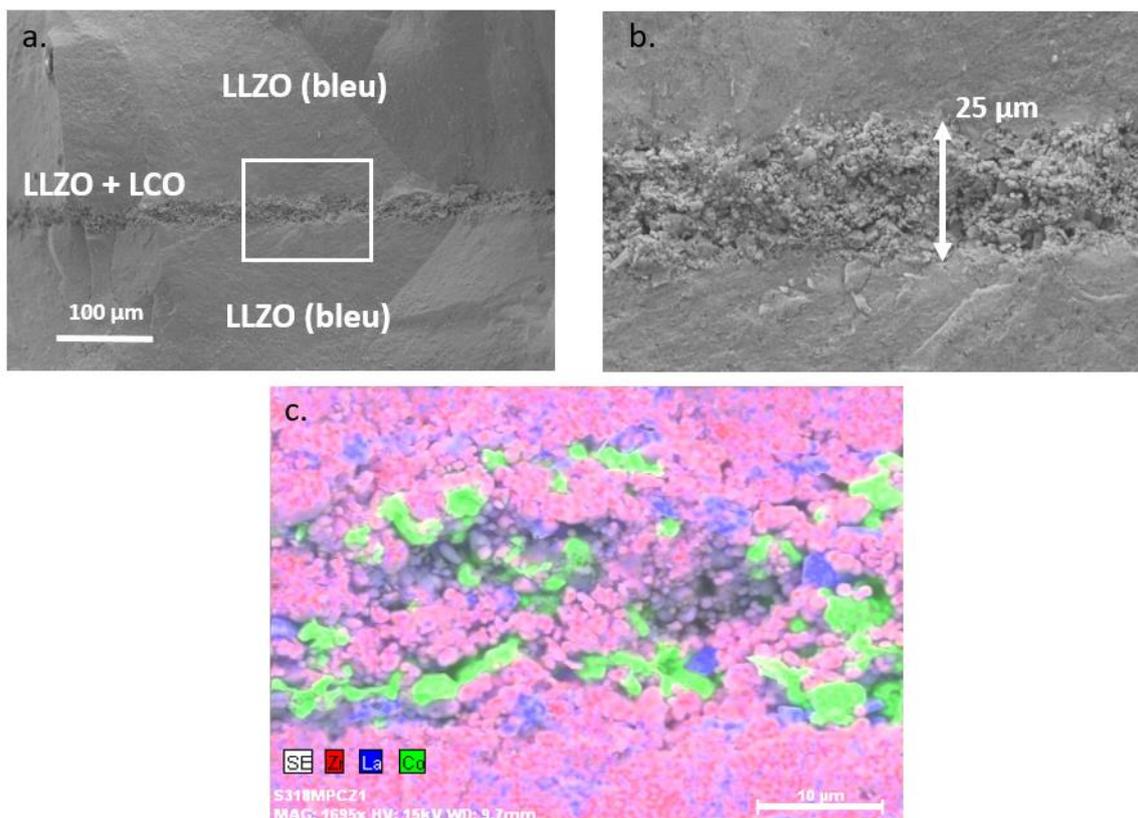


Image 20 – Clichés MEB de la vue en coupe de la cellule LLZO / LLZO+LCO / LLZO après CUC, x200 (a.), x1000 (b.), cartographie EDX (c.)

L'étape d'abrasion de la couche supérieure de LLZO pour retrouver la couche composite (noire) a été cette fois-ci plus problématique. En effet, la couche de l'électrode est maintenant tellement fine que son repérage n'est pas aisé. Il a été impossible d'obtenir un visuel aussi propre que pour la cellule précédente (Image 19, a). L'apparition de la coloration noire caractéristique de la couche composite n'a pas été homogène (Image 21, a). C'est après une abrasion de 340 µm que, visuellement, les zones noires semblaient ressortir le mieux. Cependant, les analyses DRX de la surface ne révèlent que la présence de la phase du LLZO (i.e. aucune trace de LCO ni de cobalt réduit). Après une abrasion supplémentaire de 20 µm à la Dremel (Image 21, b), le même constat est observé en DRX. Les abrasions suivantes ont progressivement fait disparaître les zones sombres, la couche de composite avait déjà été retirée.

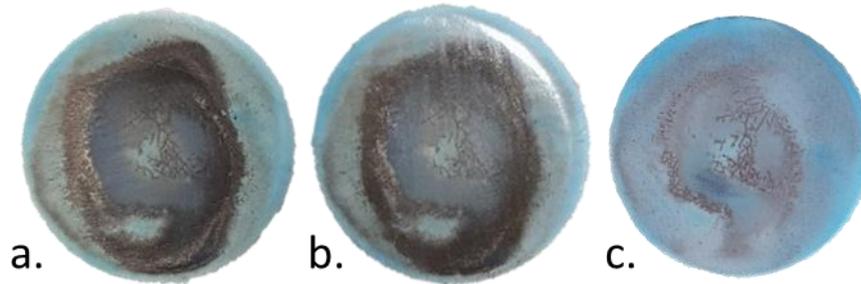


Image 21 - Demi-cellule (LCO+LLZO / LLZO) contenant 20 mg de composite à différentes étapes d'abrasion : -340 μm (a), - 360 μm (b), -460 μm (c)

La quantité et donc l'épaisseur de la couche composite est trop faible pour pouvoir être atteinte par abrasion lorsqu'une couche de LLZO est densifiée par-dessus. Il faudrait pouvoir ne pas mettre de poudre au-dessus de la couche composite. Malheureusement, cette technique est la seule permettant d'éviter la réduction du LCO durant le protocole, nous sommes donc devant une impasse. Le réel problème ici provient de cette matrice en graphite réduisant le cobalt dans quasiment toutes les configurations.

Dans ce chapitre, l'objectif était d'essayer d'élaborer une cellule tout-solide complète avec le LLZO en tant qu'électrolyte.

Dans un premier temps, la mise en forme d'une cellule par simple compaction à froid de l'électrode composite (LCO+LLZO+C+PVdF) sur une pastille dense de LLZO a mis en évidence la nécessité de densifier l'électrode et le séparateur en une seule étape. En effet, la céramique LLZO non densifiée dans l'électrode perd sa faculté de déplacer les ions Li^+ , son rôle d'électrolyte n'est plus assuré.

Cependant, la densification de l'électrode positive implique un frittage en température, il a donc été nécessaire de trouver le matériau actif formant avec le LLZO le mélange le plus stable à haute température. Quatre matériaux actifs ont été testés (LNMO, LMO, NCA et LCO) dont seul le LCO permet avec d'avoir un mélange stable chimiquement avec le LLZO jusqu'à 800°C

Ensuite, afin de rendre compatible le protocole de densification par CUC à ce mélange composite, il a été nécessaire de diminuer la température du palier tout en gardant une bonne densification du LLZO par l'augmentation de la pression uniaxiale appliquée durant le processus. Cependant, ces nouvelles conditions ont été propices à la formation de la phase pyrochlore ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) au sein de la pastille de LLZO. Cette formation a pu être inhibée en multipliant par cinq la rampe en température permettant ainsi d'éviter l'étape de formation de cette phase autour de $450\text{-}500^\circ\text{C}$. Ainsi la céramique LLZO a pu être densifiée en seulement 20 minutes à 800°C , une prouesse en soit.

Ces conditions de densification ont ensuite pu être appliquées à la demi-cellule LLZO/LCO+LLZO. Cependant, les propriétés réductrices, à hautes températures, de la matrice graphite, utilisée pour le protocole CUC, ont été très problématiques avec une réduction systématique du cobalt présent dans le matériau actif LCO. L'isolement de l'électrode entre deux couches de LLZO n'est pas une solution viable car il est très délicat de faire ressortir la couche contenant l'électrode après densification. De plus, la forte pression appliquée durant le processus provoque une certaine diffusion du cobalt dans la couche de LLZO pure (devant servir de séparateur) entraînant une coloration de celui-ci et potentiellement une altération de ses propriétés isolantes.

Références bibliographiques du chapitre 4

- [1] W. G. Zeier and J. Janek, "A solid future for battery development," *Nat. Energy*, vol. 1, no. September, p. 16141, 2016.
- [2] D. Liu *et al.*, "Spinel materials for high-voltage cathodes in Li-ion batteries," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 1, pp. 154–167, 2014.
- [3] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, and G. Yushin, "Li-ion battery materials: Present and future," *Mater. Today*, vol. 18, no. 5, pp. 252–264, 2015.
- [4] Y. Wang and W. Lai, "Phase transition in lithium garnet oxide ionic conductors Li₇La₃Zr₂O₁₂: The role of Ta substitution and H₂O/CO₂ exposure," *J. Power Sources*, vol. 275, pp. 612–620, 2015.
- [5] M. Wang and J. Sakamoto, "Correlating the interface resistance and surface adhesion of the Li metal-solid electrolyte interface," *J. Power Sources*, vol. 377, no. August 2017, pp. 7–11, 2018.
- [6] G. Larraz, A. Orera, and M. L. Sanjuán, "Cubic phases of garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂: the role of hydration," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 37, p. 11419, 2013.
- [7] C. Deviannapoorani, S. Ramakumar, N. Janani, and R. Murugan, "Synthesis of lithium garnets from La₂Zr₂O₇pyrochlore," *Solid State Ionics*, vol. 283, pp. 123–130, 2015.
- [8] E. Yi, W. Wang, J. Kieffer, and R. M. Laine, "Key parameters governing the densification of cubic-Li₇La₃Zr₂O₁₂ Li⁺ conductors," *J. Power Sources*, vol. 352, pp. 156–164, 2017.
- [9] G. E. Spriggs, "13.5 Properties of diamond and cubic boron nitride," in *Powder Metallurgy Data. Refractory, Hard and Intermetallic Materials*, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, pp. 118–139.
- [10] S. Meseguer *et al.*, "Development of blue ceramic dyes from cobalt phosphates," *Ceram. Int.*, vol. 34, no. 6, pp. 1121–1130, 2001.
- [11] J. A. Badenes *et al.*, "Colour analysis of some cobalt-based blue pigments," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 8, pp. 1121–1130, 2001.
- [12] A. G. Vendilo, N. E. Kovaleva, V. I. Chistov, and V. M. Retivov, "Potassium cobaltinitrite," *Russ. J. Inorg. Chem.*, vol. 56, no. 4, pp. 501–505, Apr. 2011.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a eu pour but d'appréhender les verrous liés à l'élaboration d'une cellule lithium tout-solide autour d'un électrolyte solide donné, la céramique $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Le LLZO de type grenat suscite un intérêt très fort dans la communauté scientifique depuis ces dix dernières années. Il est aujourd'hui considéré comme l'un des électrolytes solides inorganiques les plus prometteurs au vu de ses propriétés intrinsèques : très bonne conductivité ionique pour un oxyde, très faible conductivité électronique, stabilité électrochimique face au lithium métallique (Li-métal) et à haut potentiel (5-6 V vs Li). Malheureusement, en dépit de ces bons points indéniables, les systèmes complets mettant en œuvre le LLZO comme unique électrolyte sont rares dans la littérature. Il était donc intéressant de s'y attarder.

Dans un premier temps, nous avons maîtrisé la synthèse de cet oxyde avec la stabilisation de sa phase cubique hautement conductrice (c-LLZO). Le dopant que nous avons choisi pour stabiliser cette phase a été l'aluminium, celui-ci étant le plus usuel. Nous avons ensuite rapidement privilégié la synthèse par voie « tout-solide » pour son rendement élevé et la quantité de matériau synthétisable. Historiquement, la synthèse comprend deux étapes de calcination avec un broyage intermédiaire pour obtenir une réaction homogène de toute la poudre. Après plusieurs tentatives, nous avons obtenu la réaction complète et la phase pure en une seule étape de calcination sans faire de compromis sur les quantités produites (30-40 g par synthèse). Le paramètre clé a été le contrôle du lit de poudre dans le creuset : en maintenant son épaisseur autour de 5 mm, une réactivité homogène de tout le volume de poudre a pu être obtenue. Dans cette configuration, nous avons identifié que la quantité adéquate d'excès de carbonate de lithium est de 2,5 wt% pour palier la perte de lithium au cours de la calcination tout en ne modifiant pas la stœchiométrie du grenat LLZO. Nous avons démontré l'impact de l'étape du broyage à billes post-synthèse sur la morphologie et la taille de particules en jouant sur la taille de billes.

Nous avons densifié cet oxyde afin d'obtenir la céramique conductrice. La technique de frittage naturel à haute température de la poudre de LLZO a permis de réaliser plusieurs pastilles relativement denses. Le taux de densification le plus élevé (92%) a été obtenu à partir d'une poudre présentant une population bimodale (centrée sur 0,3 μm et 3 μm). La seconde technique de densification par compression uniaxiale à chaud (CUC) a permis de densifier la céramique de façon bien plus efficace (97%) et dans des conditions bien moins énergivores.

Avant d'envisager l'assemblage d'une cellule tout-solide complète avec ce LLZO densifié nous avons caractérisé électrochimiquement l'électrolyte solide. Pour ce faire, nous avons privilégié la configuration en cellule symétrique Li-métal/LLZO/Li-métal. Effectivement, cette configuration permet de fournir des informations clés sur l'interface entre le Li-métal et le LLZO. Nous avons mis en évidence une meilleure conductivité ionique de la céramique densifiée avec la poudre bimodale via des mesures de spectrométrie d'impédance sur ces cellules. Nous avons observé une dépendance entre la densité et la conductivité ionique : la meilleure valeur de conductivité est de 0,47 mS/cm, avec une énergie d'activation de 0,28 eV pour la pastille la plus dense (97%). Nous avons également montré qu'une très faible résistance interfaciale entre le LLZO et le Li-métal pouvait être obtenue (30-10 $\Omega\cdot\text{cm}^2$) si une pression suffisante était appliquée (74 MPa), couplée à une température de 170°C (en deçà de la température de fusion du lithium).

Le cyclage galvanostatique de ces cellules symétriques à différents courants nous a permis d'établir les densités de courants critiques (DCC) auxquelles un court-circuit interne est observé. La cause de ce court-circuit est la propagation du lithium sous forme métallique (dendrites) à travers la céramique dense par le biais des joints de grains. Nous avons montré qu'il existe une corrélation entre la résistance interfaciale et la propagation de ces dendrites de Li-métal. La plus haute valeur de DCC de 150 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ a été obtenue lorsque les résistances interfaciales étaient les plus faibles. Pour cycliser le lithium à des courants plus élevés une couche mince à l'interface Li/LLZO est nécessaire [1]. Une solution alternative consiste à faire fonctionner le système électrochimique à une température plus élevée [2]. Ainsi nous constatons que, même si le LLZO est intrinsèquement stable électrochimiquement face au Li-métal, l'utilisation de ce dernier en tant qu'électrode négative n'est pas sans risque.

Ces contraintes en densité de courant sont des informations importantes à prendre en compte lors du fonctionnement de la cellule tout-solide complète.

Les essais que nous avons réalisés ont permis d'identifier que le verrou le plus important est l'élaboration de l'électrode positive composite et plus particulièrement l'obtention d'une interface cohésive entre le matériau de cathode et l'électrolyte céramique. En effet, pour que le LLZO soit conducteur, il doit être densifié. La coexistence du matériau actif de la cathode et du LLZO implique une densification conjointe pour assurer une surface maximisée entre les matériaux et minimiser la porosité et la résistance d'interface. L'approche choisie a été d'essayer de densifier en une seule étape la demi-cellule LLZO/cathode à l'aide de la technique de CUC. Notre étude préliminaire sur la stabilité thermique de différents mélanges de matériaux actifs + LLZO a montré que seul le matériau de cathode LiCoO_2 (LCO) forme un mélange stable avec le LLZO, et ce jusqu'à 800°C . Le protocole de densification par CUC a pu être adapté à cette contrainte en ajustant la pression appliquée et le rampe en température. L'électrolyte LLZO a ainsi pu être densifié à un taux de densification relative de 95% en seulement 20 minutes à 800°C . Dans notre étude, nous avons réalisé l'ensemble des essais en utilisant une matrice en graphite. Le graphite présente certains avantages : il permet un très bon couplage inductif et présente des propriétés autolubrifiantes très appréciées pour extraire les pastilles.

Cependant, la densification de la demi-cellule reste problématique : le premier problème réside dans l'impossibilité d'ajouter un additif conducteur traditionnel carboné pour améliorer la conduction électronique, dans l'électrode composite. Effectivement, à ces températures, la réduction du LCO par le carbone est inévitable, même en atmosphère neutre. Nous avons également montré, de manière similaire, que la présence de carbone en tant que matériau de creuset provoque également la réduction systématique du cobalt dans le LCO. Aussi, pour réaliser l'électrode composite, la solution alternative a consisté à l'insérer entre deux couches de LLZO pour éviter tout contact entre le graphite et les matériaux à densifier. Ce pis-aller n'est pas une solution viable car il est très délicat de faire ressortir la couche contenant l'électrode après densification.

Une solution envisageable serait le changement du matériau de la matrice de compression : remplacer le graphite par une céramique de type alumine par exemple. Néanmoins, une matrice céramique demanderait une réadaptation complète de la technique de CUC.

Ce changement pourrait ne pas résoudre la seconde problématique qui est la diffusion du cobalt, provenant de la couche composite, dans la couche de l'électrolyte sous l'effet de la température et de la forte pression. Ce phénomène provoque une coloration importante de la couche de LLZO. Des études complémentaires sont nécessaires pour déterminer la quantité de cobalt présent dans l'électrolyte (séparateur) après diffusion et déterminer l'impact du cobalt sur les propriétés de la céramique (apport en conductivité électronique).

Pour s'affranchir des problématiques de réactivité et de diffusion, il est possible d'envisager l'utilisation de matériaux actifs de cathode possédant un revêtement protecteur. Des solutions commerciales existent déjà.

D'autres techniques de densification avancées ne nécessitant pas de pression peuvent également être envisagées comme le « photonic curing ». Cette technique permet un frittage rapide d'un film, d'épaisseur contrôlée sur un substrat à l'aide d'une lampe flash [3].

Une alternative plus tranchée consisterait à passer par une solution d'électrolyte hybride. Cette dernière consiste à combiner un électrolyte polymère à un électrolyte céramique pour s'affranchir de l'étape de frittage et favoriser la réalisation de composants flexibles [4] [5]. Cependant les mécanismes de conduction dans ces systèmes ne sont pas encore bien maîtrisés et certainement bien plus complexes que ceux déjà mis en œuvre dans un seul matériau.

- [1] X. Han *et al.*, “Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries,” *Nat. Mater.*, vol. 1, no. December, 2016.
- [2] C. L. Tsai *et al.*, “Li₇La₃Zr₂O₁₂ Interface Modification for Li Dendrite Prevention,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 16, pp. 10617–10626, 2016.
- [3] K. Schroder, “Mechanisms of Photonic CuringTM: Processing High Temperature Films on Low Temperature Substrates,” *Nanotech*, vol. 2, pp. 220–223, 2011.
- [4] W. Liu *et al.*, “Enhancing ionic conductivity in composite polymer electrolytes with well-aligned ceramic nanowires,” *Nat. Energy*, vol. 2, no. 5, p. 17035, Apr. 2017.
- [5] K. Fu *et al.*, “Flexible, solid-state, ion-conducting membrane with 3D garnet nanofiber networks for lithium batteries,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no. 26, pp. 7094–7099, 2016.

ANNEXES

Annexe 1 : Synthèse du LLZO par voie tout solide, protocole expérimental

COMPOSITION CIBLE : $\text{Li}_{6,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0,25}\text{O}_{12}$

L'objectif est la réalisation d'un lot de 30g de la composition cible en prenant en compte un excès de 10wt% de Li_2CO_3 . Le protocole détaillé ici est celui comprenant les 2 étapes de calcinations (900°C et 1125°C).

Précurseurs	Stœchiométrie	Masse (g)
Li_2CO_3	3,13 + 0,31	9,057
$\text{La}(\text{OH})_3$	3	20,318
ZrO_2	2	8,788
Al_2O_3	0,125	0,454

Masse totale des précurseurs 38,618g (directement mis dans le bol de broyage)

1) Broyage à billes des précurseurs

- Configuration: broyage centrifuge (axe de rotation unique), 400 tr/min, 9h, changement de direction toutes les 5 min avec 2,5 min de pause (6h de broyage effectif)
- Média de broyage : zircone yttrée (ZrO_2), bol de broyage de 250 mL, billes de 10 mm en ZrO_2 , ratio volumique bille / poudre = 6 (392g de billes → 42% du volume apparent du bol)
- Broyage en voie liquide avec de l'isopropanol iPrOH (ajout jusqu'à atteindre le niveau des billes)

2) Récupération de la poudre

Séchage du mélange billes/poudre/iPrOH durant la nuit sous sorbonne pour évaporer l'iPrOH. Possibilité de finaliser le séchage dans une étuve à 70°C. La poudre est ensuite passée au tamis 500 μm pour la séparer des billes de broyage.

3) 1ère calcination

- Configuration: four à moufle et creuset en MgO
- Conditions: sous air, 900°C pendant 6h avec une rampe en montée de 2°C/min et en descente de 5°C/min

4) Broyage à billes du produit intermédiaire

Identique à 1)

5) 2^{nde} calcination

Identique à 3) à l'exception de la température de palier passant de 900°C à 1125°C

Annexe 2 : Synthèse du LLZO par voies liquides

Co-précipitation, protocole expérimental

COMPOSITION CIBLE : $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12}$

L'objectif est la réalisation d'un lot de 30g de la composition cible en prenant en compte un excès de 10wt% de LiNO_3 . L'ajout du LiNO_3 se fait post co-précipitation.

<i>Précurseurs</i>	<i>Stœchiométrie</i>	<i>Masse (g)</i>
LiNO_3	6,25 + 0,63	5,635
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3	15,442
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.7 \text{H}_2\text{O}$	2	7,939
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8.1 \text{H}_2\text{O}$	0,25 + 0,01	1,109

➤ Préparation de la solution NH_4OH :

16 mL de NH_3 28 wt% (14,8M) dans 300 mL d'eau distillée (0,8M) → l'excès de 50% de NH_4OH par rapport à la quantité théorique permet d'assurer la précipitation complète des précurseurs.

➤ Préparation de la solution de « co-nitrates » :

Les précurseurs nitrates de La, Zr et Al sont dissous dans les 300 mL d'eau distillée ammoniacale sous agitation magnétique.

Lors de l'ajout de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, la solution est devenue légèrement trouble. Un léger chauffage a été appliqué (~90°C) pendant 30 min. L'agitation a été prolongée pendant une nuit sans chauffage → solution limpide.

1) Réaction de Co-précipitation avec contrôle du pH

- Dans le réacteur de 500 mL, on positionne 300 mL de NH_4OH (0,8M) + agitation mécanique (450 tr/min), pH = 11,5
- Ajout progressif de la solution de co-nitrates dans le réacteur à l'aide d'une pompe péristaltique (30 tr/min ce qui correspond à un débit de 30mL/min) : diminution progressive du pH
- Addition de NaOH 4M (quelques mL) pour maintenir le pH à 9,5 (en essayant d'éviter qu'il passe sous 9,4)
- Après la stabilisation du pH, maturation pendant 30 min sous agitation.
- Récupération du précipité et lavage par centrifugation (3 fois à 4000 tr/min pendant 10 min) Lavage avec de l'eau distillée ammoniacale, dernier lavage à l'éthanol.
- Séchage du précipité dans une étuve sous vide à 40-45°C pendant une nuit.

2) Broyage à billes du précipité avec LiNO₃ :

- Configuration: broyage centrifuge (axe de rotation unique), 400 tr/min, 6h, changement de direction toutes les 5 min avec 2,5 min de pause (6h de broyage effectif)
- Média de broyage : zircone yttrée (ZrO₂) , bol de broyage de 250 mL, billes de 10 mm en ZrO₂, ratio volumique bille / poudre = 6
- Broyage en voie liquide avec iPrOH (ajout jusqu'à atteindre le niveau des billes)

3) Calcination

- Configuration: four à moufle et creuset en MgO
- Conditions: sous air, 900°C pendant 6h avec une rampe en montée de 2°C/min et en descente de 5°C/min

Sol-gel selon la méthode Pechini, protocole expérimental

COMPOSITION CIBLE : $\text{Li}_{6.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{Al}_{0.25}\text{O}_{12}$

L'objectif est la réalisation d'un lot de 10g de la composition cible en prenant en compte un excès de 10wt% de LiNO_3

Précurseurs	Stœchiométrie	Masse (g)
LiNO_3	6,25 + 0,63	5,635
$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3	15,442
$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5.7 \text{H}_2\text{O}$	2	7,939
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8.1 \text{H}_2\text{O}$	0,25 + 0,01	1,109

➤ Préparation de la solution de co-nitrates :

Précurseurs nitrates de Li, La, Zr et Al dissous dans les 300 mL d'eau distillée sous agitation magnétique.

Lors de l'ajout de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, la solution est devenue légèrement trouble. Un léger chauffage a été appliqué ($\sim 90^\circ\text{C}$) pendant 30 min. L'agitation a été prolongée pendant une nuit sans chauffage.

1) Protocole Pechini

➤ Ratios molaire :

- Cations : acide citrique en rapport 1 : 2
- Acide citrique: éthylène glycol en rapport 3 : 2

On a donc 144,1 mmol de cations, ce qui correspond à 288,1 mmol d'acide citrique (55,35g) et nécessite donc 192.2 mmol d'éthylène glycol (11,92g)

Le protocole est le suivant :

- Addition de l'acide citrique et de l'éthylène glycol dans la solution de nitrates.
- La solution est vigoureusement agitée à 40°C pendant une nuit (pas de gélation observée, perte de 50 mL du volume total)
- Augmentation progressive de la température jusqu'à 70°C (5h), retrait de l'agitation magnétique (pas de changement observé)
- Chauffage à 100°C pendant 1 nuit
- Chauffage à 140°C pendant 6h (formation d'une mousse jaune)
- Calcination de la mousse à 200°C pendant une nuit (la mousse est devenue solide avec un dégradé de couleur : marron foncé en surface)
- Broyage de la mousse dure au mortier et pilon.

2) Broyage à billes de la poudre récupérée

- Configuration: broyage centrifuge (axe de rotation unique), 400 tr/min, 3h, changement de direction toutes les 5 min avec 2,5 min de pause (6h de broyage effectif)
- Média de broyage : zircone yttrée (ZrO_2), bol de broyage de 250 mL, billes de 10 mm en ZrO_2 , ratio volumique bille / poudre = 6 à 7
- Broyage en voie sèche

3) Calcination

- Configuration: four à moufle et creuset en MgO
- Conditions: sous air, 900°C pendant 6h avec une rampe en montée de 2°C/min et en descente de 5°C/min

Schéma du déroulement de la synthèse par co-précipitation

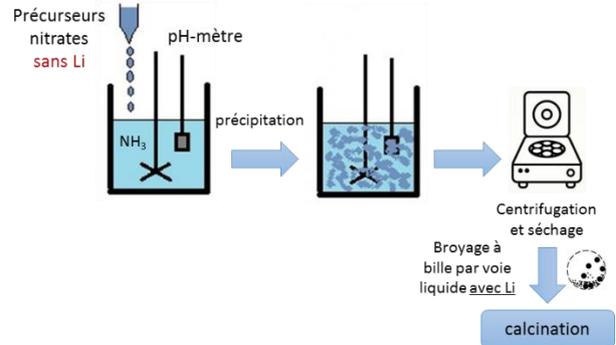
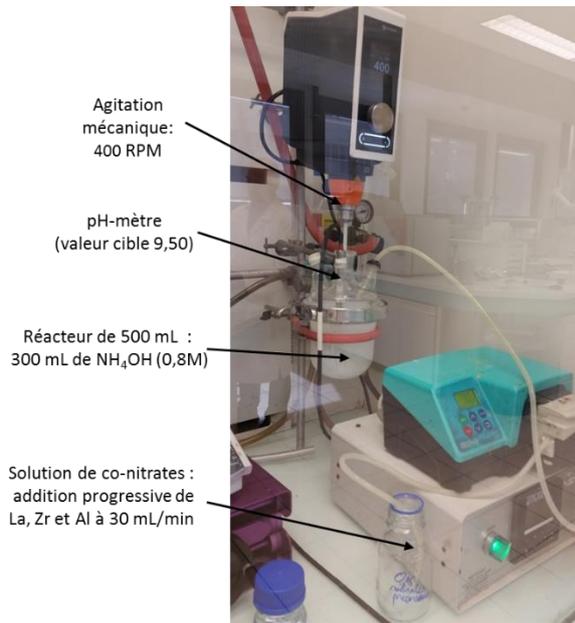
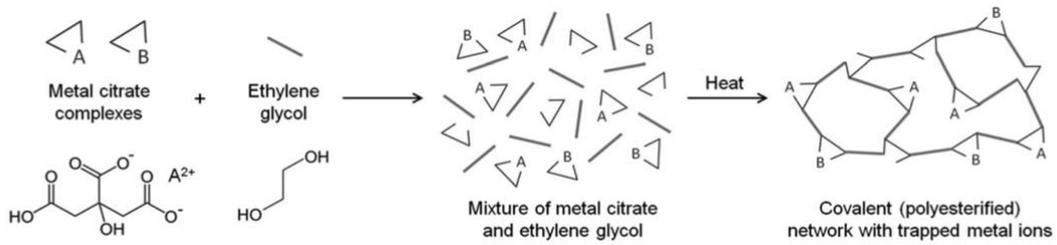
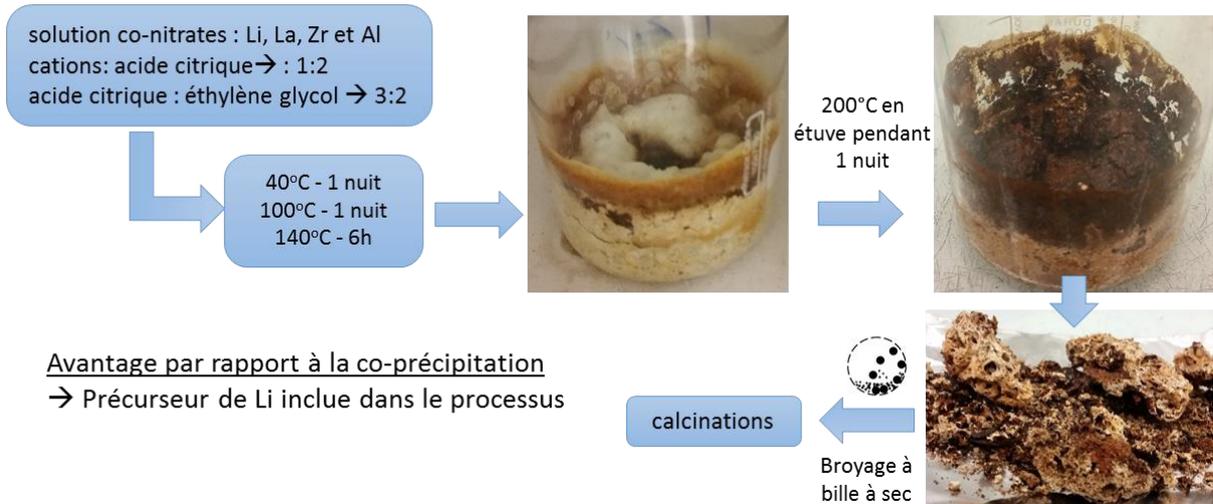


Schéma du déroulement de la synthèse sol-gel Pechini

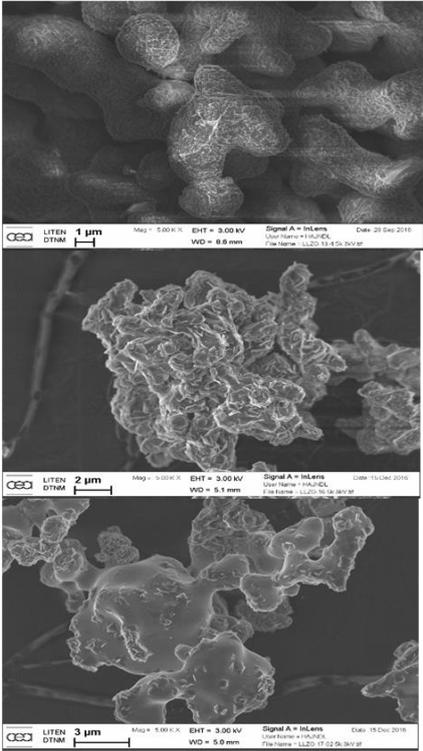
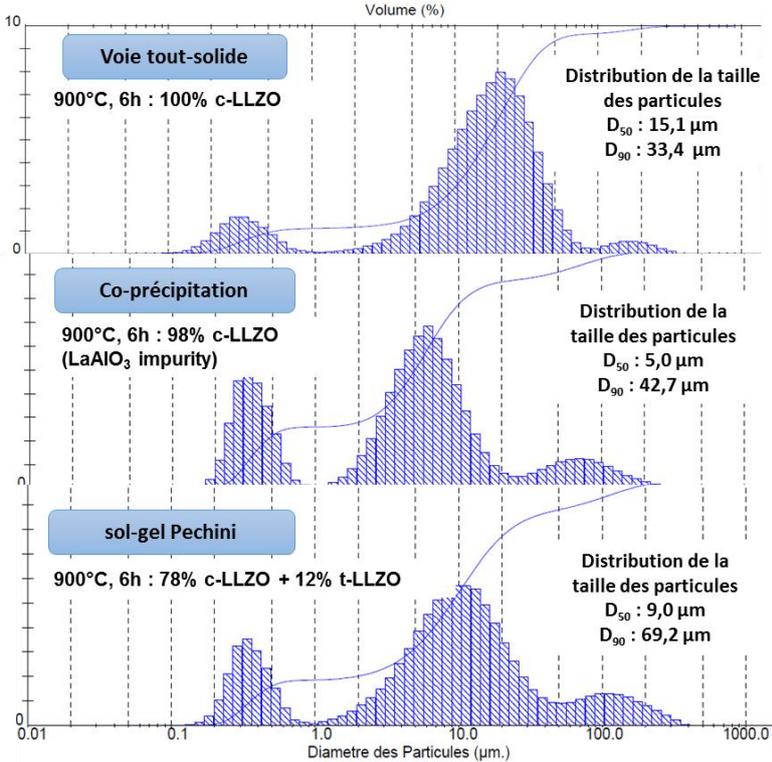


Schematic of the Pechini method of making metal/organic gels.



Avantage par rapport à la co-précipitation
 → Précurseur de Li inclue dans le processus

Bilan des différentes voies de synthèses (DRX, granulometrie, MEB)



Annexe 3 : Technique de diffraction des rayons X

Principe et conditions de mesures

L'analyse par diffraction des rayons X est une méthode d'analyse de la structure d'un matériau. Des rayons X de longueur d'onde λ vont irradier un échantillon constitué de familles de plans cristallin hkl parallèles séparés d'une distance d . Les rayons X sont alors diffractés dans une direction donnée pour chaque famille de plans réticulaire hkl qui vérifie la loi de Bragg (Figure 87) :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

avec θ le demi angle de diffraction et n l'ordre de réflexion.

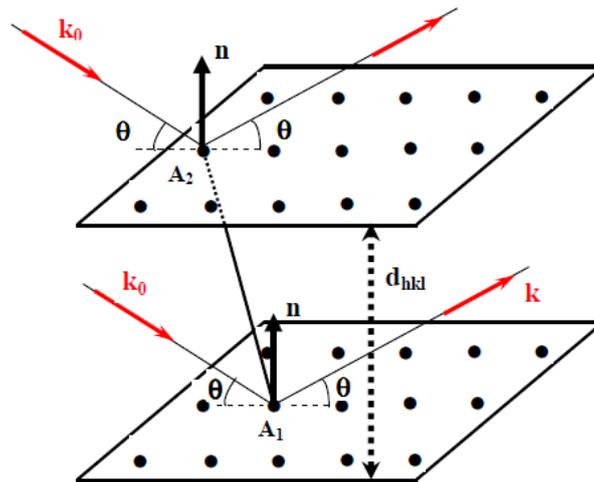


Figure 87 – Schéma représentant la diffraction des rayons X sur les plans (hkl) [1]

Il en résulte un diffractogramme, avec des pics d'intensités aux angles où la diffraction a eu lieu, caractéristique pour chaque structure cristalline existante.

Dans ces travaux de thèse, le diffractomètre utilisé (pour l'analyse des poudres et des pastilles) est un D8 Advance de la marque Brüker avec comme source de rayons X une anode (ou anticathode) en cuivre. La radiation $Cu K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) a été utilisée avec une fente de 2 mm en sortie. Un filtre nickel est présent pour supprimer la contribution de la raie K_{β} du cuivre. Le faisceau n'est cependant pas complètement monochromatique, en effet la raie $K_{\alpha 2}$ est toujours présente. Le diffractogramme résultant présentera donc les doublets $K_{\alpha 1}$ - $K_{\alpha 2}$ (Figure 88).

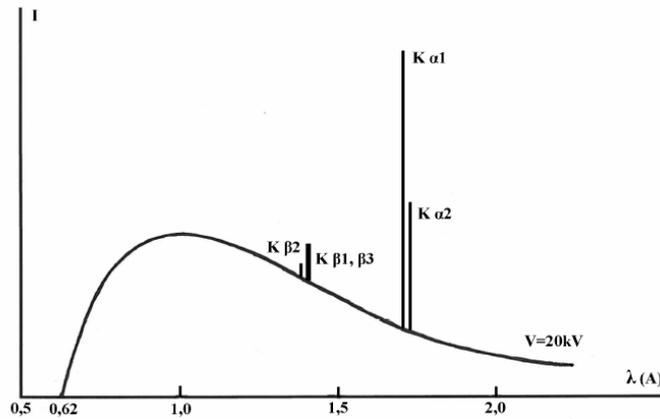


Figure 88 - Allure générale du spectre d'émission d'une anode de cuivre

Le détecteur linéaire 1D LYNXEYE™ a été utilisé. Le diffractomètre a une géométrie Bragg-Brentano avec une configuration dite « θ - 2θ » où la source RX est fixe (Figure 89).

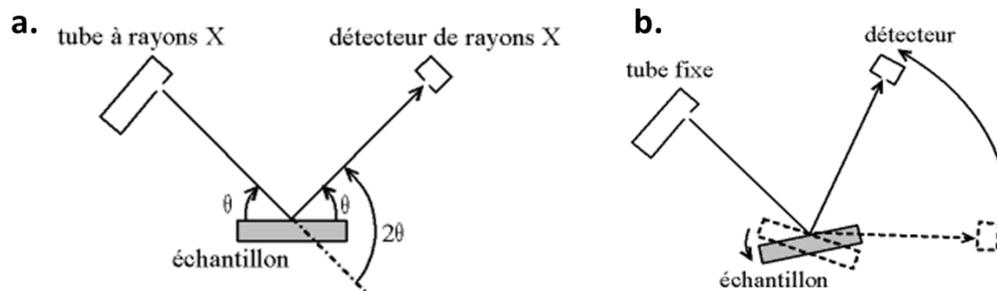


Figure 89 – Montage Bragg-Brentano (a), configuration « θ - 2θ » (b)

Analyse semi-quantitative par la méthode des « RIR »

Dans le cas d'un échantillon contenant un mélange de phases cristallines, plus une phase est présente en proportion importante, plus la surface nette de ses pics est grande. Cependant, chaque phase n'absorbe pas les rayons X de la même manière : certains composés sont plus transparents que d'autres. Il est donc nécessaire d'avoir un étalon interne comprenant une phase de référence R parfaitement cristallisée et de proportion connue C_R . Le rapport de l'intensité du pic de la phase i sur celui du pic de la phase R permet de remonter au coefficient d'étalonnage $m_{i/R}$:

$$\frac{C_i}{C_R} = m_{i/R} * \frac{I_i}{I_R}$$

Cette méthode est appelée RIR pour « Reference Intensity Ratio » ou « Rapport d'Intensité de Référence ».

Un cas particulier de cette technique est souvent utilisé pour déterminer la proportion entre plusieurs phases dans un échantillon. Celle-ci fait intervenir les coefficients « I/I_{cor} » présent dans les fiches PDF (Powder Diffraction File) de la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data). Ce coefficient représente, dans un mélange équimassique (50/50), le rapport de l'intensité de la raie la plus intense (100%) d'une phase i sur la raie 100% d'une phase référence de corindon ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) :

$$\frac{I}{I_{cor}} = \frac{I_{i,raie100}}{I_{corindon,raie100}}$$

En faisant le rapport de concentration de deux phase i et j à l'aide de ces coefficients d'étalonnages de références nous obtenons :

$$\frac{C_i}{C_j} = \frac{(I/I_{cor})_j}{(I/I_{cor})_i} * \frac{I_i}{I_j}$$

où la concentration et l'intensité du corindon ne sont plus présentes.

Nous pouvons donc nous affranchir de sa présence dans l'échantillon inconnu pour obtenir le rapport de concentration entre la phase i et j . Il suffit de mesurer l'intensité des raies 100% des phases du composé i et j . Cette méthode est dite « semi-quantitative » car les valeurs de I/I_{cor} des fiches PDF (observées ou théoriques) sont obtenues avec des conditions expérimentales différentes de celles du diffractogramme étudié.

Il est possible de travailler sur d'autres raies que celle à 100% à condition de multiplier le coefficient I/I_{cor} par l'inverse de l'intensité relative. Ainsi il est possible d'appliquer la méthode des RIR sur un « paquet de raies » de chacune des phases dans le but de minimiser l'erreur induite par une potentielle orientation préférentielle de certains plans.

Dans notre cas, cette technique sera principalement utilisée pour avoir un ordre d'idée de la proportion de la phase pyrochlore ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) par rapport à la phase principale, celle du LLZO cubique. Les raies 100% de ces deux phases sont généralement bien résolues tout en étant dans le domaine angulaire proche ($2\theta=28\text{-}32$).

[1] P. Gravereau, *Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres*. ICMCB-CNRS, 2012.

Annexe 4 : Granulométrie LASER en voie liquide

La granulométrie a pour but d'effectuer une mesure statistique de la taille des particules analysées. Elle a été réalisée par méthode optique qui fait appel à la diffusion, ou dispersion angulaire, de la lumière par les particules.

Le principe est le suivant : lorsqu'une particule est éclairée par une onde plane monochromatique – de type source LASER –, elle perturbe le trajet initial de l'onde. L'expérience consiste à mesurer l'intensité lumineuse diffusée en fonction de l'angle polaire. Les caractéristiques d'intensité, ou indicatrice de diffusion, varient de manière importante avec le paramètre de taille de la particule. Ce phénomène a été largement étudié, que ce soit pour des particules submicroniques ou de tailles plus importantes. En utilisant la théorie adéquate aux grandeurs mesurées il est possible de remonter au paramètre de taille depuis la mesure [1].

Les mesures par granulométrie LASER ont été réalisées grâce à un granulomètre LASER MALVERN (Mastersizer S modèle MSS) présenté sur l'Image 22. Le granulomètre est composé d'un émetteur LASER, d'un récepteur composé de capteurs angulaires et d'un espace entre les deux, où l'échantillon va circuler à travers une cellule. Les poudres sont dispersées dans de l'éthanol. Les agglomérats sont cassés en activant la sonde à ultrason pendant 3 minutes. La suspension circule devant le faisceau LASER à grande vitesse ce qui permet la mesure sur un grand nombre de points. Typiquement, l'appareil moyenne 20000 distributions de tailles de particules sur un échantillon.



Image 22 - Photographie du granulomètre LASER Malvern (Mastersizer S modèle MSS).

La modélisation des données expérimentales afin d'extraire les diamètres des particules est réalisée directement par l'équipement, en se basant sur la théorie de Mie. Cette théorie propose une solution particulière des équations de Maxwell décrivant la diffusion élastique d'une onde électromagnétique par une particule sphérique. Les résultats de granulométrie ne donnent donc aucune indication quant à la sphéricité des particules, du fait qu'elle présupposée.

Les feuilles de résultats donnent typiquement la distribution en diamètres, et des diamètres caractéristiques : D_{10} , D_{50} et D_{90} . Les D_x sont donc définis tels que x % du volume total des particules est attribué à des particules de diamètres inférieurs à D_x . Un point important est que la distribution des tailles de particules est donnée en volume, c'est-à-dire que le volume de la particule est mesuré, puis son diamètre calculé en supposant une sphère. Prenons par exemple une distribution de tailles de particules comporte 50 %, en nombre, de particules de diamètres de 1 μm et 50 %, en nombre, de diamètres de 10 μm . La seconde population représente un volume 1000 fois plus important que la première et donc, dans une distribution en volume, correspond à 99,9% du volume total.

- [1] A. KLEITZ and D. BOULAUD, "Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols," *Ref: TIP672WEB - "Mesures physiques,"* 10-Jul-1995. [Online]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/caracterisation-des-fluides-42540210/granulometrie-des-particules-en-mouvement-et-des-aerosols-r2360/>.

