



Batterie lithium tout solide : augmentation de la densité de courant critique et procédé innovant de fabrication

Thibaut Dussart

► To cite this version:

Thibaut Dussart. Batterie lithium tout solide : augmentation de la densité de courant critique et procédé innovant de fabrication. Autre. Sorbonne Université, 2021. Français. NNT : 2021SORUS396 . tel-03681942

HAL Id: tel-03681942

<https://theses.hal.science/tel-03681942>

Submitted on 30 May 2022

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

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



Thèse de doctorat de Sorbonne Université

Batterie lithium tout solide : augmentation de la densité de courant critique et procédé innovant de fabrication

Soutenue par

Thibaut Dussart

Le 19 octobre 2021

Ecole doctorale n°397

Physique et Chimie des Matériaux

Composition du jury :

Jean-Marie TARASCON

Professeur, Collège de France, Chimie du solide et de l'énergie

Président

Laurence CROGUENNEC

Directrice de Recherche CNRS, ICMCB

Rapporteure

Sylvain FRANGER

Professeur, Université Paris-Saclay, ICMMO

Rapporteur

Dominique LARCHER

Professeur, Université de Picardie Jules Verne, LRCS

Examineur

Philippe STEVENS

Senior scientist, EDF

Encadrant

Christel LABERTY-ROBERT

Professeure, Sorbonne Université, LCMCP

Directrice de thèse

Remerciements

Au Professeur au Collège de France Jean-Marie Tarascon pour me faire l'honneur d'être le président de mon jury de thèse,

À la directrice de recherche au CNRS Laurence Croguennec et au professeur de l'Université Paris-Saclay Sylvain Franger pour avoir accepté d'être les rapporteurs de mon travail de thèse,

Au Professeur de l'Université de Picardie Jules Verne Dominique Larcher pour avoir accepté d'être l'examineur de cette thèse,

À mes encadrants à EDF Philippe Stevens et Gwenaëlle Toussaint pour leur encadrement et leurs conseils,

Au professeur de Sorbonne Université Christel Laberty-Robert, ma directrice de thèse, pour son encadrement, sa confiance, sa rigueur, sa disponibilité et pour les discussions passionnantes que nous avons eu tout au long de ces trois années,

À Florence Babonneau et Christian Bonhomme pour m'avoir accueilli au sein du LCMCP,

À François Ribot pour m'avoir accueilli au sein du LCMCP, pour les mesures de diffusion du lithium et pour nos échanges de qualité,

À Julien Lhermenault pour m'avoir accepté au sein de son groupe,

À Corinne Pozzo Di Borgo pour son amitié, malgré le nombre important de commandes que je lui ai fait passer,

À Hélène Gervais et Diana Lesueur pour leur bonne humeur et leur aide,

À Marie-Christine Lenoir pour son aide et sa gentillesse,

À Isabelle Génois et Patrick Le Griel pour m'avoir formé au MEB, au TEM et à l'EDX, pour leur conseils bricolage et pour leur gentillesse,

À Mohamed Selmane pour m'avoir formé à la DRX et pour ses conseils,

À Nicolas Rividi et Michel Fialin du service Camparis pour avoir accepté d'analyser par microsonde électronique mes échantillons,

À Corinne Chanéac ma responsable de Master pour sa gentillesse et pour m'avoir recommandé auprès de Christel,

À Natacha Krins pour sa gentillesse et ses conseils,

À Damien Brégiroux pour nos discussions sur les céramiques,

À Arnaud Perez pour nos échanges toujours intéressants,

À tous les membres, anciens et actuels, de l'équipe RMES ; Laura, Florent, J-Luc, Antoine, Manel, Coline, Arvi, Jérémy, Jason, Agathe, Ronan, Léna, Milad, Adeline, Fatima ... ; pour leur amitié et leur bonne humeur,

À tous les membres du laboratoire, permanents et non permanents, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et de discuter,

Au islamo-gauchistes Agathe, Guillaume, Alexandre, Taleen, François, Ingrid ; et à l'anar de droite Raphaël pour avoir fait de ces trois années de thèse un moment un peu plus agréable à passer,

Au Saint B, notre QG, pour leur accueil et pour nous avoir permis de nous retrouver,

À ma famille qui m'a toujours soutenue,

À Alexandre,

J'exprime ma gratitude la plus sincère.

À mes grands-parents

Table des matières

Introduction	1
Bibliographie	5
Chapitre I.....	7
I. Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium	8
II. Les batteries tout solide	9
1. Les électrolytes	9
2. Verrous technologiques	12
3. Prototypes actuels de batterie tout solide.....	13
III. Conclusion et perspectives.....	25
Bibliographie	27
Chapitre II	35
I. Principe général.....	36
1. Circuit en courant continu	36
2. Circuit en courant alternatif	36
3. Modélisation et représentation	38
4. Conditions de l'analyse d'impédance	42
II. Propriétés électriques d'un solide.....	44
1. Relaxation diélectrique dans les matériaux.....	44
2. Distribution des temps de relaxation	45
3. Conductivité et diffusion dans un électrolyte solide.....	47
III. Interfaces et préparation de l'échantillon.....	48
IV. Interprétation des spectres d'impédance des conducteurs ioniques	49
V. Conclusion	51
Bibliographie	53
Chapitre III.....	57
I. État de l'art	58
1. Caractéristiques structurales	58
2. Synthèse	60
3. Interface avec le lithium	62
4. Conclusion intermédiaire et présentation des objectifs.....	72
II. Méthode.....	74

III. Résultats et discussion.....	76
1. Structure et microstructure du LLZO.....	76
2. Propriétés de conduction du lithium des pastilles de LLZO.	84
3. Etude de l'interface LLZO/Li	94
IV. Conclusion	109
Bibliographie	113
Chapitre IV	123
I. État de l'art	124
1. Introduction.....	124
2. Mécanisme	126
3. Frittage à froid de conducteurs des ions lithium : $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) et $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)	128
4. Frittage à froid du LLZO	132
5. Frittage à froid du LiFePO_4	135
6. Frittage à froid du V_2O_5	139
7. Conclusion	142
II. Frittage à froid du LLZO.....	143
1. Méthode.....	143
2. Résultats et discussion	145
4. Conclusion	157
III. Fabrication d'une batterie tout solide LFP/LLZO/LTO par le procédé de frittage à froid	158
1. Méthode.....	159
2. Résultats et discussion	160
3. Conclusion	172
IV. Perspectives : fabrication d'une batterie tout solide LFP/LLZO/Li par le procédé de frittage à froid	173
1. Méthode.....	174
2. Résultats et discussion	174
V. Conclusion	177
Bibliographie	179
Conclusion générale	186
Annexe 1	192
1. Principe	192
2. Mesures des temps de relaxation T1 et T2	193

Annexe 2	196
Annexe 3	198
Annexe 4	204

Introduction

Dans le cadre de l'accord de Paris sur le climat adopté en 2015, les pays du monde se sont engagés à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre afin de limiter l'augmentation moyenne de température en-dessous de 2°C. Pour satisfaire ces objectifs, la France a par exemple fixé dans la Programmation Pluriannuelle de l'Energie (PPE) une baisse de 14% de la consommation d'énergie en 2028 par rapport à 2012, un doublement par rapport à 2017 des capacités de production d'électricité renouvelable installée (102 à 113 GW en 2028) et l'arrêt de la vente de véhicules neufs émettant des gaz à effets de serre en 2040. Des systèmes de stockage de l'électricité (produite sans CO₂) performants pour une application stationnaires et mobiles, sont nécessaires afin d'atteindre ces objectifs. La technologie de batterie Li-ion est aujourd'hui largement utilisée dans les appareils électroniques portatifs, les véhicules électriques ou encore le stockage réseau. L'énergie spécifique et la densité d'énergie de cette technologie sont d'environ 260 Wh.kg⁻¹ et 770 Wh.L⁻¹, respectivement[1]. Cette énergie spécifique limite l'autonomie des véhicules électriques à quelques centaines de kilomètres (entre 200 et 600 km). L'énergie spécifique est le produit de la capacité massique par la tension de travail. Pour l'augmenter, plusieurs stratégies sont possibles. L'une d'entre elle vise à utiliser une électrode positive avec le plus haut potentiel possible (≤ 5 V vs Li/Li⁺) et une électrode négative avec le plus bas potentiel possible (0 V vs Li/Li⁺ c'est-à-dire l'électrode de lithium métallique). Cependant, à un potentiel de 5 V vs Li/Li⁺, l'électrolyte liquide organique s'oxyde réduisant l'efficacité coulombique. L'utilisation d'une électrode de lithium métallique en tant qu'électrode négative conduit à la formation de dendrites de lithium au cours des cycles de charge-décharge. De plus, l'électrolyte liquide organique est inflammable posant ainsi des problèmes de sécurité.

Ces problèmes peuvent être résolus par l'utilisation d'un électrolyte solide. En effet, les électrolytes solides sont non inflammables ce qui améliore la sécurité et certains sont stables sur une large fenêtre de potentiel ce qui permet d'utiliser un matériau d'électrode positive « haut potentiel ». Il existe une grande variété d'électrolytes solides comme les électrolytes inorganiques à base de sulfures ou d'oxydes, les polymères et les composites « polymère-

céramique »[1]. La clé dans cette technologie est l'utilisation du lithium métal comme électrode négative permettant d'augmenter la densité d'énergie[2].

De nombreux verrous restent encore à lever pour que cette technologie passe du laboratoire à la fabrication à grande échelle. Le contrôle des interfaces, dans l'électrode positive et entre l'électrolyte solide et le lithium, est primordial pour assurer de faibles résistances. Les variations de volumes des matériaux positifs au cours de l'extraction et de l'insertion du lithium dans leur structure mènent à des pertes de contact entre les particules du matériau actif et les particules d'électrolyte solide augmentant ainsi la résistance[3]. Une mauvaise interface entre l'électrolyte solide et le lithium est responsable d'une distribution hétérogène du champ électrique à l'interface et peut conduire à la formation de dendrites de lithium[4]. La compatibilité entre l'électrolyte solide et les matériaux de l'électrode positive est également un point clé. Par exemple, l'électrolyte solide polymère PEO/LiTFSI est stable sur une fenêtre de potentielle limitée et est alors surtout utilisé avec du LiFePO_4 . Pour faciliter les procédés de fabrication et limiter leur coût, les électrolytes solides doivent être stables dans une atmosphère sèche (<100 ppm). Les électrolytes de types sulfures, qui présentent une excellente conductivité ionique, sont sensibles à l'humidité et peuvent former le gaz extrêmement toxique H_2S . Les électrolytes de types oxydes présentent une meilleure stabilité chimique, en particulier le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ qui est stable sur une large fenêtre de potentiel, relativement stable à l'humidité et compatible avec un bon nombre de matériaux d'électrode positive [5]. Le principal inconvénient des oxydes est leur intégration dans les procédés de fabrication à cause de leur température de densification élevée ($\geq 1000^\circ\text{C}$) [5]. De nouveaux procédés de densification innovants doivent être développés afin de rendre ce type d'électrolyte plus attractif. Pour tenter de répondre aux problématiques évoquées ci-avant, nous avons choisi d'étudier, dans le cadre de ce travail de thèse, l'électrolyte de type oxyde $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ et son intégration dans les batteries tout solide par la mise en œuvre d'un nouveau procédé de frittage.

L'état de l'art sur les batteries lithium tout solide sera abordé dans le chapitre 1. Après une description du fonctionnement d'une batterie tout solide, les verrous technologiques de ce type de batterie seront exposés. L'un des verrous principal porte sur le procédé de fabrication de la batterie tout solide qui dépend du type de l'électrolyte. Les différents prototypes de batterie tout solide reportés dans la littérature feront l'objet d'une description détaillée en termes de procédé et de performances.

La caractérisation des matériaux et des interfaces est importante afin de mieux comprendre les processus mis en jeu et d'identifier les processus limitants les performances d'une batterie tout solide à base de $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique permettant d'étudier la mobilité dans les matériaux conducteurs ioniques. Elle permet aussi de caractériser les interfaces notamment entre l'électrolyte et le lithium. Cette technique d'analyse sera présentée et discutée dans le chapitre II.

L'utilisation d'une électrode de lithium métallique dans les batteries Li-ion conduit à la formation de dendrites de lithium, même à des courants faibles, qui peuvent perforer dans certains cas le séparateur et induire un court-circuit. Bien que la formation de dendrites à travers des électrolytes solides n'était pas suspectée dans un premier temps à cause de la dureté de ces matériaux, il a été montré qu'un électrolyte solide céramique n'empêche pas la formation de dendrites de lithium[6]. Les nombreux travaux de la littérature montrent qu'un certain nombre de paramètres influencent la croissance des dendrites dans les électrolytes : la microstructure, l'interface électrolyte/Li, la pression et la température. L'influence de la microstructure de l'électrolyte sur la formation des dendrites a jusqu'alors été étudiée séparément de la chimie et de la morphologie de l'interface électrolyte/Li. Le chapitre III de ce travail de thèse étudiera la croissance et l'impact des dendrites en fonction de l'interface électrolyte/Li et la composition chimique des joints de grain de l'électrolyte dense. L'objectif était de définir lequel de ces deux facteurs était prépondérant à la formation des dendrites de lithium.

Un autre enjeu de la technologie tout solide est le procédé de fabrication. Pour limiter les coûts et rendre la technologie tout solide attractive, il est préférable d'utiliser des procédés de fabrication peu coûteux et compatibles avec les procédés de fabrication des batteries Li-ion existants et déjà déployés pour faciliter l'implémentation de cette technologie. Cela exclu *a priori* les procédés de dépôt de couches minces comme le dépôt de couches atomiques (ALD) ou le dépôt physique par phase vapeur (PVD) très coûteux. Les procédés de type roll-to-roll, actuellement utilisés dans la fabrication des batteries Li-ion, reste donc à privilégier [7,8]. Les électrolytes de type « oxydes » sont densifiés à haute température (>1000 °C) et ces températures rendent leur densification coûteuse. De plus, des réactions secondaires se produisent entre les matériaux d'électrode et l'électrolyte, conduisant à la formation de nouveaux composés souvent peu conducteurs ou peu électro-actifs. Dans le chapitre IV de ce

travail, un nouveau procédé de densification à basse température ($<200\text{ }^{\circ}\text{C}$) sera étudié pour la fabrication de batterie tout solide. Dans ce cadre, nous avons fait tout d'abord le choix de ne pas utiliser une électrode de lithium métallique en guise d'anode mais plutôt un matériau de type oxyde. Cela permet de s'affranchir des problèmes liés à l'utilisation d'une électrode de lithium tout en mettant en place ce nouveau procédé.

Bibliographie

- [1] J. Janek, W.G. Zeier, A solid future for battery development, *Nat. Energy*. 1 (2016) 1–4. doi:10.1038/nenergy.2016.141.
- [2] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 414 (2001) 359–367. doi:10.1142/9789814317665_0024.
- [3] R. Koerver, W. Zhang, L. De Biasi, S. Schweidler, A.O. Kondrakov, S. Kolling, T. Brezesinski, P. Hartmann, W.G. Zeier, J. Janek, Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials-on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 2142–2158. doi:10.1039/c8ee00907d.
- [4] L. Porz, T. Swamy, B.W. Sheldon, D. Rettenwander, T. Frömling, H.L. Thaman, S. Berendts, R. Uecker, W.C. Carter, Y.M. Chiang, Mechanism of Lithium Metal Penetration through Inorganic Solid Electrolytes, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–12. doi:10.1002/aenm.201701003.
- [5] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 1–16. doi:10.1038/natrevmats.2016.103.
- [6] Y. Ren, Y. Shen, Y. Lin, C.W. Nan, Direct observation of lithium dendrites inside garnet-type lithium-ion solid electrolyte, *Electrochem. Commun.* 57 (2015) 27–30. doi:10.1016/j.elecom.2015.05.001.
- [7] K. Kerman, A. Luntz, V. Viswanathan, Y.-M. Chiang, Z. Chen, Review—Practical Challenges Hindering the Development of Solid State Li Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1731–A1744. doi:10.1149/2.1571707jes.
- [8] J. Schnell, T. Günther, T. Knoche, C. Vieider, L. Köhler, A. Just, M. Keller, S. Passerini, G. Reinhart, All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production, *J. Power Sources*. 382 (2018) 160–175. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.02.062.

Chapitre I

Etat de l'art

Sommaire

I.	Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium	8
II.	Les batteries tout solide	9
1.	Les électrolytes.....	9
2.	Verrous technologiques	12
3.	Prototypes actuels de batterie tout solide	13
III.	Conclusion et perspectives.....	25
	Bibliographie	27

Dans ce chapitre, nous allons aborder brièvement le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion et ses limites. Puis la technologie tout solide sera présentée et nous verrons ce qu'elle apporte en termes de sécurité et de densité d'énergie. A l'issue de la présentation des verrous technologiques, les grandes familles d'électrolytes solides seront présentées et nous verrons quels sont les avantages et les inconvénients de chacune. Nous nous focaliserons essentiellement sur les électrolytes inorganiques et il sera présenté quelques prototypes de batterie tout solide reportés dans la littérature. Nous discuterons en particulier, de leurs procédés de fabrication et de leurs performances.

I. Principe de fonctionnement d'une batterie au lithium

Une batterie de type Li-ion, initialement commercialisée par Sony en 1991, est composée d'une électrode positive, d'un séparateur polymère et d'une électrode négative. Un électrolyte liquide assure le transport des ions Li^+ d'une électrode à l'autre et il est composé d'un mélange de carbonates organiques dans lequel un sel de lithium (LiPF_6) est dissout. Chaque électrode est constituée d'un matériau actif (siège des réactions électrochimiques), d'un liant (polymère qui assure la cohésion entre les particules au sein de l'électrode) et de carbone (qui assure la conductivité électronique dans l'électrode). Le matériau actif de l'électrode positive est un oxyde lamellaire comme le LiCoO_2 ou le $\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$, spinelle comme le LiMn_2O_4 ou un polyanionique comme le LiFePO_4 . Celui de l'électrode négative est le graphite (pouvant être mélangé à une certaine quantité de SiO_x , SiC ou Si) ou le $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [1]. La Figure I.1 présente schématiquement le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion. Lors de la charge, le matériau actif de l'électrode positive s'oxyde ($\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$) et le matériau actif négatif se réduit ($\text{C}_6 + x\text{Li}^+ + xe^- \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$). Lors de la décharge, on observe les processus inverses. Le problème majeur des batteries Li-ion réside dans l'électrolyte qui est inflammable. De plus, le sel de lithium LiPF_6 peut conduire à la formation du gaz extrêmement toxique HF, s'il est exposé à l'humidité. Pour augmenter la densité d'énergie, une solution est d'utiliser une électrode négative de lithium métallique. Cependant, la formation rapide des dendrites, menant à un court-circuit, la rend jusqu'ici difficile à envisager.

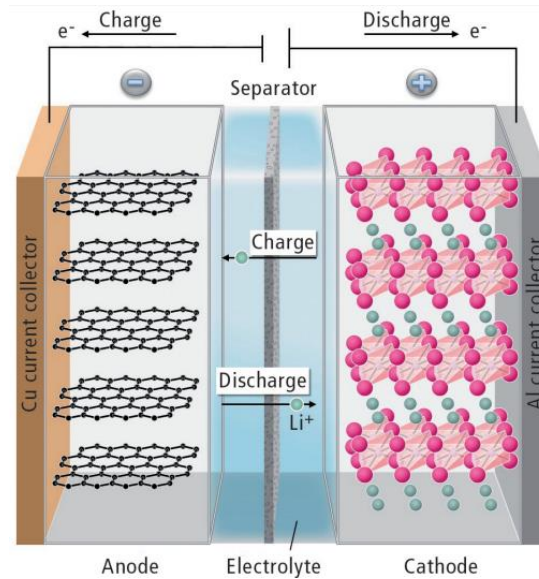


Figure I.1. Schéma d'une batterie Li-ion[2].

Par comparaison, une batterie lithium tout solide ne contient pas d'électrolyte liquide. L'électrolyte est un matériau solide conducteur de ions lithium qui n'est pas inflammable et qui est stable sur une large gamme de températures et de potentiel. Les matériaux actifs sont les mêmes (on peut également envisager d'utiliser des matériaux de cathode haut potentiel qui ne seraient pas stable dans un électrolyte liquide) sauf pour l'électrode négative pour laquelle le lithium est envisagé. Dans ce cas, les ions lithium se déposent sur l'électrode négative lors de la charge et s'en extraient lors de la décharge. Il existe deux types de batteries tout solide : les microbatteries (pour carte électronique par exemple) et les batteries massives. Dans ce travail nous discuterons exclusivement des batteries massives.

II. Les batteries tout solide

1. Les électrolytes

Depuis l'étude des solides Ag_2S et PbF_2 par Michael Faraday dans les années 1830, de nombreux électrolytes solides ont été découverts et étudiés[3]. On peut citer l'alumine β , matériau conducteurs des ions Na^+ et l'oxyde de polyéthylène (PEO) qui associé à un sel de lithium conduit les ions Li^+ [4,5]. Depuis la fabrication du LIPON dans les années 90, beaucoup de travaux ont permis de développer des électrolytes solides inorganiques conducteurs des ions

lithium comme la famille des perovskites[6], la famille des supers conducteurs ioniques du sodium (NASICON)[7], la famille des grenats[8] ou encore celle des sulfures[9].

Pour une application dans les batteries tout solide, les électrolytes solides ne doivent pas seulement posséder une conductivité ionique élevée, mais aussi être stables sur une large fenêtre de potentiel, être isolants électroniquement, chimiquement compatibles avec les autres composants de la batterie et posséder une très bonne stabilité thermique. La Figure I.2 regroupe les avantages et les inconvénients des oxydes, des sulfures et des polymères. Les oxydes présentent l'avantages d'avoir une bonne conductivité ionique (jusqu'à 10^{-3} S.cm⁻¹ à température ambiante), une excellente sélectivité, ils sont stables sur une très large gamme de températures et sont assez stables chimiquement. Leur intégration dans un procédé de fabrication est cependant difficile[10–12]. Les sulfures ont quant à eux une excellente conductivité ionique (jusqu'à 2×10^{-3} S.cm⁻¹ à température ambiante) et une excellente sélectivité. La ductilité de ces matériaux les rend facile à densifier par l'application d'une pression de plusieurs centaines de MPa à température ambiante. Ainsi les procédés de mise en forme sont plus faciles que ceux impliquant les oxydes qui nécessitent des températures de densification élevées (environ 1000 °C). Malgré ces avantages, la mauvaise stabilité chimique et électrochimique de ce type de matériaux demeure un problème[12,13]. Les électrolytes de type polymère sont eux facile à intégrer dans des procédés de fabrication déjà existants. C'est ici leur seul avantage puisqu'ils ont une mauvaise conductivité à température ambiante, ils sont peu stables chimiquement, électrochimiquement et thermiquement, et ils ont une mauvaise sélectivité ionique[14]. On peut retrouver également la famille des hybrides, c'est-à-dire un mélange d'un électrolyte polymère et d'un électrolyte inorganique. La combinaison des deux types d'électrolyte pourrait idéalement améliorer les propriétés, notamment améliorer l'intégration d'un électrolyte céramique dans un procédé de fabrication simple et peu coûteux. Cependant les électrolytes hybrides souffrent des inconvénients des deux familles ce qui les rends finalement peu attractifs à l'heure actuelle[15].

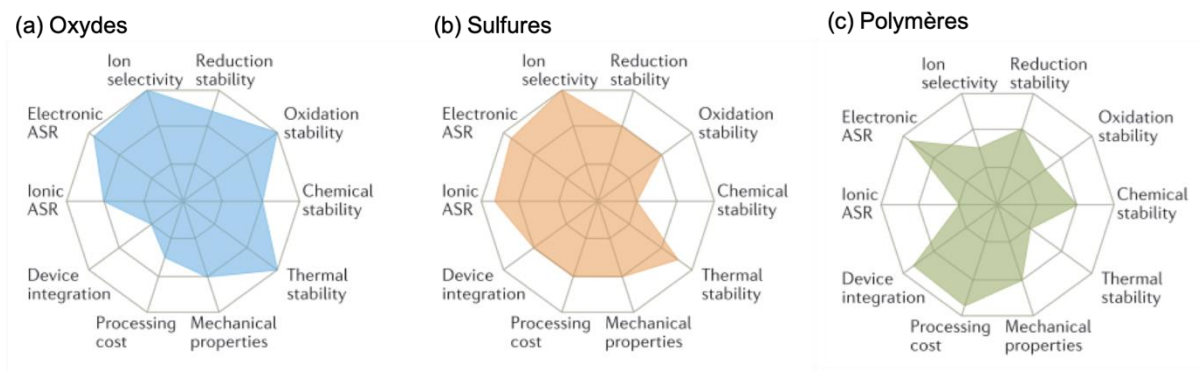


Figure I.2. Performances de différentes classes d'électrolyte solides : (a) les oxydes, (b) les sulfures et (c) les polymères (et hybrides)[16].

Les principaux électrolytes solides inorganiques qui sont envisagés pour les batteries tout solide sont les oxydes à structure perovskites, NASICON, les grenats et les sulfures. Notons que le LIPON qui a une conductivité de l'ordre de 10^{-6} S.cm $^{-1}$ est utilisé dans les microbatteries tout solide (déposition du LIPON par pulvérisation au magnétron).

Bien que la conductivité de la pervoskite $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ soit excellente (jusqu'à 10^{-3} S.cm $^{-1}$ à température ambiante), les ions Ti^{4+} sont réduits en Ti^{3+} au contact du lithium ce qui empêche son utilisation avec du lithium métallique[6].

La structure des matériaux de type NASICON de formule $\text{NaA}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}$ ou Zr) est constituée de tétraèdres PO_4 et d'octaèdres AO_6 formant un réseau de diffusion 3D[7,17]. Deux sites sont occupés par les ions Na^+ , M1 et M2 en position 6b et 18e respectivement, et les ions diffusent sur l'axe c d'une position à l'autre. Le composé analogue $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (LTP) a été synthétisé par Delmas et co-auteurs en 1988. Ce composé présente une symétrie rhomboédrique de groupe d'espace $R\bar{3}c$ et une conductivité ionique de $2,0 \times 10^{-6}$ S.cm $^{-1}$ à 25°C[18,19]. La taille des tunnels de diffusion peut être ajustée par changement du cation tétravalent. Le matériau $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ présente la conductivité ionique la plus élevée parmi la série $\text{A} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Hf}$ [20]. La conductivité du matériau peut être augmentée par dopage avec un cation trivalent notamment à l'aluminium afin d'obtenir le matériau $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) ayant une conductivité ionique de 7×10^{-4} S.cm $^{-1}$ [21]. Cependant, ce matériau est instable vis-à-vis du lithium métallique. En effet, les ions Ti^{4+} peuvent facilement être réduits en Ti^{3+} par le lithium entraînant une dégradation de l'interface électrolyte/lithium [22,23]. Le matériau analogue $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ présente l'avantage

d'être stable sur une plus large fenêtre de potentiel ce qui en fait un électrolyte solide prometteur[24,25].

Les grenats, qui seront abordés plus en détail dans le chapitre 3, ont été découverts en 1969[26] et de nombreux matériaux dérivés ont par la suite montré une conductivité ionique élevée (jusqu'à 10^{-3} S.cm⁻¹) à température ambiante[27].

Kanno et co-auteurs ont obtenu plusieurs matériaux de type thio-LISICON, notamment $\text{Li}_{4+x}\delta(\text{Ge}_{1-\delta-x}\text{Ga}_x)\text{S}_4$ qui présente une conductivité ionique de $6,5 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ à 25°C et une excellente stabilité électrochimique (jusqu'à 5V vs Li/Li⁺)[28]. D'autres composés du système $\text{Li}_2\text{S-GeS}_2\text{-P}_2\text{S}_5$ (LGPS) ont été proposés par Kanno. De formule générale $\text{Li}_{4-x}\text{Ge}_{1-x}\text{P}_x\text{S}_4$, le matériau obtenu pour $x=0,75$ possède la plus haute conductivité ionique de $2,2 \times 10^{-3}$ S.cm⁻¹ à 25°C[29].

Parmi les électrolytes polymères, le PEO (associé à un sel de lithium) a été largement étudié. Il a l'avantage d'être flexible et d'avoir une bonne stabilité chimique et électrochimique pour un polymère[30]. Cependant sa conductivité ionique à température ambiante est faible (10^{-7} S.cm⁻¹). En effet, les masses moléculaires étudiées jusqu'ici ne permettent pas d'éviter la cristallisation du polymère à température ambiante[31]. En effet les phases amorphes du PEO sont plus conductrices ioniques que les phases cristallines. Par ajout d'un matériau inorganique, la température de transition vitreuse peut être diminuée ce qui permet de limiter la cristallisation du polymère[32–34]. On parle alors d'électrolyte hybride. Lorsque le PEO est mélangé à un matériau inorganique conducteur des ions lithium (on parle de « filler »), la faible conductivité ionique du polymère est augmentée ($10^{-5} - 10^{-4}$ S.cm⁻¹ à 30°C) [35–37]. L'origine de l'amélioration des propriétés de conduction reste floue et semble être principalement liée à une diminution de la cristallinité du polymère. Des résultats similaires sont obtenus en mélangeant des PEO avec des oxydes non conducteurs comme les silices et les alumines[38–40].

2. Verrous technologiques

De nombreux verrous technologiques restent encore à lever pour que cette technologie passe du laboratoire à la fabrication à grande échelle. Le contrôle des interfaces, dans l'électrodes positive et entre l'électrolyte solide et le lithium, est primordial pour assurer de

faibles résistances et de longues durées de vie. Les variations de volumes des matériaux positifs au cours de l'intercalation-désintercalation électrochimique du lithium dans leur structure mènent à des pertes de contact entre les particules du matériau actif et les particules d'électrolyte solide augmentant ainsi la résistance[41]. Côté négatif, la formation de dendrites est également observée, due à une distribution hétérogène du champ électrique à l'interface causée par des interfaces électrolyte/Li et électrolyte/positive de mauvaises qualités[42]. La compatibilité chimique et électrochimique entre l'électrolyte solide et les matériaux de l'électrode positive est également un point clé. Par exemple, l'électrolyte solide polymère PEO/LiTFSI utilisé dans les batterie LMP® est stable sur une fenêtre de potentielle limitée (jusqu'à 4,2 V versus Li/Li⁺) et est alors surtout utilisé avec du LiFePO₄[43]. Pour faciliter les procédés de fabrication et limiter leur coût, il est préférable d'avoir des électrolytes solides stables dans une atmosphère sèche (<100 ppm H₂O). Les électrolytes de types sulfures, qui présentent une excellente conductivité ionique, sont sensibles à l'humidité et peuvent former le gaz extrêmement toxique H₂S. Les procédés impliquant les électrolytes de type sulfure doivent ainsi être mis en place dans une atmosphère extrêmement sèche. Les électrolytes de types oxydes présentent une meilleure stabilité chimique, en particulier le Li₇La₃Zr₂O₁₂ qui est stable sur une large fenêtre de potentiel, relativement stable à l'humidité, compatible avec un bon nombres de matériaux d'électrode positive et surtout il est stable au contact du lithium[44]. Le principal inconvénient des oxydes est leur intégration dans les procédés de fabrication à cause de leurs températures de densification élevée (>1000 °C)[44]. De nouveaux procédés de densification innovants doivent être développés afin de rendre ce type d'électrolyte plus attractif.

3. Prototypes actuels de batterie tout solide

L'objectif de cette partie est de présenter les procédés de fabrication de batteries tout solide impliquant les différentes familles d'électrolytes. Nous avons choisi de présenter quelques exemples remarquables de la littérature et nous allons décrire les procédés de fabrication et les performances de ces batteries. Les procédés et performances sont comparés à la fin de cette partie dans le Tableau I.1.

a. Batterie tout solide à base d'électrolyte polymère

Nous avons vu plus haut que les polymères sont la famille d'électrolyte solide la plus facile à intégrer dans un procédé de fabrication compatible avec les procédés actuels des batteries Li-ion. Hovington et co-auteurs ont préparé des électrodes de LiFePO_4 (LFP) mélangé à du PEO-LiTFSI et à du noir de carbone (54% en masse de matière active) dans l'eau[45]. L'encre a été déposée sur un collecteur de courant enduit de carbone pour diminuer la résistance de transfert de charge entre les particules et le collecteur. Pour fabriquer la membrane de PEO-LiTFSI (qui joue le rôle de séparateur et d'électrolyte), les auteurs ont dissous le PEO et les LiTFSI (3M) dans de l'acétonitrile. Puis, le mélange a été coulé et évaporé à 80°C . La membrane a ensuite été déposée sur la cathode, puis le lithium sur la membrane. L'ensemble a été pressé à 0,2 MPa, cyclé à cette pression et à 70°C (les auteurs ne précisent pas si la pression exercée lors du cyclage est la même que celle appliquée lors de la fabrication). Ce procédé de fabrication par enduction est simple à mettre en œuvre à l'échelle industrielle. La Figure I.3 montre la vue en coupe de cette batterie et les performances électrochimiques. Une bonne cyclabilité a été obtenue à un régime de C/3 (80% de la capacité initiale à environ 1200 cycles). Ces bonnes performances sont obtenues à une température de 70°C , ce qui reste encore élevé. Dans cette étude, les performances sont liées à la nano-structuration du matériau actif utilisé.

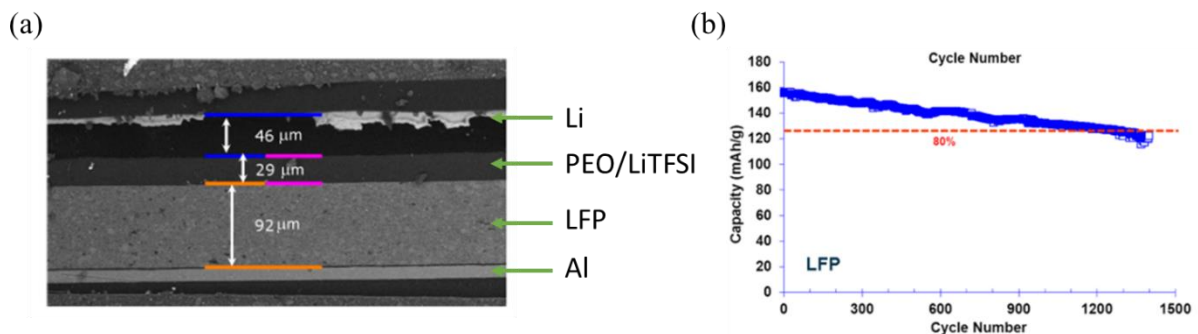


Figure I.3. Batterie tout solide LFP/PEO-LiTFSI/Li. (a) Image de microscopie électronique à balayage de la coupe de la batterie microscopie. La différence de contraste du lithium a été attribuée par les auteurs à son exposition à l'air. (b) Capacité de la batterie versus nombre de cycles à C/3 et à 70°C [46].

b. Batterie tout solide à base d'électrolyte sulfure

A ce jour, les prototypes de batteries tout solide ayant les meilleures performances utilisent un électrolyte de type argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$. Dans cette partie, nous verrons à travers deux exemples les procédés de mise en forme de batterie tout solide à base d'argyrodite et les performances de ces batteries.

Pour fabriquer leur batterie tout solide, Nam et co-auteurs ont préparé des électrodes par voie sèche ou par voie avec solvant[47]. Pour la voie sèche, l'électrolyte solide $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et le matériau $\text{LiNi}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_2$ (NMC622) dans différentes proportions ont été mélangés avec du carbone. Pour la voie avec solvant (xylène), ces matériaux ont été mélangés avec un liant polymère, le butadiène-acrylonitrile (NBR). L'encre ainsi préparée a été déposée sur un collecteur de courant puis les électrodes ont été séchées à 120°C . Les électrodes ont ensuite été déposées sur une pastille d'électrolyte solide puis une feuille de Li-In a été déposée de l'autre côté de la pastille. L'ensemble a été pressé à 370 MPa. La Figure I.4 montre le profil de la charge/décharge pour différentes compositions de matériau actif (70%, 80% ou 85% en masse). En diminuant la quantité de NMC (le grammage des électrodes), les auteurs ont montré que la capacité gravimétrique de la cathode était augmentée. On peut supposer qu'en diminuant la quantité d'électrolyte solide dans l'électrode, le nombre de contacts entre les particules de NMC et l'argyrodite est plus faible ou qu'une moins bonne percolation est obtenue. Ainsi la totalité de la NMC n'est pas électrochimiquement active. La deuxième observation qui peut être faite porte sur l'influence du procédé de préparation des électrodes. Lorsque les électrodes ont été préparées avec le solvant, les performances électrochimiques sont moins bonnes. D'après les auteurs, l'électrolyte solide s'est dégradé dans le solvant ce qui pourrait réduire sa conductivité ionique. Le choix du solvant est donc primordial dans la fabrication, à l'aide d'une encre, d'électrodes contenant de l'argyrodite. L'utilisation de procédés secs (comme l'extrusion sans solvant par exemple) peut palier à ces problèmes de réactivité chimique entre l'argyrodite et le solvant. En remplaçant l'électrode de Li-In par une électrode de graphite préparée selon le procédé décrit plus haut, les auteurs ont fabriqué une batterie tout solide NMC622/argyrodite/graphite en configuration poche ayant une capacité de décharge de 121 mAh.g_{NMC}⁻¹ à C/25. Ils ont obtenu une densité d'énergie gravimétrique de 184 Wh.kg⁻¹ et

volumétrique de 432 Wh.L⁻¹. Cette étude montre bien l'impact du procédé de fabrication dans les performances des batteries tout solide.

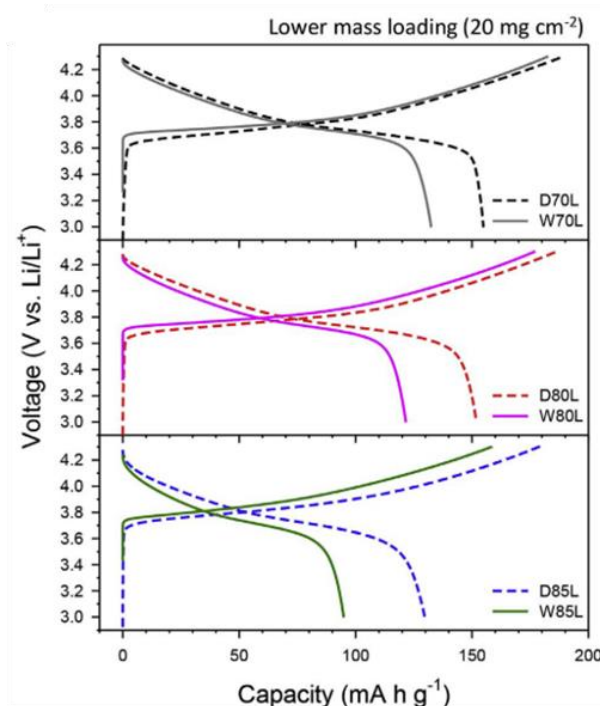


Figure I.4. Profil de charge/décharge des batterie NMC622/LiIn. « D » et « W » signifient respectivement qu'un procédé sec ou avec solvant a été utilisé[47].

Un autre exemple de batterie à base d'argyrodite est l'étude remarquable menée par Samsung sur une batterie NMC/argyrodite/AgC. Les auteurs n'ont pas utilisé directement du lithium comme électrode négative mais ils se sont servis de l'électrode positive comme source de lithium pour le déposer *in situ* lors de la première charge. Le matériau actif à forte teneur en nickel (NCM pour $\text{LiNi}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$) combiné à une électrode négative constituée de nanoparticules d'argent dispersées dans du noir de carbone sur une épaisseur de 5 μm a permis un dépôt uniforme du lithium à partir de l'électrode positive (Figure I.5). Comme le montre la Figure I.6, les performances électrochimiques à une vitesse de décharge de 0,33C sont bonnes puisqu'une capacité de 625 mAh a été obtenue, ce qui conduit à une densité d'énergie volumique d'environ 900 Wh.L⁻¹[48]. Bien que l'utilisation d'argent dans une batterie ne soit pas industrialisable à cause de son prix, cette étude a le mérite d'avoir montré qu'une densité d'énergie volumique élevée et qu'une bonne cyclabilité (1000 cycles) peuvent être obtenus pour

une batterie lithium tout solide. Par comparaison, les densités d'énergie volumique dans la technologie Li-ion sont d'environ 400-450 Wh.L⁻¹.

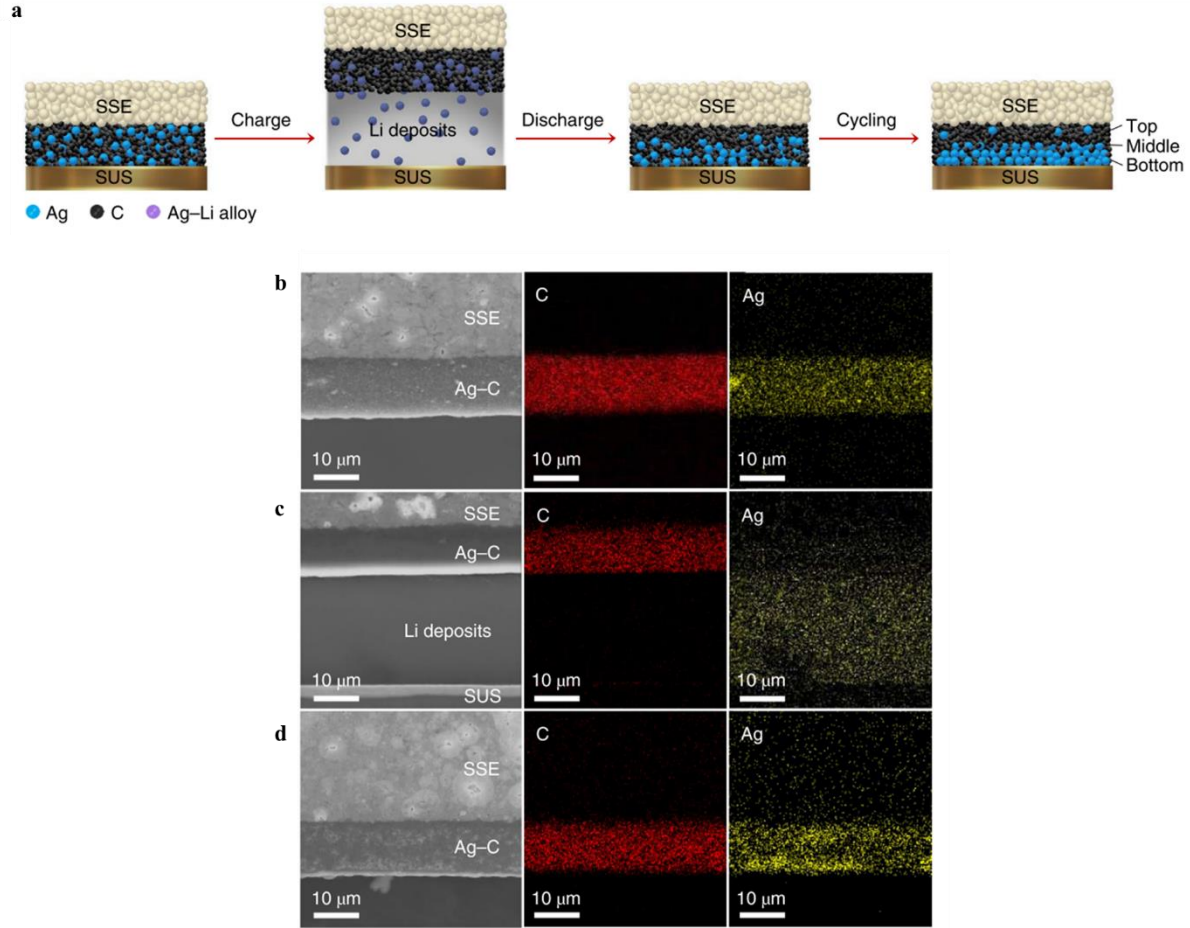


Figure I.5. Dépôt et dissolution stable du lithium à l'électrode composite AgC. (a) Schéma de la déposition et de la dissolution du lithium sur le collecteur de courant en acier avec le carbone et les nanoparticules d'argent durant les cycles de charge/décharge. (b-d) Coupe en microscopie électronique à balayage et analyse par spectroscopie de dispersion des rayons X correspondante de l'électrode composite AgC. (b) Vierge, (c) après une charge à 0,68 mA.cm⁻² et (d) après une décharge à 0,68 mA.cm⁻² (fenêtre de potentiel 2,5-4,25 V versus Li/Li⁺ à 60 °C)[48].

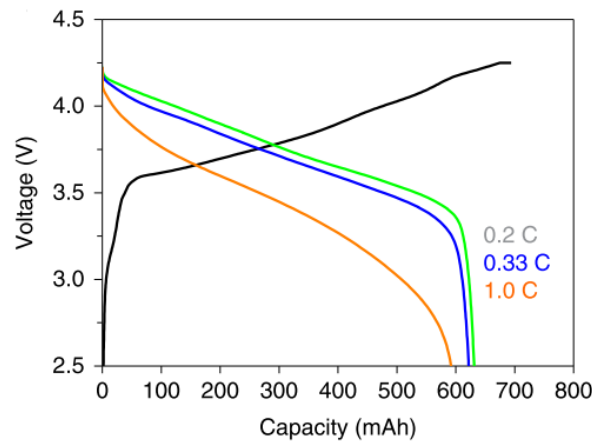


Figure I.6. Test de capacité selon la vitesse de décharge de la batterie tout solide présentée par Samsung à 60 °C[48].

c. Batterie tout solide à base d'électrolyte oxyde

Dans le cas des batteries à base d'électrolyte oxyde, une difficulté sera d'assurer la conductivité ionique dans l'électrode à cause de la formation de phases résistives aux températures élevées de mise en forme de la céramique. La solution la plus simple est de réaliser une électrode composite contenant un polymère conducteur des ions Li^+ et un sel de lithium, et dans ce cadre plusieurs assemblages ont été testés. Ce type d'électrode est composé du matériau actif, d'un liant, d'un conducteur ionique et d'un conducteur électronique. Du et co-auteurs ont fabriqué une batterie tout solide à base de LLZO dopé Ta avec une cathode composite composée d'un liant polymère (PVdF), d'un sel de lithium ($\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI)), de LFP et de noir de carbone (KB). Le LiTFSI est un sel de lithium qui assure la conduction des ions lithium dans cette électrode. Une feuille de lithium a été utilisée comme électrode négative et simplement pressée contre la pastille de LLZO. Il n'est pas précisé dans cet article la valeur de résistance à l'interface entre le LLZO et le lithium. A 25°C, les auteurs ont mesuré une résistance totale de 19 k Ω et de 1750 Ω à 60°C. Au bout de 100 cycles à 0,05C et à 60°C, la batterie a présenté une rétention de capacité de 93%[49]. Même si les performances de cette batterie sont bonnes (Figure I.7), l'épaisseur de la couche d'électrolyte étant de 1 mm, on peut supposer la densité d'énergie faible. De plus, l'utilisation du PVdF/LiTFSI comme

conducteur ionique dans l'électrode positive composite oblige un cyclage en température car la conductivité de cet électrolyte est faible à température ambiante.

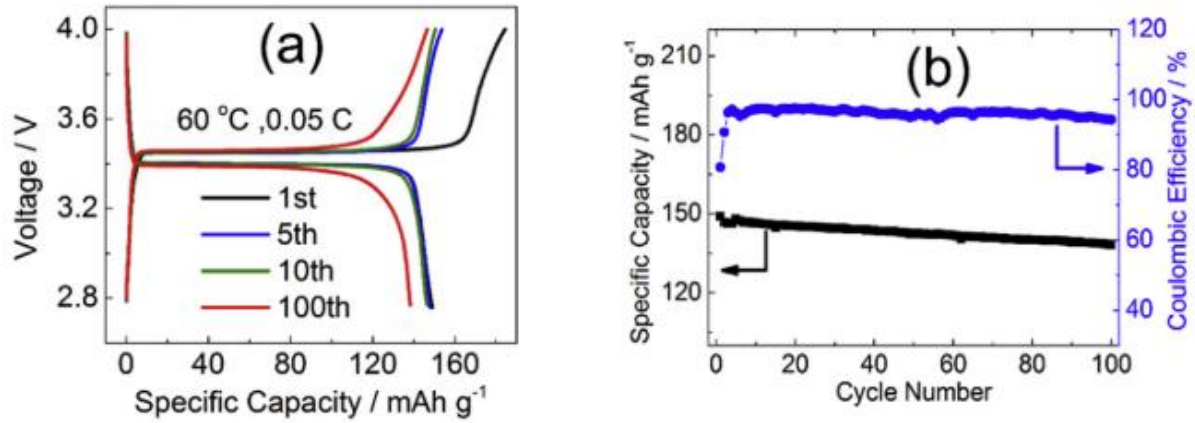


Figure I.7. Performances électrochimiques de la batterie LFP:KB:PVDdF:LiTFSI/LLZTO/Li . (a) Cycles de charges-décharges d'une cellule LFP:KB:PVDdF:LiTFSI/LLZTO/Li avec un rapport massique LiTFSI sur LFP de 75%, mesurés à 0,05C à 60°C. (b) Efficacité coulombique et capacité spécifique de décharge en fonction du nombre de cycles[49].

D'autres configurations d'électrode faisant intervenir le LLZO dans l'électrode ont été testées. Ren et co-auteurs ont proposé des architectures poreuses de LLZO dans lesquelles le matériau actif LiCoO₂ a été infiltrée par voie sol-gel[50]. L'architecture poreuse est composée de deux couches, une couche de LLZO dopé Ta dense et l'autre poreuse qui a été obtenue par un processus multi-étapes faisant intervenir des températures élevées (900°C pendant 6h puis 1100°C pendant 4h) (Figure I.8).

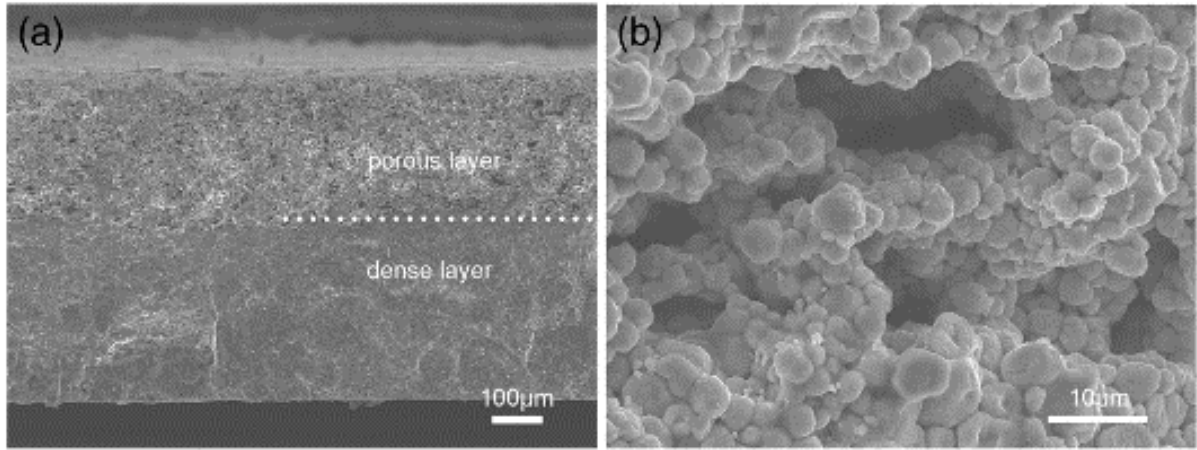


Figure I.8. Image MEB de la structure double-couche de LLZO-Ta en vue d'ensemble (a) et l'agrandissement sur la couche poreuse (b)[50].

La cellule présente une résistance totale élevée ($> 8 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) ce qui contribue à de faibles performances électrochimiques Figure I.9. Les inconvénients de cette approche sont la quantité de matière active dans l'électrode (ici un grammage de $2,9 \text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) ainsi que l'interface $\text{LiCoO}_2/\text{LLZO}$ difficile à maîtriser par ce procédé d'imprégnation.

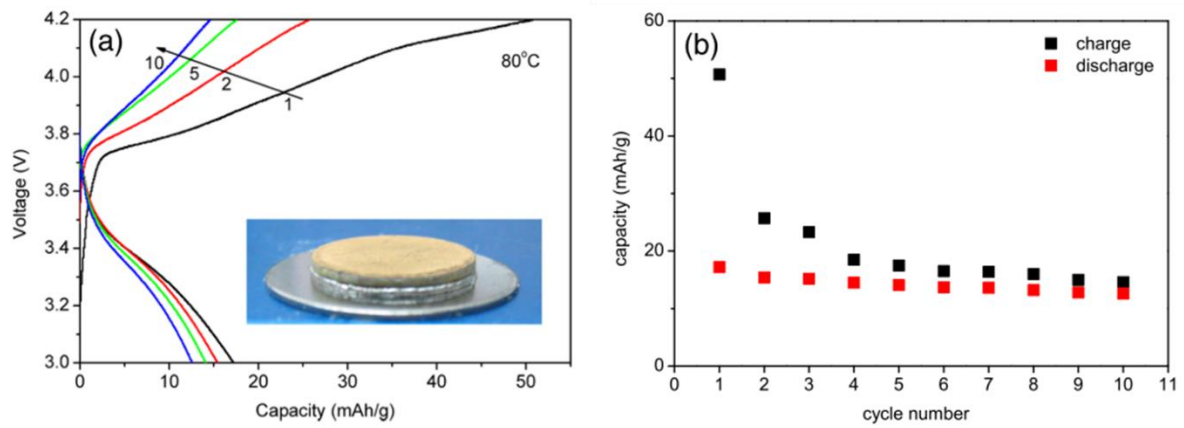


Figure I.9. Performances de la batterie LCO/LLZO/Li. (a) Courbes de charge/décharge à 80°C et (b) capacité en fonction du nombre de cycle[50].

Afin de minimiser la résistance ohmique dans l'électrode, Han et co-auteurs ont proposé d'encapsuler le LiCoO_2 et le LLZO dans une matrice de $\text{Li}_{2,3-x}\text{C}_{0,7+x}\text{B}_{0,3-x}\text{O}_3$ assurant la circulation des ions Li^+ entre les matériaux (conductivité ionique de la matrice de $5 \times 10^{-6} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$

¹). Dans cette batterie, une électrode négative composée d'une feuille de lithium a été utilisée. Une capacité spécifique de $94 \text{ mAh.g}_{\text{LCO}}^{-1}$ a été obtenue après 100 cycles à $0,05\text{C}$ à 25°C [51]. Dans cette étude la quantité de matériau actif est de 1 mg.cm^{-2} et l'électrode est composé à 58% en masse de LiCoO_2 . Il y a donc une masse de matériaux inactifs importante ce qui explique la faible densité d'énergie. De plus, puisque l'électrode ne contient pas de carbone, on peut supposer que la percolation électronique est mauvaise et qu'ainsi une partie seulement de LiCoO_2 est actif.

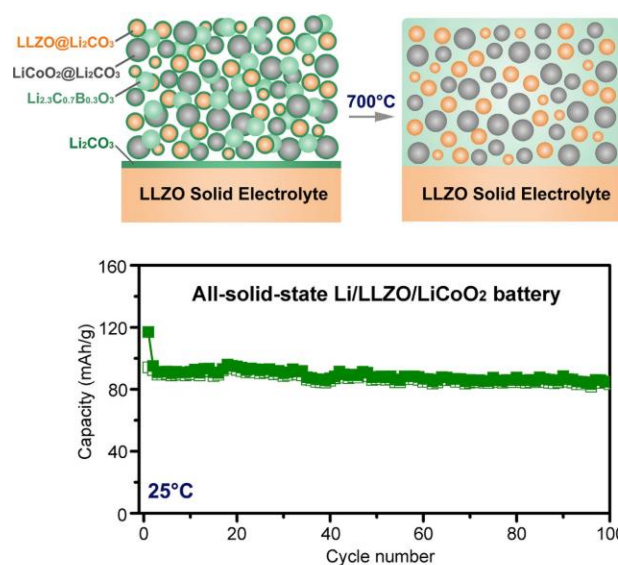


Figure I.10. Schéma de la batterie fabriquée par Han et co-auteurs et capacité au cours du cyclage[51].

Finsterbusch et co-auteurs ont fabriqué une électrode positive composite en déposant une pâte composée de LiCoO_2 , de Ta-LLZO (2 :1) et de liants organiques sur une pastille de Ta-LLZO. Un traitement thermique à 1050°C a ensuite été effectué pour décomposer les composants organiques et assurer un bon contact entre la cathode et le support (les auteurs ne mentionnent pas la densité relative de l'électrode positive composite qui est pourtant un paramètre important pour assurer une bonne conductivité ionique)[52]. Ils ont montré par analyse calorimétrique et par diffraction des rayons X (Figure I.11) qu'aucune phase secondaire majeure n'a été formée en-dessous de 1085°C . On peut ici remarquer que certains pics apparaissent néanmoins sur le diagramme de diffraction et que des pics n'ont pas été indexés. Miara et co-auteurs ont montré par analyse calorimétrique et diffraction des rayons X

que des phases secondaires apparaissent dès 600°C[53] ce qui remettrait en question le traitement thermique à haute température proposé par Finsterbusch. Néanmoins la cellule assemblée par Finsterbusch et co-auteurs, composée de l'électrode positive composite $\text{LiCoO}_2/\text{Ta-LLZO}$ (sans carbone), d'une pastille de Ta-LLZO et d'une feuille de lithium, a une capacité de 0,84 mAh.cm⁻² à 100°C ce qui correspond à 81% de la capacité théorique de l'électrode positive (Figure I.12a). Au cours du cyclage, l'efficacité coulombique demeure supérieure à 99% mais la capacité de charge diminue au cours des cycles (Figure I.12b). L'électrode positive d'une épaisseur de 25 μm ne contient pas de carbone donc la conductivité électronique est faible et on peut ici encore faire l'hypothèse qu'une partie du LiCoO_2 n'est pas actif ce qui expliquerait la faible capacité initiale. Les auteurs ont proposé que cette perte de performance au cours du cyclage est due à des pertes de contact entre les particules. Les auteurs travaillent ici avec une pastille épaisse de Ta-LLZO (500 μm) ce qui conduirait à une énergie spécifique de seulement 11 Wh.kg⁻¹[54].

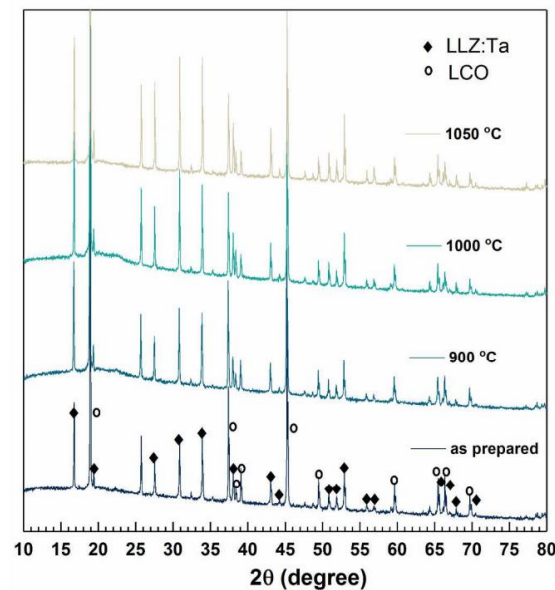


Figure I.11. Stabilité entre le LiCoO_2 et le LLZO en température. Digrammes de diffraction des rayons X d'une mélange 1/1 de Ta-LLZO (symboles pleins) et de LiCoO_2 (symboles vides) ayant subi un traitement thermique de 2h à différentes températures[52].

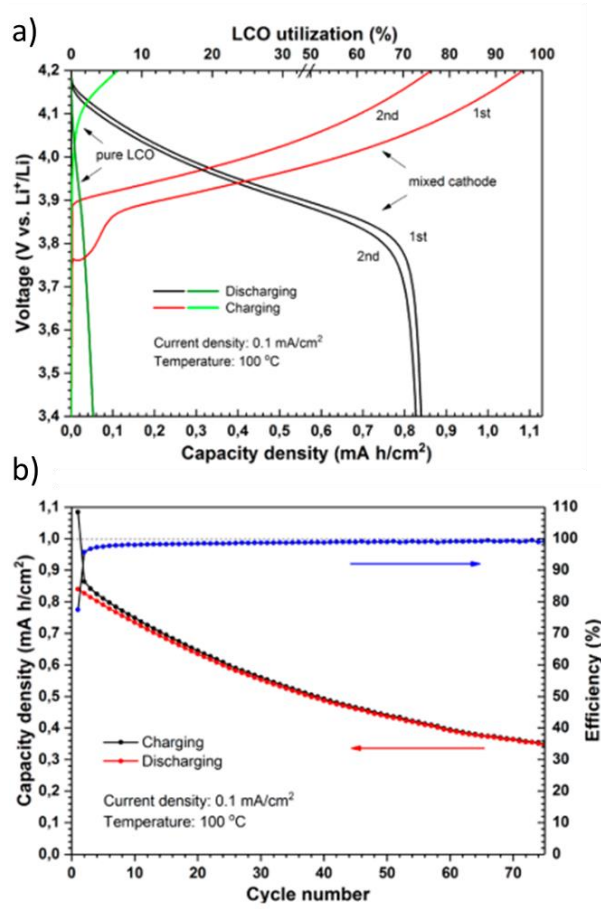


Figure I.12. Performances de la batterie LCO/LLZO/Li. Courbes de charge/décharge de l'électrode composite et d'une électrode sans Ta-LLZO pour comparaison (a), capacité versus nombre de cycles pour la cellule avec l'électrode composite (b). La couche d'électrolyte, l'électrode positive composite et le lithium ont une épaisseur de $500 \text{ }\mu\text{m}$, $25 \text{ }\mu\text{m}$ et $200 \text{ }\mu\text{m}$ respectivement[52].

II. Les batteries tout solide

Electrolyte	Densification	Electrode positive	Electrode négative	P appliquée	T	Régime	Capacité (1 ^{er} cycle)	Energie	ref
Li ₆ PS ₅ Cl	Pressage isostatique chauffant - 490 Mpa - température non mentionnée	LiNi _{0,9} Co _{0,05} Mn _{0,05} O ₂	Ag/C	2 - 4 MPa	45°C	0,2C	210 mAh.g ⁻¹	900 Wh.L ⁻¹	[48]
Li ₆ PS ₅ Cl	Pressage à froid - 770 MPa	LiCoO ₂	Graphite	non mentionnée	30°C	0,1C	117 mAh.g ⁻¹	213 Wh.kg ^{electrode} ⁻¹ - 8Wh.L ⁻¹ ^a	[55]
PEO-LiTFSI	Sous vide - en température ^b	LiFePO ₄	Li	non mentionnée	60°C	0,36C	160 mAh.g ⁻¹	282 Wh.kg ⁻¹ - 418 Wh.L ⁻¹ ^c	[45]
LLZO	Pressage uniaxial - 150 Mpa ; frittage à 1150°C pendant 5h Frittage du LLZO à 1000°C - 4h et densification de la batterie 4,2 Mpa - 80 °C	LiCoO ₂	Li	non mentionnée	100°C	0,12C	118 mAh.g ⁻¹	11 Wh.kg ⁻¹ ^d - 44 Wh.L ⁻¹ ^c	[52]
LLZO		LiNi _{0,84} Co _{0,12} Al _{0,04} O ₂ /PEO/LiTFSI	Li ^e	4 MPa	80 °C	0,1C	2,4 mAh.cm ⁻²	47 Wh.L ⁻¹ ^d	[56]

Tableau I.1. Comparaison des méthodes densification selon l'électrolyte utilisé et comparaison des performances des batteries tout solide.

^aSur l'empilement en tenant compte des collecteurs. ^bPression et température non mentionnées. ^cValeur estimée par nos soins. ^dD'après [54].

^eDesign « sans anode », dépôt du lithium lors de la première charge.

III. Conclusion et perspectives

Comme nous l'avons vu ci-avant, les prototypes de batteries tout solide les plus performants utilisent des électrolytes de type sulfure (900 Wh.L^{-1}) ou de type polymère (418 Wh.L^{-1}). D'un point de vue du procédé de fabrication, les polymères ont l'avantage d'être faciles à intégrer dans un procédé de fabrication de type « roll-to-roll », classiquement utilisé dans la fabrication des batteries Li-ion. Cependant les batteries utilisant un électrolyte polymère doivent être cyclées en température ($>50 \text{ }^{\circ}\text{C}$) car leur conductivité à température ambiante est faible ($10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C). Concernant les électrolytes à base de soufre, leur ductilité les rend facile à densifier en exerçant une simple pression de plusieurs centaines de MPa sur l'empilement de la batterie. Il est alors possible d'obtenir des électrodes, composées d'un matériau actif et d'un électrolyte solide, denses avec une faible résistance entre les particules. Cependant, ces matériaux sont peu stables chimiquement et extrêmement sensibles à l'humidité ce qui rend compliqué les procédés de fabrication de batterie tout solide à base de ces électrolytes.

Du côté des industriels, nombreuses sont les start-up à avoir annoncé des prototypes de batterie tout solide avec des performances excellentes. Entre les effets d'annonce et l'accès contrôlé à leurs résultats, il est difficile de séparer le bon grain de l'ivraie. La start-up américaine Solid Power, largement financée par BMW et Ford (entre autres), a annoncé avoir fabriqué des cellules poches d'une capacité de 20 Ah . Le matériau positif est la NMC811, l'électrode négative est composée de graphite et de silicium, et l'électrolyte est à base de soufre. Ils ont obtenus une densité d'énergie gravimétrique de 320 Wh.kg^{-1} et volumétrique de 740 Wh.L^{-1} [57]. La compagnie japonaise Toyota, qui travaille sur la technologie tout solide depuis plus de 10 ans, doit présenter un prototype de batterie tout solide dans l'année 2021 (échéance sans cesse retardée). La start-up QuantumScape, qui développe des batteries dites tout solide sans excès de lithium à la négative, a récemment présentée des résultats impressionnants. Tout d'abord leur séparateur/électrolyte qui est un oxyde (probablement un grenat d'après les brevets) est souple. Ensuite les performances sont excellentes et inégalées à ce jour : 1000 Wh.L^{-1} , 400 Wh.L^{-1} , charge rapide (80% de la capacité totale en 15 min) et une durée de vie supérieure à 800 cycles[58]. Un point important sur la technologie de QuantumScape est l'électrode positive qui est une électrode de NMC type Li-ion, c'est-à-dire qu'il y a dedans de l'électrolyte

liquide ou un gel. Ainsi la batterie de Quantumscape n'est pas réellement tout solide mais hybride.

Très peu d'exemples de batteries tout solide avec un électrolyte de type grenat sont reportés dans la littérature. L'assemblage, proposé par Finsterbusch et co-auteurs, est le seul à ce jour à avoir une électrode positive composite contenant uniquement du LLZO et un matériau actif (sans polymère ni sels de lithium). Néanmoins le traitement à haute température de cette électrode peut conduire à la formation de phases secondaires néfastes au bon fonctionnement de la cellule. Il est donc nécessaire de densifier sans passer par ce traitement thermique à haute température. L'électrode positive composite doit contenir du carbone pour assurer une bonne conductivité électronique et donc un traitement thermique à haute température sous air n'est pas compatible.

Nous avons vu dans cette partie qu'il y a peu d'exemples de batterie tout solide à base d'électrolyte oxyde à cause de la difficulté de les intégrer dans un processus fabrication et les courant utilisés pour faire cyclé les batteries sont très faibles. Il y a deux enjeux majeurs pour ces batteries à base d'oxyde. Le premier est l'augmentation de la vitesse de charge, c'est-à-dire qu'un courant élevé doit pouvoir circuler à travers la batterie. Le deuxième réside dans le procédé de fabrication qui doit être simple, peu coûteux et facilement adaptable à partir du procédé de fabrication de type « roll-to-roll » actuel. Pour tenter de répondre aux problématiques évoquées ci-avant, nous avons choisi d'étudier, dans le cadre de ce travail de thèse, l'électrolyte de type oxyde $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$. Le LLZO a une bonne conductivité ionique et une bonne stabilité vis-à-vis du lithium ce qui en fait un candidat idéal. Nous étudierons aussi son intégration dans les batteries tout solide par la mise en œuvre d'un nouveau procédé de frittage qui permet de contrôler les interfaces dans la positive et entre le lithium et l'électrolyte.

Bibliographie

- [1] N.J.J. De Klerk, M. Wagemaker, Space-Charge Layers in All-Solid-State Batteries; Important or Negligible?, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 5609–5618. doi:10.1021/acsaem.8b01141.
- [2] C. Schultz, S. Vedder, M. Winter, S. Nowak, Investigation of the decomposition of organic solvent-based lithium ion battery electrolytes with liquid chromatography-mass spectrometry, *Spectrosc. Eur.* 28 (2016) 21–24.
- [3] M. Faraday, Experimental researches in electricity, *Exp. Res. Electr.* (1833) 23–54. doi:10.1017/CBO9781139383158.
- [4] R. Knodler, Thermal properties of sodium-sulphur cells, *J. Appl. Electrochem.* 14 (1984) 39–46.
- [5] D.E. Fenton, J.M. Parker, P. V. Wright, Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide), *Polymer (Guildf)*. 14 (1973) 589. doi:10.1016/0032-3861(73)90146-8.
- [6] Y. Inaguma, C. Liqun, M. Itoh, T. Nakamura, T. Uchida, H. Ikuta, M. Wakihara, High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate, *Solid State Commun.* 86 (1993) 689–693. doi:10.1016/0038-1098(93)90841-A.
- [7] J.B. Goodenough, H.-P. Hong, J.A. Kafalas, Fast Na⁺-ion transport in skeleton structures, *Mater. Res. Bull.* 11 (1976) 203–220. doi:10.1016/0025-5408(76)90077-5.
- [8] E.J. Cussen, The structure of lithium garnets: Cation disorder and clustering in a new family of fast Li⁺ conductors, *Chem. Commun.* (2006) 412–413. doi:10.1039/b514640b.
- [9] J.H. Kennedy, S. Sahami, S.W. Shea, Z. Zhang, Preparation and conductivity measurements of SiS₂Li₂S glasses doped with LiBr and LiCl, *Solid State Ionics.* 18–19 (1986) 368–371. doi:10.1016/0167-2738(86)90142-6.
- [10] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Fast lithium ion conduction in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 7778–7781. doi:10.1002/anie.200701144.
- [11] C. Wang, K. Fu, S.P. Kammampata, D.W. McOwen, A.J. Samson, L. Zhang, G.T. Hitz, A.M. Nolan, E.D. Wachsman, Y. Mo, V. Thangadurai, L. Hu, Garnet-Type Solid-State Electrolytes: Materials, Interfaces, and Batteries, *Chem. Rev.* 120 (2020) 4257–4300. doi:10.1021/acs.chemrev.9b00427.

- [12] M. V. Reddy, C.M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, Sulfide and oxide inorganic solid electrolytes for all-solid-state li batteries: A review, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–80. doi:10.3390/nano10081606.
- [13] Ö.U. Kudu, T. Famprakis, B. Fleutot, M.D. Braidia, T. Le Mercier, M.S. Islam, C. Masquelier, A review of structural properties and synthesis methods of solid electrolyte materials in the $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5$ binary system, *J. Power Sources*. 407 (2018) 31–43. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.10.037.
- [14] K. Kerman, A. Luntz, V. Viswanathan, Y.M. Chiang, Z. Chen, Review — Practical challenges hindering the development of solid state Li ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1731–A1744. doi:10.1149/2.1571707jes.
- [15] P. Yao, H. Yu, Z. Ding, Y. Liu, J. Lu, M. Lavorgna, J. Wu, X. Liu, Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries, *Front. Chem.* 7 (2019) 1–17. doi:10.3389/fchem.2019.00522.
- [16] K. Kerman, A. Luntz, V. Viswanathan, Y.-M. Chiang, Z. Chen, Review—Practical Challenges Hindering the Development of Solid State Li Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1731–A1744. doi:10.1149/2.1571707jes.
- [17] L.O. Hagman, P. Kierkegaard, The crystal structure of $\text{NaMe}_2\text{IV}(\text{PO}_4)_3$; $\text{MeIV} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$, *Acta Chem. Scand.* 22 (1968) 1822–1832.
- [18] C. Delmas, A. Nadiri, J.L. Soubeyroux, The nasicon-type titanium phosphates $\text{Ati}_2(\text{PO}_4)_3$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$) as electrode materials, *Solid State Ionics*. 28–30 (1988) 419–423. doi:10.1016/S0167-2738(88)80075-4.
- [19] O.G. Gromov, G.B. Kunshina, A.P. Kuz'min, V.T. Kalinnikov, Ionic conductivity of solid electrolytes based on $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$, *Russ. J. Appl. Chem.* 69 (1996) 385–388.
- [20] H. Aono, N. Imanaka, G. ya Adachi, High Li^+ Conducting Ceramics, *Acc. Chem. Res.* 27 (1994) 265–270. doi:10.1021/ar00045a002.
- [21] H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, G. ya Adachi, Ionic conductivity and sinterability of lithium titanium phosphate system, *Solid State Ionics*. 40–41 (1990) 38–42. doi:10.1016/0167-2738(90)90282-V.
- [22] Y. Zhu, X. He, Y. Mo, Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 23685–23693.

- doi:10.1021/acsami.5b07517.
- [23] P. Hartmann, T. Leichtweiss, M.R. Busche, M. Schneider, M. Reich, J. Sann, P. Adelhelm, J. Janek, Degradation of NASICON-type materials in contact with lithium metal: Formation of mixed conducting interphases (MCI) on solid electrolytes, *J. Phys. Chem. C*. 117 (2013) 21064–21074. doi:10.1021/jp4051275.
 - [24] A.M. Cruz, E.B. Ferreira, A.C.M. Rodrigues, Controlled crystallization and ionic conductivity of a nanostructured LiAlGePO₄ glass-ceramic, *J. Non. Cryst. Solids*. 355 (2009) 2295–2301. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2009.07.012.
 - [25] J.S. Thokchom, N. Gupta, B. Kumar, Superionic Conductivity in a Lithium Aluminum Germanium Phosphate Glass–Ceramic, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A915. doi:10.1149/1.2988731.
 - [26] H.. Kasper, A new series of rare earth garnets, *Inorg. Chem.* 765 (1968) 1000–1002.
 - [27] S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka, High lithium ionic conductivity in the garnet-type oxide Li₇-X La₃(Zr₂-X, NbX)O₁₂ (X = 0-2), *J. Power Sources*. 196 (2011) 3342–3345. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.089.
 - [28] R. Kanno, T. Hata, Y. Kawamoto, M. Irie, Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON-lithium germanium sulfide system, *Solid State Ionics*. 130 (2000) 97–104. doi:10.1016/S0167-2738(00)00277-0.
 - [29] R. Kanno, M. Murayama, Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The Li 2S-GeS 2-P 2S 5 System, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) 5–10. doi:10.1149/1.1379028.
 - [30] C.C. Tambelli, A.C. Bloise, A. V. Rosário, E.C. Pereira, C.J. Magon, J.P. Donoso, Characterisation of PEO-Al₂O₃ composite polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*. 47 (2002) 1677–1682. doi:10.1016/S0013-4686(01)00900-8.
 - [31] P. V. Wright, Polymer electrolytes - The early days, *Electrochim. Acta*. 43 (1998) 1137–1143. doi:10.1016/S0013-4686(97)10011-1.
 - [32] M. Alamgir, K.. Abraham, Li Ion Conductive Electrolytes Based on Poly(vinyl chloride), *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) L97–L98. doi:10.1149/1.2221655.
 - [33] G.B. Appetecchi, F. Croce, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, Transport and interfacial properties of composite polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*. 45 (2000) 1481–1490. doi:10.1016/S0013-4686(99)00363-1.
 - [34] N. Miyake, J.S. Wainright, R.F. Savinell, Evaluation of a Sol-Gel Derived Nafion/Silica Hybrid Membrane for Proton Electrolyte Membrane Fuel Cell Applications: I. Proton

- Conductivity and Water Content, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A898. doi:10.1149/1.1383071.
- [35] Z. Li, H.M. Huang, J.K. Zhu, J.F. Wu, H. Yang, L. Wei, X. Guo, Ionic Conduction in Composite Polymer Electrolytes: Case of PEO:Ga-LLZO Composites, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 11 (2019) 784–791. doi:10.1021/acsami.8b17279.
- [36] J. Li, K. Zhu, Z. Yao, G. Qian, J. Zhang, K. Yan, J. Wang, A promising composite solid electrolyte incorporating LLZO into PEO/PVDF matrix for all-solid-state lithium-ion batteries, *Ionics (Kiel)*. 5 (2019) 0–7.
- [37] M. Keller, G.B. Appetecchi, G.T. Kim, V. Sharova, M. Schneider, J. Schuhmacher, A. Roters, S. Passerini, Electrochemical performance of a solvent-free hybrid ceramic-polymer electrolyte based on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in $\text{P}(\text{EO})_{15}\text{LiTFSI}$, *J. Power Sources*. 353 (2017) 287–297. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.04.014.
- [38] H.M. Kao, Y.Y. Tsai, S.W. Chao, Functionalized mesoporous silica MCM-41 in poly(ethylene oxide)-based polymer electrolytes: NMR and conductivity studies, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 1261–1270. doi:10.1016/j.ssi.2005.02.011.
- [39] Y. Tominaga, S. Igawa, S. Asai, M. Sumita, Ion-conductive properties of mesoporous silica-filled composite polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*. 50 (2005) 3949–3954. doi:10.1016/j.electacta.2005.02.044.
- [40] F. Croce, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, Nanocomposite polymer electrolytes and their impact on the lithium battery technology, *Solid State Ionics*. 135 (2000) 47–52. doi:10.1080/00927872.2010.521933.
- [41] R. Koerver, W. Zhang, L. De Biasi, S. Schweidler, A.O. Kondrakov, S. Kolling, T. Brezesinski, P. Hartmann, W.G. Zeier, J. Janek, Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials-on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 2142–2158. doi:10.1039/c8ee00907d.
- [42] L. Porz, T. Swamy, B.W. Sheldon, D. Rettenwander, T. Frömling, H.L. Thaman, S. Berendts, R. Uecker, W.C. Carter, Y.M. Chiang, Mechanism of Lithium Metal Penetration through Inorganic Solid Electrolytes, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–12. doi:10.1002/aenm.201701003.
- [43] J. Ma, Z. Liu, B. Chen, L. Wang, L. Yue, H. Liu, J. Zhang, Z. Liu, G. Cui, A Strategy to Make High Voltage LiCoO_2 Compatible with Polyethylene Oxide Electrolyte in All-Solid-State Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A3454–A3461.

- doi:10.1149/2.0221714jes.
- [44] A. Manthiram, X. Yu, S. Wang, Lithium battery chemistries enabled by solid-state electrolytes, *Nat. Rev. Mater.* 2 (2017) 1–16. doi:10.1038/natrevmats.2016.103.
 - [45] P. Hovington, M. Lagacé, A. Guerfi, P. Bouchard, A. Mauger, C.M. Julien, M. Armand, K. Zaghib, New Lithium Metal Polymer Solid State Battery for an Ultrahigh Energy: Nano C-LiFePO₄ versus Nano Li_{1.2}V₃O₈, *Nano Lett.* 15 (2015) 2671–2678. doi:10.1021/acs.nanolett.5b00326.
 - [46] M. Piszcz, O. Garcia-Calvo, U. Oteo, J.M. Lopez del Amo, C. Li, L.M. Rodriguez-Martinez, H. Ben Youcef, N. Lago, J. Thielen, M. Armand, New Single Ion Conducting Blend Based on PEO and PA-LiTFSI, *Electrochim. Acta.* 255 (2017) 48–54. doi:10.1016/j.electacta.2017.09.139.
 - [47] Y.J. Nam, D.Y. Oh, S.H. Jung, 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.* 375 (2018) 93–101. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.11.031.
 - [48] Y.G. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D.S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, J.H. Ku, T. Watanabe, Y. Park, Y. Aihara, D. Im, I.T. Han, High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes, *Nat. Energy.* 5 (2020) 299–308. doi:10.1038/s41560-020-0575-z.
 - [49] F. Du, N. Zhao, Y. Li, C. Chen, Z. Liu, X. Guo, All solid state lithium batteries based on lamellar garnet-type ceramic electrolytes, *J. Power Sources.* 300 (2015) 24–28. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.09.061.
 - [50] Y. Ren, T. Liu, Y. Shen, Y. Lin, C.W. Nan, Garnet-type oxide electrolyte with novel porous-dense bilayer configuration for rechargeable all-solid-state lithium batteries, *Ionics (Kiel).* 23 (2017) 2521–2527. doi:10.1007/s11581-017-2224-5.
 - [51] F. Han, J. Yue, C. Chen, N. Zhao, X. Fan, Z. Ma, T. Gao, F. Wang, X. Guo, C. Wang, Interphase Engineering Enabled All-Ceramic Lithium Battery, *Joule.* 2 (2018) 497–508. doi:10.1016/j.joule.2018.02.007.
 - [52] M. Finsterbusch, T. Danner, C.L. Tsai, S. Uhlenbruck, A. Latz, O. Guillon, High Capacity Garnet-Based All-Solid-State Lithium Batteries: Fabrication and 3D-Microstructure Resolved Modeling, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 22329–22339. doi:10.1021/acsami.8b06705.

- [53] L. Miara, A. Windmüller, C.L. Tsai, W.D. Richards, Q. Ma, S. Uhlenbruck, O. Guillon, G. Ceder, About the Compatibility between High Voltage Spinel Cathode Materials and Solid Oxide Electrolytes as a Function of Temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 26842–26850. doi:10.1021/acsami.6b09059.
- [54] S. Randau, D.A. Weber, O. Kötz, R. Koerver, P. Braun, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, T. Adermann, J. Kulisch, W.G. Zeier, F.H. Richter, J. Janek, Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries, *Nat. Energy*. (2020). doi:10.1038/s41560-020-0565-1.
- [55] D.H. Kim, D.Y. Oh, K.H. Park, Y.E. Choi, Y.J. Nam, H.A. Lee, S.M. Lee, Y.S. Jung, Infiltration of Solution-Processable Solid Electrolytes into Conventional Li-Ion-Battery Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Batteries, *Nano Lett.* 17 (2017) 3013–3020. doi:10.1021/acs.nanolett.7b00330.
- [56] M.J. Wang, E. Carmona, A. Gupta, P. Albertus, J. Sakamoto, Enabling “lithium-free” manufacturing of pure lithium metal solid-state batteries through in situ plating, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–9. doi:10.1038/s41467-020-19004-4.
- [57] Solid Power, (n.d.). <https://solidpowerbattery.com/> (accessed September 1, 2021).
- [58] QuantumScape, (n.d.). <https://www.quantumscape.com/> (accessed September 1, 2021).

Chapitre II

Application de la spectroscopie d'impédance à la caractérisation des conducteurs ioniques

Sommaire

I. Principe général.....	36
1. Circuit en courant continu	36
2. Circuit en courant alternatif	36
3. Modélisation et représentation	38
4. Conditions de l'analyse d'impédance	42
II. Propriétés électriques d'un solide.....	44
1. Relaxation diélectrique dans les matériaux.....	44
2. Distribution des temps de relaxation	45
3. Conductivité et diffusion dans un électrolyte solide.....	47
III. Interfaces et préparation de l'échantillon.....	48
IV. Interprétation des spectres d'impédance des conducteurs ioniques	49
V. Conclusion	51
Bibliographie	53

Le principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (inversement, le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel). Cette technique permet d'étudier un système électrochimique, souvent proche de l'équilibre, sur une large gamme de fréquence (ou de temps) (10^{-4} à 10^6 Hz ou 10^4 à 10^{-6} s). Les propriétés influençant la conductivité d'un matériau par exemple, peuvent être étudiées par spectroscopie d'impédance. Ces propriétés concernent le matériau lui-même (mobilité des charges, constante diélectrique) et l'interface entre l'électrode et le matériau (phénomènes d'adsorption, capacité à l'interface, phénomènes de diffusion dans l'électrode).

Le but de ce chapitre est de donner les grandes lignes de la théorie sur laquelle se base la technique de spectroscopie d'impédance et de présenter notre approche d'analyse des données d'impédance afin d'extraire les informations utiles sur nos systèmes électrochimiques.

I. Principe général

1. Circuit en courant continu

En régime continu, le courant U et la tension I sont reliés par la loi d'Ohm :

$$U = R \times I \quad (1)$$

où la résistance R est la « force » avec laquelle un conducteur ohmique s'oppose au passage du courant. Cette relation n'est valide que pour des composants électriques où la tension est proportionnelle à l'intensité du courant, elle n'est donc pas valable pour des condensateurs ou des bobines.

2. Circuit en courant alternatif

Une mesure d'impédance potentiostatique consiste à appliquer à une cellule électrochimique un potentiel $u(t) = U \sin(\omega t)$, de fréquence $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$, et à observer la réponse en courant $i(t) = I \sin(\omega t + \theta)$ où θ est le déphasage entre la tension et le courant (Figure II.1). Un courant de faible amplitude peut également être appliqué et la réponse du système en tension est alors

mesurée. On parle alors d'impédance galvanostatique. Pour un comportement purement résistif, le déphasage vaut 0 (Figure II.2). Pour les condensateurs et les bobines, qui sont caractérisés par la capacité C et l'inductance L respectivement, la tension n'est pas proportionnelle au courant. La réponse d'éléments capacitifs et inductifs est donnée par les équations différentielles (2) et (3) respectivement :

$$i(t) = C \frac{du(t)}{dt} \quad (2)$$

$$u(t) = L \frac{di(t)}{dt} \quad (3)$$

Dans un circuit composé de plusieurs de ces éléments, le problème devient rapidement difficile à résoudre.

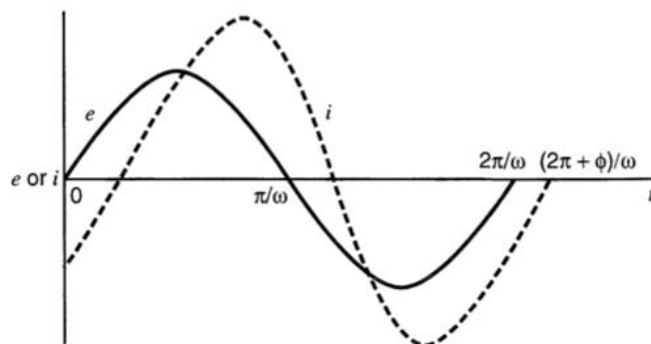


Figure II.1. Relation entre un signal alternatif de courant ou de potentiel à une fréquence ω .

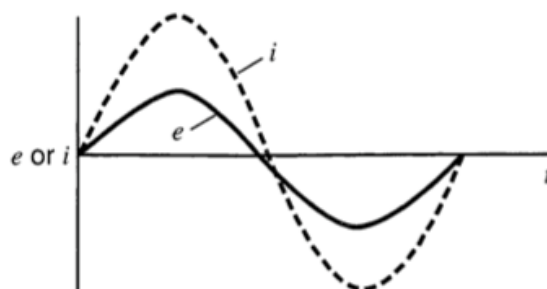


Figure II.2. Relation entre le potentiel et le courant à travers une résistance.

Il est néanmoins possible de linéariser ces équations différentielles, en écrivant le signal du potentiel sous forme complexe :

$$u(t) = U e^{j\omega t} \text{ avec } j^2 = -1 \quad (4)$$

La dérivée de l'équation (4) est donc :

$$\frac{du(t)}{dt} = j\omega U e^{j\omega t} = j\omega u(t) \quad (5)$$

On peut donc réécrire les équations (2) pour la capacité :

$$i(t) = C \frac{du(t)}{dt} = Cj\omega u(t) \rightarrow u(t) = \frac{1}{j\omega C} i(t) \quad (6)$$

Et (3) pour l'inductance :

$$u(t) = L \frac{di(t)}{dt} = Lj\omega i(t) \rightarrow u(t) = j\omega L i(t) \quad (7)$$

On retrouve alors des relations similaires à la loi d'Ohm que l'on peut écrire d'une manière générale $u = Z i$ avec $Z = \frac{1}{j\omega C}$ pour la capacité et $Z = j\omega L$ pour l'inductance. Cette grandeur Z est appelée fonction d'impédance et sa valeur à une fréquence donnée est l'impédance du circuit. L'impédance est ainsi composée d'une partie réelle, notée Z' , et d'une partie imaginaire, notée Z'' [1,2]:

$$Re(Z) = Z' = |Z|\cos(\theta) \quad (8)$$

$$Im(Z) = Z'' = |Z|\sin(\theta) \quad (9)$$

3. Modélisation et représentation

Bien que des phénomènes physiques complexes puissent être mis en jeu, on peut néanmoins modéliser les données expérimentales par un circuit équivalent composé d'éléments électriques simples : résistance, capacité ou encore inductance. En 1947, J.E.B Randle a montré, en considérant la réaction de réduction d'un cation métallique dans une électrode de mercure et soumettant la solution à un courant alternatif de faible amplitude, que la réaction est électriquement équivalente à une capacité et à une résistance en série [3]. La conductivité dite « bulk » d'un matériau peut elle aussi être modélisée par une résistance et une capacité en parallèle [4]. Quant aux capacités et aux inductances en série, elles sont plus généralement associées à la polarisation de charge d'espace ou à l'adsorption.

La variation de l'impédance en fonction de la fréquence peut se faire selon différentes représentations. Dans la représentation de Bode, $\log|Z|$ et θ sont tracés en fonction de $\log\omega$. Dans la représentation de Nyquist, $-Im(Z)$ est tracé en fonction de $Re(Z)$ pour différentes valeurs de ω . Les phénomènes électrochimiques peuvent être assimilés à des composants électriques et ainsi modélisés afin d'extraire les paramètres caractéristiques de chaque

phénomène. Pour cela, chaque phénomène est considéré comme indépendant. Bien que cela ne représente pas totalement la réalité, les circuits équivalents permettent de mieux décrire les phénomènes observés dans des systèmes électrochimiques, souvent complexes.

3.1. Résistance

Les résistances suivent la loi d'Ohm ainsi le courant est proportionnel à la tension et il n'y a pas de déphasage. Ainsi :

$$Z_R = R \quad (10)$$

En représentation de Nyquist, la résistance se traduit par un point sur l'axe des réels.

3.2. Condensateur

Lorsqu'un courant alternatif parcourt un condensateur idéal (résistance nulle), le déphasage vaut -90° et la composante de l'impédance est purement imaginaire :

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} \quad (11)$$

Dans la représentation de Nyquist cela se traduit par une droite verticale et la partie réelle vaut 0 quel que soit la fréquence.

3.3. Circuit RC

L'impédance étant additive, l'impédance d'un circuit RC en série est simplement la somme de l'impédance des deux éléments et la représentation de Nyquist est une droite verticale dont la partie réelle est égale à la résistance.

Si on considère maintenant une résistance et un condensateur en parallèle (élément de Voigt), les inverses des impédances (admittances) sont additives et on peut écrire :

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (12)$$

Et ainsi :

$$Z = \frac{R}{1+j\omega RC} \quad (13)$$

En représentation de Nyquist l'impédance de ce circuit est un demi-cercle dont le rayon vaut R et le centre est situé sur l'axe des réels (Figure II.3).

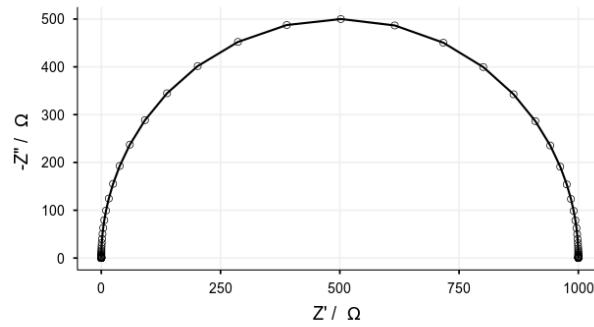


Figure II.3. Graphe de Nyquist d'un circuit RC en parallèle avec $R=1000\ \Omega$ et $C=1\ \mu\text{F}$.

3.4.L'élément de phase constante (CPE)

Alors que les systèmes sont en réalité complexes, une modélisation aussi simple induit des approximations dont il faut tenir compte dans la compréhension des phénomènes physiques mis en jeu. Par exemple, on fait l'approximation que la diffusion (propriété intrinsèque du solide qui tend à égaliser les potentiels chimiques des espèces le constituant) et la mobilité des charges (transport des espèces chargées sous l'effet d'un champ électrique) sont les même dans l'échantillon. Un autre exemple : quand des solides sont étudiés par spectroscopie d'impédance, on estime que l'interface entre le solide et une électrode bloquante est homogène sur toute la surface. Bien sûr dans la réalité le contact entre deux solides n'est pas aussi idéal : la surface du solide a souvent des défauts, de la porosité, des espèces adsorbées qui peuvent varier sur la surface étudiée. Ainsi d'un point de vue macroscopique, c'est la moyenne de tous ces phénomènes qui est analysée.

Toutes ces déviations du cas idéal vont induire des modifications sur les représentations des données d'impédance. Dans un cas idéal, la conductivité ionique ou électronique dans un matériau peut être assimilée à une résistance et à une capacité en parallèle se traduisant dans la représentation de Nyquist par un demi-cercle dont le centre est situé sur l'axe des x. Dans le cas non-idéal, le centre du demi-cercle est situé en-dessous de cet axe, le demi-cercle est ainsi incliné d'un angle variant selon le matériau étudié (Figure II.4). C'est ainsi que le concept de « non-Debye capacitance », nommé par la suite « constant phase element » (CPE), fut introduit par Andrzej Karol Jonscher en 1975 [5]. Cet élément purement mathématique permet ainsi de modéliser des cas « non-idéal » comme cela a été montré pour la phase β -PBF₂ par

Jonscher et Réau en 1978. Dans un solide conducteur, les espèces mobiles passent d'un site préférentiel à un autre par saut et le saut d'une particule est en première approximation indépendant du saut d'une autre. Or pour expliquer le phénomène de déviation du cas idéal, les auteurs ont proposé un mécanisme de saut coopératif pour les espèces mobiles qui passent d'un site préférentiel à un autre tout en ayant des interactions entre elles [6]. Ce type de mécanisme avait déjà été observé dans les phases d'alumine β ayant des concentrations en cations différentes. Il avait été montré que la barrière énergétique diminuait d'un ordre de grandeur dans le cas où le cation était mis en excès [7]. On peut ici faire l'analogie avec les travaux menés de nos jours sur la compréhension de la mobilité ionique dans les électrolytes solides notamment ceux enrichis en lithium. Les mécanismes mis en jeu seront vu plus en détails dans le chapitre 2.

L'impédance d'un CPE est donnée par :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0(j\omega)^n} \quad (14)$$

Avec n compris entre 0 et 1. La capacité réelle peut être calculée selon la formule :

$$C = \frac{(RQ)^{\frac{1}{n}}}{R} \quad (15)$$

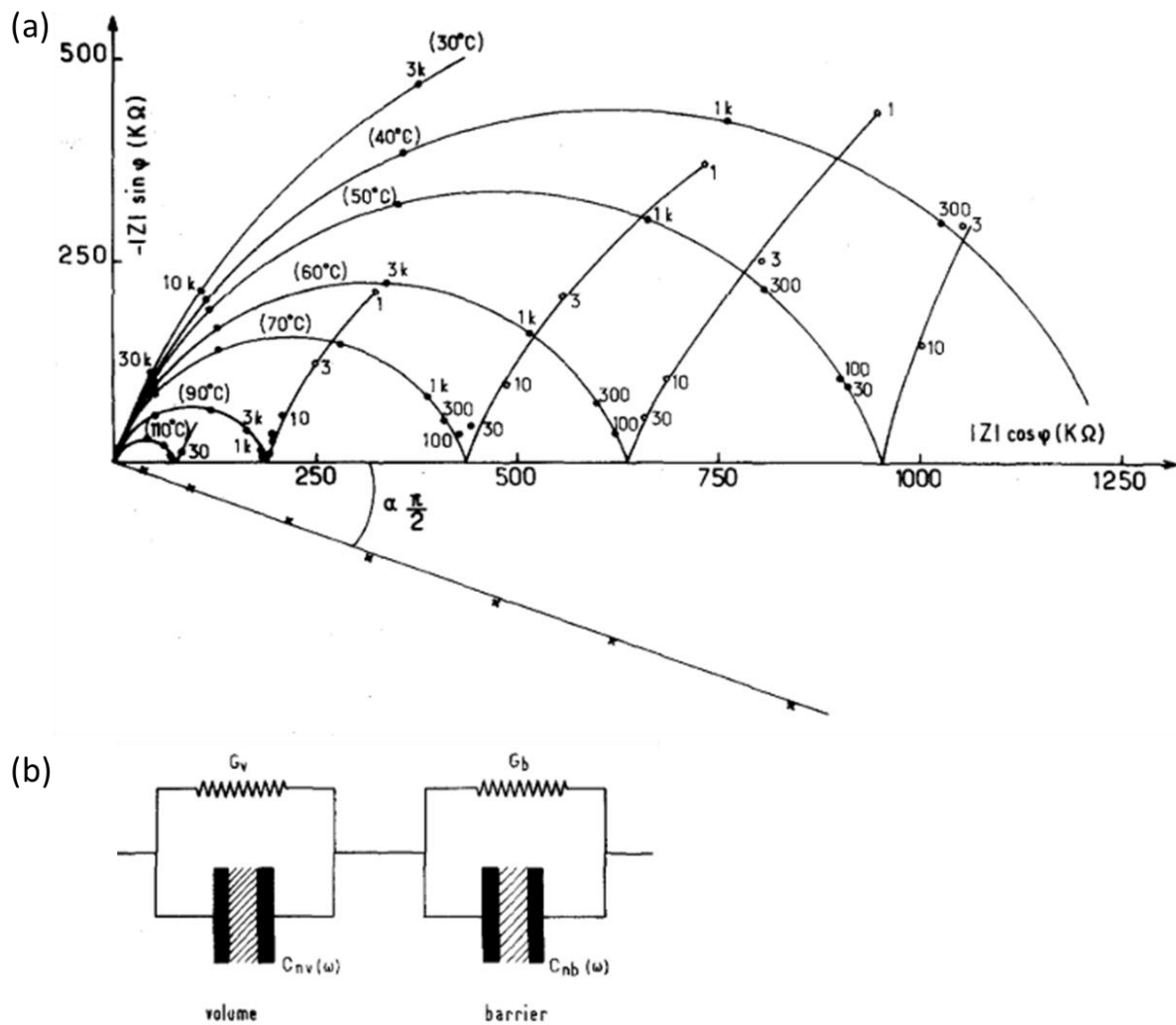


Figure II.4. Graphe de Nyquist pour (a) la phase β -PbF₂ et (b) circuit équivalent composé de deux R-CPE en série[6].

4. Conditions de l'analyse d'impédance

Avant d'analyser les données d'impédance, il faut s'assurer de la validité des données. Pour cela il y a trois critères à respecter : linéarité, causalité et invariance. Le premier critère de linéarité traduit le fait que l'amplitude est suffisamment faible pour que l'on considère la réponse linéaire. Elle doit cependant être suffisamment grande pour mesurer une réponse. On peut utiliser les courbes de Lissajou (I vs E) pour vérifier ce critère comme le montre la Figure II.5. Si l'ellipse est déformée, alors le critère de linéarité n'est pas respecté. On peut s'affranchir

de cette analyse en utilisant une amplitude faible entre 10mV et 100 mV pour les électrolytes solides.

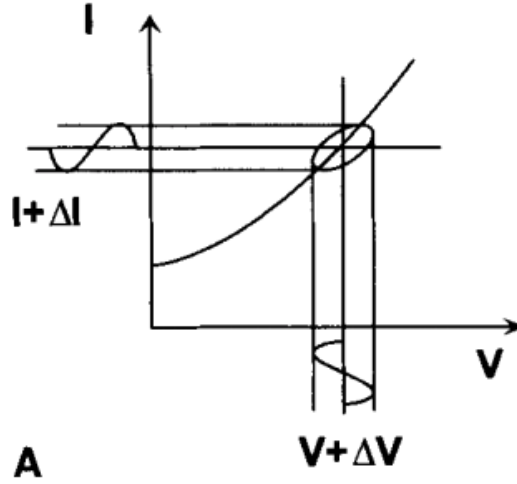


Figure II.5 : Courbe de Lissajou d'une expérience linéaire[8].

Si le système est stable au cours de l'expérience c'est-à-dire qu'il revient dans son état initial après l'expérience, alors il est considéré comme invariant. Le critère de causalité signifie que la réponse du système est seulement due à la perturbation appliquée. Les relations de Kramers-Kronig qui permettent de calculer la partie réelle théorique en fonction de la partie imaginaire expérimentale, et inversement, sont basées sur ce principe et sont utilisées pour vérifier le critère d'invariance[9,10]. Ces équations sont un outil puissant pour la validation des données et sont données par :

$$Z_{Re}(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega' \cdot Z_{Im}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (16)$$

$$Z_{Im}(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega \cdot Z_{Re}(\omega')}{\omega^2 - \omega'^2} d\omega' \quad (17)$$

Ces équations montrent que l'intégration doit être réalisée de 0 à une infinité de fréquence ce qui n'est pas possible dans la pratique. Ainsi ces équations doivent être linéarisées. Nous ne rentrerons pas dans le détail du traitement mathématique ici et des informations plus approfondies peuvent être trouvées dans la littérature [11–14]. La linéarisation est possible si l'on modélise les données d'impédance par une résistance avec une série de N éléments RC dont l'impédance est donnée par :

$$\hat{Z}(\omega) = \hat{R} + \sum_{k=1}^N \frac{\hat{R}_k}{1+j\omega\tau_k} \quad (18)$$

Pour juger de la reproductibilité de la mesure, on utilise les résiduels qui sont définis par :

$$\Delta_{Re}(\omega) = \frac{Z_{Re}(\omega) - \hat{Z}_{Re}(\omega)}{|Z(\omega)|} \quad (19)$$

$$\Delta_{Im}(\omega) = \frac{Z_{Im}(\omega) - \hat{Z}_{Im}(\omega)}{|Z(\omega)|} \quad (20)$$

Dans le cadre de ce travail, nous utiliserons le logiciel LinKK basé sur les expressions précédentes (19 et 20) [13,15,16]. Notons que d'autres outils existent permettant de valider les données d'impédance et basés sur une approche différente du traitement des relations de Kramers-Kronig, notamment le « measurement model » proposé par William Watson et Mark Orazem [17–19].

II. Propriétés électriques d'un solide

L'interaction entre un champ électrique et un solide va induire une réorientation des dipôles électriques (équation 2.1) et une translation des porteurs de charge (lacunes, ions interstitiels etc) (équation 2.2) :

$$i = d\vec{D}/dt \quad (21)$$

Où $\vec{D}$ est l'induction électrique et $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ avec $\vec{E}$ le champ électrique, ϵ_0 la permittivité du vide et $\vec{P}$ la polarisation diélectrique ;

$$i = \sigma \vec{E} \quad (22)$$

Où σ est la conductivité réelle (dc).

1. Relaxation diélectrique dans les matériaux

On considère par la suite une seule constante de temps pour les relaxations diélectriques. Quand un matériau est soumis à un champ électrique, un phénomène de polarisation va avoir lieu. L'apparition et la disparition de cette polarisation n'est pas instantanée et on parle alors de relaxation diélectrique. Tout d'abord à l'échelle atomique, le déplacement des électrons est très rapide (10^{16} Hz). On peut donc considérer ce phénomène comme instantané en considérant la gamme de fréquence de la spectroscopie d'impédance ($10^7 - 10^3$ Hz). Ensuite, suite à l'orientation des dipôles dans le champ électrique, une polarisation $\vec{P}'$ va être induite.

L'expression reliant la constante statique diélectrique ε_∞ (définie par la polarisation totale) et la constante diélectrique est la relation de Debye :

$$\varepsilon - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \frac{\omega \tau (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (23)$$

2. Distribution des temps de relaxation

La relation de Debye ci-avant n'est valable que pour un processus à un seul temps de relaxation. La plupart des solides présentent plusieurs temps de relaxation et dans ce cas, on parle de distribution des temps de relaxation dans l'analyse de la réponse des matériaux. Cette distribution des temps de relaxation a d'ailleurs été proposée comme possible explication du CPE mais a depuis été réfutée[5]. L'analyse de la distribution des temps de relaxation dans les matériaux diélectriques a été beaucoup étudiée depuis le début du 20^{ème} siècle [20] mais ce n'est que plus tard, à partir des années 80, que l'approche DRT pour le traitement des données d'impédance a vu le jour pour pallier aux problèmes de modélisation des données d'impédance[21]. L'objectif de cette partie est de présenter brièvement l'analyse DRT et son utilisation dans le traitement des données d'impédance. Les outils mathématiques et théoriques complexes de la DRT ne sont pas présentés car ils sortent du cadre de ce travail.

L'idée générale de la DRT est de modéliser l'ensemble des données d'impédance par une somme infinie d'éléments RC en série avec une résistance R_0 . La relation entre les données d'impédance $Z(\omega)$ et la fonction de distribution des temps de relaxation $\gamma(\tau)$ est donnée par :

$$Z(\omega) = R_0 + Z_{pol}(\omega) = R_0 + R_{pol} \cdot \int_0^\infty \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (24)$$

où R_{pol} est la résistance de polarisation totale du système, $\frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau}$ représente la contribution de chaque élément du système, $\tau = RC$ et $\gamma(\tau) = \frac{R}{R_{pol}}$. Ainsi on retrouve l'impédance d'un circuit RC ($Z = \frac{R}{1 + j\omega RC}$). On peut normaliser l'équation 24 par $\int_0^\infty \gamma(\tau) d\tau = 1$ ce qui signifie que l'aire au-delà de la fonction de distribution $\gamma(\tau)$ vaut 1.

L'équation 2.1.1.1 est calculée numériquement sur une somme finie d'éléments :

$$Z(\omega) = R_0 + R_{pol} \cdot \sum_{k=1}^n \frac{g(\tau_k)}{1 + j\omega\tau_k} \quad (25)$$

Afin de calculer $g(\tau_k)$, on utilise la régularisation de Tikhonov. Le choix du paramètre de régularisation est primordial pour éviter les artefacts du traitement mathématique qui viendraient fausser l'analyse. Sans rentrer dans le détail, il faut garder en tête que si le paramètre de régularisation est trop élevée, on ne distingue plus les pics de polarisation et s'il est trop faible cela donne lieu à des oscillations [22].

L'avantage de cette méthode est que les données d'impédance peuvent être analysées sans connaître *a priori* le système. De plus, cette méthode permet de séparer des processus ayant des constantes de temps proches ce qui se traduit dans la représentation de Nyquist par un demi-cercle déformé difficile à analyser (Figure II.6). Cette méthode d'analyse intéressante a cependant un inconvénient. En effet, des artefacts dus à de l'inductance sont fréquents si un soin particulier n'est pas apporté à l'élimination de l'inductance dans les données d'impédance. Il n'existe pas, à notre connaissance, d'algorithme permettant de calculer l'impédance à partir des données de DRT pour s'assurer de la conformité des données. Cette approche DRT a été utilisée avec succès dans les SOFC [23], les batteries Li-ion[24] et les conducteurs ioniques [25]. Nous avons fait le choix d'utiliser la méthode DRT comme complément d'analyse des données d'impédance pour mieux identifier chaque contribution dans le transport des ions lithium.

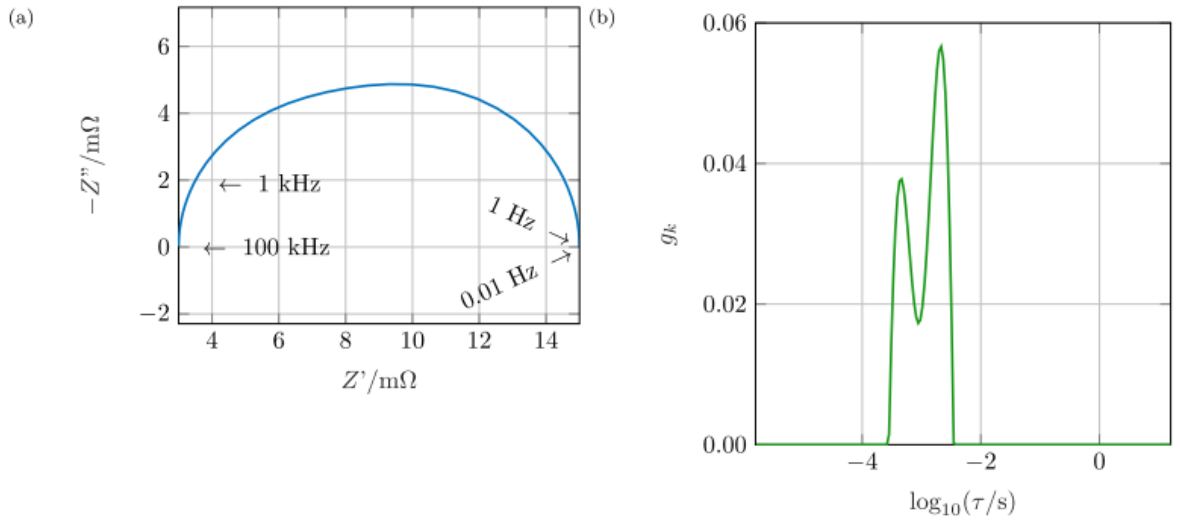


Figure II.6. (a) Spectres d'impédance de deux éléments RC en série apparaissant comme un demi-cercle asymétrique dans la représentation de Nyquist et (b) distribution des temps de relaxation correspondant montrant que deux processus distincts sont impliqués.

3. Conductivité et diffusion dans un électrolyte solide

Dans le cas d'un électrolyte solide inorganique, une seule espèce est mobile ainsi il n'y a pas de gradient de concentration sous l'application d'un champ électrique. Dans le cas idéal où il n'y a pas d'interaction longue-distance, la conductivité est indépendante de la fréquence. Idéalement celle-ci est égale à la conductivité d.c. et est obtenue à haute fréquence où les phénomènes aux électrodes et joints de grains sont négligeables. Néanmoins les interactions longues-distances apparaissent en réalité. Ainsi, la conductivité est dépendante de la fréquence (Figure II.7). De nombreux matériaux conducteurs ioniques présentent une conductivité ayant le même type de dépendance à la fréquence [26,27]. Les auteurs ont montré que la partie réelle de la conductivité ionique suit une loi de puissance appelée loi de Jonscher ou réponse dynamique universelle :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_0 + A\omega^n \quad (26)$$

Avec σ_0 la conductivité d.c., A un paramètre dépendant de la température et $0 \leq n \leq 1$. La fréquence de saut peut être calculée par la relation suivante :

$$\omega_h = \left(\frac{\sigma_0}{A}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (27)$$

Cette fréquence de saut permet de calculer la concentration en porteur de charge n_c grâce à l'équation suivante :

$$\sigma_0 = en_c\mu = \frac{n_c e^2 \gamma \lambda^2}{kT} \omega_h \quad (28)$$

Avec e la charge élémentaire, γ le facteur géométrique pour le saut ionique ($\gamma = 1/6$ pour un processus de conduction isotrope), λ la distance de saut.

Connaître la concentration en porteur de charge permet grâce à l'équation de Nernst-Einstein de calculer le coefficient de diffusion :

$$D = \frac{\sigma k_B T}{n_c (ze)^2} \quad (29)$$

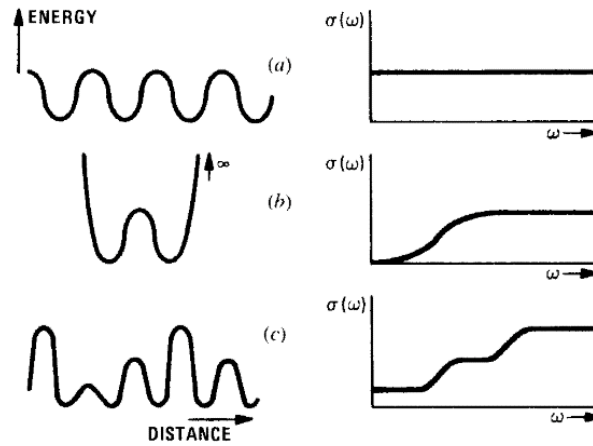


Figure II.7. Dépendance à la fréquence de la conductivité de saut pour différent profils d'énergie potentielle[2].

III. Interfaces et préparation de l'échantillon

Dans le cas de notre étude, seuls des solides sont analysés. Ainsi on ne discutera dans cette partie que d'interfaces entre l'échantillon solide et les électrodes. On distingue deux types d'interfaces : réversible ou irréversible. Les interfaces sont dites réversibles à une espèce si un équilibre se crée par exemple entre un électrolyte solide conducteur des ions lithium et une électrode de lithium métallique. Pour la mesure de la conductivité ionique, des électrodes « réversibles » aux électrons mais « irréversibles » aux ions sont souvent mises en œuvre. On peut ainsi parler d'électrodes bloquantes ou électrodes idéalement polarisables.

L'impédance étant dépendante du facteur géométrique l/A (où l et A sont l'épaisseur et la surface de l'échantillon respectivement), il est important que les faces de l'échantillon soient parfaitement parallèles. Nous avons vu plus haut que deux arcs peuvent se chevaucher. Il est alors nécessaire d'avoir la meilleure résolution possible pour pouvoir les identifier. Pour ce faire, un polissage rigoureux des faces est requis.

Ensuite, les électrodes bloquantes peuvent être déposées si on s'est assuré que les faces de l'échantillon sont polies parallèlement, polies « miroir » et propres (peu d'impuretés). Cette dernière condition est parfois difficile à satisfaire dans le cas des oxydes conducteurs des ions lithium qui se carbonatent facilement à l'air. Néanmoins un traitement thermique sous air en température s'avère être efficace pour retirer ces impuretés. Les impuretés de polissage peuvent quant à elles être enlevées par simple sonication. Les électrodes bloquantes sont souvent des

métaux précieux (Au, Pt, Ag,...) et peuvent être déposées sous forme de peinture (ou laque), par évaporation ou par pulvérisation.

Dans le cas du dépôt sous forme de peinture, on trouve des peintures commerciales de différents métaux précieux comme l'argent et l'or. Après séchage, un traitement thermique à différentes températures (quelques centaines de degrés selon la peinture) selon la nature de la peinture est requis pour éliminer les solvants et densifier l'électrode.

La pulvérisation permet de déposer une fine couche de métal (or, argent, platine, palladium, acier inox) d'une épaisseur maximale d'environ 100 nm. Le choix du métal dépend de l'échantillon et des conditions d'analyse (température, atmosphère). Par exemple l'argent conduit les ions oxygène à partir de 300°C. Il faut donc s'assurer que l'électrode soit totalement bloquante dans la gamme de température. Dans le cas des études des électrolytes solides conducteurs des ions lithium à température ambiante le choix importe peu. La préparation de l'échantillon est la première étape pour une bonne mesure d'impédance.

IV. Interprétation des spectres d'impédance des conducteurs ioniques

L'impédance des céramiques conductrices ioniques se traduit par deux phénomènes : l'un associé à la région intragrain (ou bulk), l'autre associé à la région intergrain (ou joint de grain). On utilise souvent des CPE et non des condensateurs pour traduire la déviation au cas idéal (Figure II.8). Le premier demi-cercle à haute fréquence est souvent la signature de la diffusion des ions lithium dans le grain et le demi-cercle à plus basse fréquence correspond fréquemment à la conduction entre les grains.

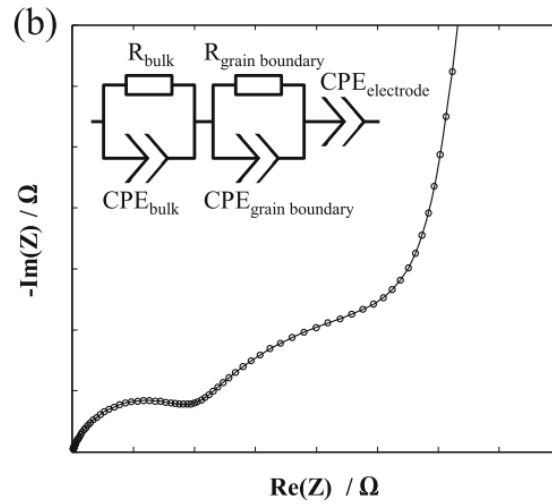


Figure II.8. Circuit équivalent pour un électrolyte céramique modélisant l'impédance du bulk, des joints de grains et de l'électrode[28].

La modélisation par ce circuit équivalent permet de d'extraire des valeurs de résistance et de capacité pour chaque élément. Le calcul de la capacité (équation 15) pour chacun des demi-cercles permet d'attribuer chaque arc à un phénomène de conduction :

Capacité (F)	Phénomène responsable
10^{-12}	Bulk
$10^{-11} - 10^{-8}$	Joint de grain
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interface échantillon/électrode
10^{-4}	Réactions électrochimiques

Tableau II.1. Valeurs de capacités et leur possible interprétation d'après Irvine et co-auteurs[29].

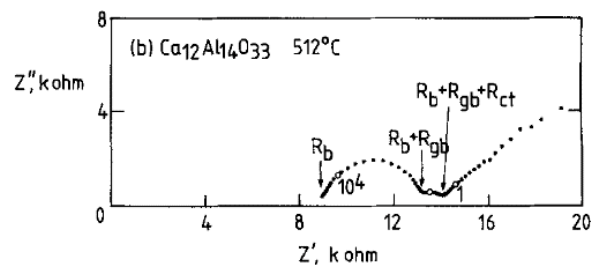


Figure II.9. Spectre de Nyquist de $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ à 512°C [29].

De la résistance R , on peut estimer la conductivité par la relation :

$$\sigma = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A} \quad (30)$$

où l est l'épaisseur de l'échantillon et A sa surface.

La conductivité étant thermiquement activée, elle est décrite par une loi d'Arrhenius :

$$\sigma = \left(\frac{\sigma_0}{T}\right) \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (31)$$

Avec $\frac{\sigma_0}{T}$ le facteur pré-exponentiel, E_a l'énergie d'activation, k la constante de Boltzmann et T la température.

A partir des données d'impédance, on peut également estimer la valeur de l'épaisseur des joints de grain grâce au modèle des briques[30]. Dans ce modèle, on considère la microstructure comme une multitude de grains cubiques séparés par des joints de grains plat. Dans le cas où la conductivité dans le grain est supérieure à celle aux joints de grains, on a :

$$\frac{d}{D} = \frac{C_g}{C_{jg}} \frac{\varepsilon_{jg}}{\varepsilon_g} \quad (32)$$

Où D et d sont la taille des grains et l'épaisseur des joints de grains respectivement, C_g et C_{jg} sont les capacités associées à la conduction dans le grain et aux joints de grains respectivement, ε_g et ε_{jg} sont les permittivités relatives du grain et des joints de grains respectivement.

En faisant l'hypothèse que $\varepsilon_{jg} = \varepsilon_g$, alors on peut déterminer la valeur de l'épaisseur des joints de grains d si la taille des grains est connue.

V. Conclusion

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de caractériser et mesurer la conductivité des électrolytes solide conducteurs des ions lithium. Les données d'impédance peuvent être modéliser par des circuits électriques équivalents ce qui permet d'extraire des paramètres caractéristiques du système (résistance, capacité...). Cependant l'interprétation des données d'impédance est parfois difficile et source d'erreurs d'interprétation. Pour lever toute ambiguïté, il faut s'assurer de la qualité des données. Tout d'abord des conditions expérimentales rigoureuses sont primordiales et permettent d'obtenir des données de qualité suffisante pour une interprétation correcte. Les relations de Kramers-Kronig permettent de d'évaluer mathématiquement l'erreur sur chaque donnée. De plus, des données de bonne qualité

permettent de calculer la distribution des temps de relaxation. L'analyse de la DRT est un outil puissant permettant d'identifier chaque processus et d'en séparer les constantes de temps caractéristique.

Dans le cas de notre étude, la spectroscopie d'impédance électrochimique, combinée à une analyse DRT, a été utilisée comme technique principale de caractérisation des différents systèmes, du système le plus simple correspondant à l'électrolyte seul aux systèmes plus complexes constitués d'électrodes composites et d'un électrolyte.

Bibliographie

- [1] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2001.
- [2] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Second Edition, 2005.
- [3] J.E.B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions, *Faraday Discuss.* 1 (1947) 11–19. doi:10.1039/DF9470100011.
- [4] R.D. Armstrong, E. Firnman, H.R. Thirsk, The A.C. Impedance of Complex Electrochemical Reactions, (1973) 244–263. <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/1973/DC/dc9735600244#!divAbstract>.
- [5] A.K. Jonscher, The Interpretation of Non-Ideal Dielectric Admittance and Impedance Diagrams, *Phys. Status Solidi.* 32 (1975) 665–676. doi:10.1002/pssa.2210320241.
- [6] A.K. Jonscher, J.M. Réau, Analysis of the complex impedance data for β -PbF₂, *J. Mater. Sci.* 13 (1978) 563–570. doi:10.1007/BF00541806.
- [7] J.C. Wang, M. Gaffari, S. Il Choi, On the ionic conduction in β -alumina: Potential energy curves and conduction mechanism, *J. Chem. Phys.* 63 (1975) 772–778. doi:10.1063/1.431356.
- [8] V.F. Lvovich, *Impedance spectroscopy: Applications to electrochemical and dielectric phenomena*, 2015.
- [9] M.H.A. Kramers, La diffusion de la lumière par les atomes, *Trans. Volta Centen. Congr.* 2 (1927) 545–557.
- [10] R. Kronig, ON THE THEORY OF DISPERSION OF X-RAYS BY, *J. Opt. Soc. Am.* 12 (1926) 459–463. <http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?uri=josa-12-6-547>.
- [11] B.A. Boukamp, Electrochemical impedance spectroscopy in solid state ionics: Recent advances, *Solid State Ionics.* 169 (2004) 65–73. doi:10.1016/j.ssi.2003.07.002.
- [12] P. Agarwal, M.E. Orazem, Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1917.
- [13] B.A. Boukamp, A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1885. doi:10.1149/1.2044210.
- [14] M. Schönleber, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, A Method for Improving the Robustness of linear

- Kramers-Kronig Validity Tests, *Electrochim. Acta.* 131 (2014) 20–27. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.034.
- [15] M. Schönleber, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests, *Electrochim. Acta.* 131 (2014) 20–27. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.034.
- [16] M. Schönleber, E. Ivers-Tiffée, Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis, *Electrochem. Commun.* 58 (2015) 15–19. doi:10.1016/j.elecom.2015.05.018.
- [17] C. You, M.A. Zabara, M.E. Orazem, B. Ulgut, Application of the Kramers–Kronig Relations to Multi-Sine Electrochemical Impedance Measurements, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 020515. doi:10.1149/1945-7111/ab6824.
- [18] M.E. Orazem, P. Shukla, M.A. Membrino, Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements, *Electrochim. Acta.* 47 (2002) 2027–2034.
- [19] M.E. Orazem, Electrochemical impedance spectroscopy: the journey to physical understanding, *J. Solid State Electrochem.* 24 (2020) 2151–2153. doi:10.1007/s10008-020-04725-9.
- [20] K.W. Wagner, Zur theorie der unvollkommenen dielektrika, *Ann. Phys.* 345 (1913) 817–855. doi:10.1002/andp.19133450502.
- [21] A.D. Franklin, H.J. De Bruin, The fourier analysis of impedance spectra for electroded solid electrolytes, *Phys. Status Solidi.* 75 (1983) 647–656. doi:10.1002/pssa.2210750240.
- [22] A. Weiß, S. Schindler, S. Galbiati, M.A. Danzer, R. Zeis, Distribution of Relaxation Times Analysis of High-Temperature PEM Fuel Cell Impedance Spectra, *Electrochim. Acta.* 230 (2017) 391–398. doi:10.1016/j.electacta.2017.02.011.
- [23] H. Schichlein, A.C. Müller, M. Voigts, A. Krügel, E. Ivers-Tiffée, Deconvolution of electrochemical impedance spectra for the identification of electrode reaction mechanisms in solid oxide fuel cells, *J. Appl. Electrochem.* 32 (2002) 875–882. doi:10.1023/A:1020599525160.
- [24] J. Illig, J.P. Schmidt, M. Weiss, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Understanding the impedance spectrum of 18650 LiFePO₄-cells, *J. Power Sources.* 239 (2013) 670–679. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.12.020.

- [25] M. Hahn, D. Rosenbach, A. Krimkowski, T. Nazareus, R. Moos, M. Thelakkat, M.A. Danzer, Investigating solid polymer and ceramic electrolytes for lithium-ion batteries by means of an extended Distribution of Relaxation Times analysis, *Electrochim. Acta.* 344 (2020) 136060. doi:10.1016/j.electacta.2020.136060.
- [26] D.P. Almond, G.K. Duncan, A.R. West, The determination of hopping rates and carrier concentrations in ionic conductors by a new analysis of ac conductivity, *Solid State Ionics.* 8 (1983) 159–164. doi:10.1016/0167-2738(83)90079-6.
- [27] D.P. Almond, A.R. West, Anomalous conductivity prefactors in fast ion conductors, *Nature.* 306 (1983) 456–457. doi:10.1038/306456a0.
- [28] P. Braun, C. Uhlmann, A. Weber, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, Separation of the bulk and grain boundary contributions to the total conductivity of solid lithium-ion conducting electrolytes, *J. Electroceramics.* 38 (2017) 157–167. doi:10.1007/s10832-016-0061-y.
- [29] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132–138. doi:10.1002/adma.19900020304.
- [30] T. Van Dijk, A.J. Burggraaf, Grain Boundary Effects on Ionic Conductivity in Ceramic $\text{Gd}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_{2-x/2}$ Solid Solutions, *Phys. Stat. Sol.* 229 (1981) 229–240.

Chapitre III

Influence de la microstructure du LLZO et de son interface avec le lithium métallique sur la densité de courant critique

Sommaire

I. État de l'art	58
1. Caractéristiques structurales.....	58
2. Synthèse.....	60
3. Interface avec le lithium	62
4. Conclusion intermédiaire et présentation des objectifs	72
II. Méthode.....	74
III. Résultats et discussion.....	76
1. Structure et microstructure du LLZO.....	76
2. Propriétés de conduction du lithium des pastilles de LLZO.	84
3. Etude de l'interface LLZO/Li.....	94
IV. Conclusion	109
Bibliographie	113

Dans le chapitre 1 nous avons vu que les électrolytes solides de type oxydes ont l'avantage d'être relativement stables chimiquement, électrochimiquement et thermiquement. C'est d'autant plus vrai pour les grenats qui sont stables vis-à-vis du lithium métallique. Le matériau $\text{Li}_7\text{Al}_{0,24}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ a été beaucoup étudié dans la littérature et il présente une bonne conductivité ionique. Nous avons donc décidé d'utiliser ce matériau pour notre étude. Malgré une littérature fournie sur ce matériau, sa synthèse n'est pas simple puisqu'elle fait intervenir quatre cations différents. Nos différents essais de synthèse préalables ont visé à l'obtention de la phase désirée avec le moins d'impuretés possible.

Une limite majeure de l'utilisation de ce matériau dans une batterie tout solide est la formation d'excroissances de lithium néfastes au bon fonctionnement de la cellule. Nous verrons dans l'état de l'art que ces excroissances se forment à des densités de courant faibles. Pour pallier à ce problème, certaines études suggèrent de modifier la microstructure du matériau, d'autres de modifier l'interface avec le lithium ou encore d'exercer une pression sur les cellules. Notre travail vise à identifier les paramètres les plus importants permettant de limiter ou de retarder la formation des excroissances de lithium, dans le but d'augmenter la densité de courant maximale.

I. État de l'art

1. Caractéristiques structurales

Les grenats conventionnels ont pour formule générale $\text{A}_3\text{B}_2(\text{XO}_4)_3$ où A, B et X sont coordonnés à respectivement 8, 6 et 4 atomes d'oxygène et ils cristallisent dans la phase cubique de groupe d'espace $Ia\bar{3}d$. On peut citer l'exemple du grenat d'yttrium et d'aluminium (YAG) de formule $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$ utilisé dans la fabrication des lasers. Les grenats de lithium ont pour formule générale $\text{A}_3\text{B}_2(\text{LiO}_4)_3$. Les atomes de lithium occupent les sites tétraédriques (24d) et il a été montré par calculs *ab initio* que la migration d'un Li^+ d'un site tétraédrique à un site octaédrique (1,5 eV) est énergétiquement défavorable ce qui explique la faible conductivité des ions lithium de ce type de matériau [1]. Il est possible d'augmenter la concentration en lithium dans les grenats par substitution des cations A ou B par des cations aliovalents. Cette augmentation de concentration en lithium induit une réorganisation de la répartition des

atomes de lithium entre les sites tétraédriques et octaédriques ainsi que la formation de lacunes favorables à une migration des ions lithium[1].

Thangadurai et co-auteurs ont étudié en 2003 les matériaux de type grenats $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$) comme conducteurs des ions lithium avec une conductivité à 25°C de $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ [2]. En 2007, ces mêmes auteurs ont étudié une nouvelle composition d'un matériau type grenat $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) avec une structure cubique de groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ ayant une conductivité ionique de $7,74.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C [3]. Le matériau a été synthétisé à une température élevée de 1230°C . La structure cubique obtenue à haute température est composée de dodécaèdres LaO_8 (24c) et d'octaèdres ZrO_6 (16a). Les sites interstitiels tétraédriques, 24d, et octaédriques déformés, 96h, sont occupés par les atomes de lithium[4]. Awaka et co-auteurs ont obtenu une phase quadratique de groupe d'espace $I4_1/acd$ avec une conductivité de $1,63.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C . Cette phase a été obtenue à 980°C [5]. Cette structure est décrite par des dodécaèdres LaO_8 (8b et 16e) et des octaèdres ZrO_6 (16c). Les ions lithium y sont complètement ordonnés et occupent les sites interstitiels tétraédriques 8a et octaédriques déformés 16f et 32g [5].

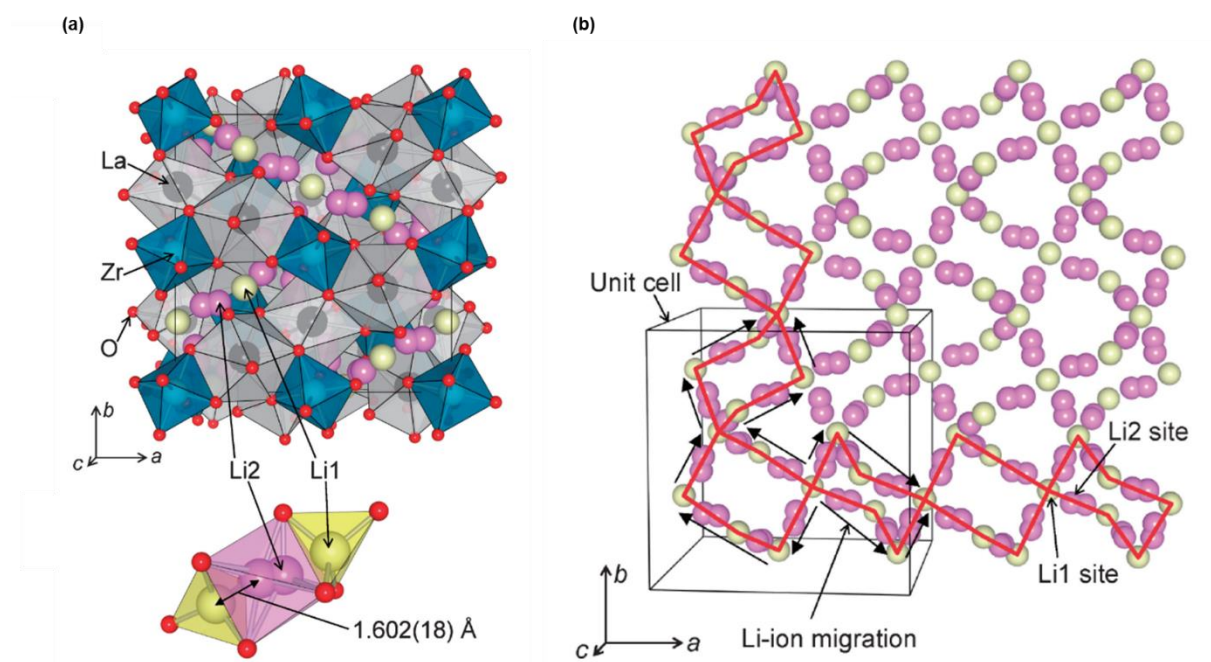


Figure III.1. a) Structure cristalline du $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubique et polyèdre de coordination autour des sites Li1 et Li2 b) chemin 3D de diffusion du lithium dans le $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ cubique.

2. Synthèse

Geiger et co-auteurs ont étudié l'influence des paramètres de synthèse sur le matériau final en utilisant d'une part un creuset en alumine Al_2O_3 et d'autre part un creuset en platine durant les étapes de synthèse. La phase du matériau obtenue avec le creuset en alumine a été identifiée comme la phase cubique alors que celle obtenue avec le creuset en platine était la phase quadratique après un traitement thermique à 1000 °C sous air. Cette différence s'explique par la présence d'un faible pourcentage d'aluminium dans la phase obtenue à partir du creuset en alumine qui stabilise la phase cubique du LLZO. La conductivité des pastilles n'a pas été mesurée dans cette étude[6].

Par addition d'alumine Al_2O_3 dans les précurseurs de synthèse, Kotobuki et co-auteurs ont montré qu'il était possible de diminuer la température de frittage à 1000°C (soit une diminution de 200°C par rapport à la synthèse classique[3]) ce qui permet d'éviter la formation du pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ par évaporation du lithium[7]. La phase quadratique pour le matériau de formule $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ a été synthétisée pour x compris entre 0 et 0,20 et la phase cubique a été obtenue pour $x = 0,25$, valeur limite de solubilité de l'aluminium dans la structure cristallographique. La conductivité du matériau tend à augmenter quand x augmente et une conductivité maximale de $3,1 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C a été obtenue[8].

Par simulations (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité et Dynamique Moléculaire), il a été montré que l'introduction de cations supervalents dans la structure devrait induire la formation de lacunes de Li^+ qui diminuent la température de transition entre la phase quadratique et la phase cubique(Figure III.2)[9].

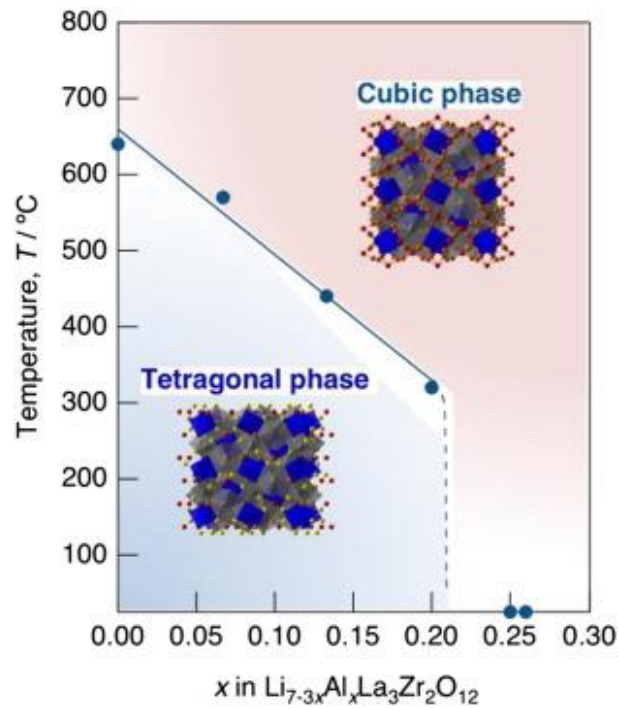


Figure III.2. Diagramme de phase pour le matériau de formule $\text{Li}_{7-3x}\text{Al}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ [9].

Différentes méthodes de synthèse du LLZO ont été étudiées dans la littérature. La synthèse conventionnelle par voie solide nécessite un traitement thermique pendant plusieurs heures (supérieur à 24h) à haute température ($\geq 1200^\circ\text{C}$). Cette synthèse permet d'obtenir un matériau avec une conductivité ionique de $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C après frittage à 1200°C durant 18h [10]. Le tableau suivant résume différentes conditions de synthèse du LLZO et les conductivités ioniques obtenues.

Composition	Conditions de broyage	Traitements thermiques	Densité (%)	Conductivité à 25°C (S.cm ⁻¹)	Référence
Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	12h	900°C, 1125°C	92	7,74.10 ⁻⁴	[3]
Ta-Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂	200 rpm, 10h	1230°C, 36h 1000°C, 4h 1200°C, 24h	94	NR	[11]
Li _{6,1} Al _{0,3} La ₃ Zr ₂ O ₁₂	600 rpm, 8h	600°C, 6h	n/a	10 ⁻⁴	[12]
Li _{6,4} Ga _{0,2} La ₃ Zr ₂ O ₁₂	300 rpm, 12h	900°C, 6h (x2) 1200°C, 18h	95	1,09.10 ⁻³	[10]

Tableau III.1. Conditions de synthèse des phases LLZO et Influence sur la conductivité ionique mesurée à température ambiante.

3. Interface avec le lithium

Pour obtenir des batteries plus performantes, les matériaux d'électrodes utilisés doivent avoir plus de capacité et une fenêtre de potentiel plus large. Le lithium possède une capacité théorique de 3860 mAh.g⁻¹ (10 fois la capacité théorique du graphite utilisé dans les batteries Li-ion) et son potentiel électrochimique est le plus négatif (-3,04 V vs ESH) ce qui rend son utilisation comme électrode négative attractive. L'utilisation d'une électrode de lithium métal pose cependant de nombreux problèmes comme la croissance de dendrites, la réactivité chimique et électrochimique du lithium ou encore l'interface entre l'électrolyte solide et le lithium. La qualité de l'interface entre l'électrolyte solide et le lithium métallique peut être donnée par sa résistance spécifique surfacique ou « Area Specific Resistance » (ASR). Cette grandeur correspond à la résistance de transfert de charge à l'interface électrolyte/Li. Dans le cas de cellules symétriques Li/électrolyte/Li, l'ASR peut être estimée par spectroscopie d'impédance électrochimique qui permet de séparer résistance d'interface du reste. La

résistance correspondant à l'interface est divisée par deux (chaque interface électrolyte/Li de la cellule symétrique contribue à la résistance mesurée) et multipliée par la surface de contact. Le cyclage galvanostatique, constitué de cycles de charge/décharge à courant constant, est un bon moyen d'estimer la densité de courant critique ou « Critical Current Density » (CCD) pouvant circuler à travers l'électrolyte. A la fin de chaque cycle de charge/décharge, le courant est augmenté et ainsi de suite jusqu'à apparition d'une chute brutale de potentiel, même brève, correspondant non pas obligatoirement à un court-circuit classique dans laquelle il y a un contact direct entre les électrodes et ainsi une différence de potentiel nul, mais à un court-circuit résistif dit « doux » (ou « soft short-circuit ») au cours duquel les filaments de lithium fondent par effet Joule et se dissipent. Cette situation ne conduit pas directement à un court-circuit classique[13]. Les valeurs de CCD reportées dans la littérature peuvent ainsi parfois être surestimées en négligeant ce phénomène. Outre une chute soudaine de potentielle, les prémisses de ce type de court-circuit peuvent être détectées par spectroscopie d'impédance électrochimique. En effet, la croissance de ces filaments dans l'électrolyte diminue la distance entre les deux électrodes et diminue ainsi la résistance totale de la cellule.

De nombreux exemples dans la littérature ont montré que la valeur de la résistance interfaciale entre le LLZO et le lithium dépend de la qualité du contact entre les deux matériaux[13–15]. Le simple pressage de feuilles de lithium sur une pastille de LLZO conduit à des résistances interfaciales de l'ordre de plusieurs milliers d'ohms traduisant ainsi un mauvais contact entre le LLZO et le lithium[16]. Pour mieux comprendre l'origine de ce mauvais contact, Sharafi et co-auteurs ont mesuré l'angle de contact entre une surface de LLZO (densité de la pastille de 97%) et une goutte de lithium liquide. Dans un cas, la pastille de LLZO a été chauffée sous argon à 500°C. Les auteurs ont montré que l'angle de contact entre une surface sans traitement et le lithium est de 146° alors que l'angle entre une surface ayant subi un traitement et le lithium est de 95°. Ce conditionnement consiste en un traitement thermique à 500°C après polissage pour éliminer les impuretés de surface (e.g. Li_2CO_3). L'angle de contact entre une surface de Li_2CO_3 et le lithium a également été mesuré et vaut 142°C. Par analyse de spectrométrie photoélectronique X, les auteurs ont montré que la surface du LLZO est composée majoritairement de Li_2CO_3 . La faible interaction entre le LLZO et le lithium a donc été attribuée à la contamination de la surface du matériau par le Li_2CO_3 . Le conditionnement de la surface a permis d'une part de diminuer la résistance interfaciale ($2 \Omega.\text{cm}^2$ à 25°C) et

d'autre part d'augmenter la densité de courant critique ($0,3 \text{ mA.cm}^{-2}$)[14]. Une autre approche permettant de diminuer la résistance interfaciale consiste à déposer une fine couche d'un matériau qui est mouillé par le lithium. On peut prendre l'exemple du dépôt d' Al_2O_3 déposé par atomic layer deposition (ALD) sur une pastille de LLZO (densité = 97%) qui permet d'obtenir une résistance interfaciale de seulement $1 \text{ } \Omega.\text{cm}^{-2}$ à température ambiante (Figure III.3)[17]. Le dépôt d'or à la surface du LLZO permet lui aussi de réduire la résistance interfaciale. Wakasugi et co-auteurs ont montré que le lithium et l'or peuvent réagir ensemble pour former un alliage à 150°C réduisant ainsi la résistance interfaciale à $150 \text{ } \Omega$ (les auteurs n'ont pas normalisé cette valeur à la surface de la pastille)[18]. La formation d'un alliage entre le lithium et l'aluminium à la surface du LLZO améliore également la mouillabilité de la surface (Figure III.4). Une couche d'aluminium de 20 nm a été déposée par évaporation. Cette interface permet de minimiser la polarisation lors des cycles de dépôt/dissolution du lithium et sa résistance interfaciale évolue de $950 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ à $75 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ à 25°C [19].

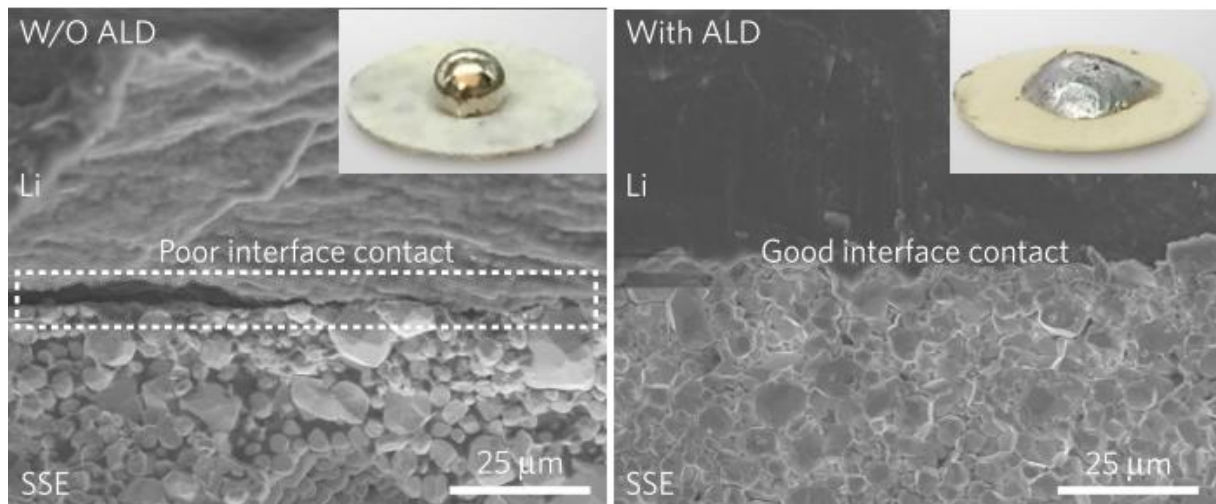


Figure III.3. Images de microscopie électronique à balayage de l'interface LLZO/Li métal sans le dépôt d' Al_2O_3 par ALD (à gauche) et avec (à droite). Les photographie du lithium fondu sur chaque surface montre que la couche d' Al_2O_3 permet d'améliorer la mouillabilité[17].

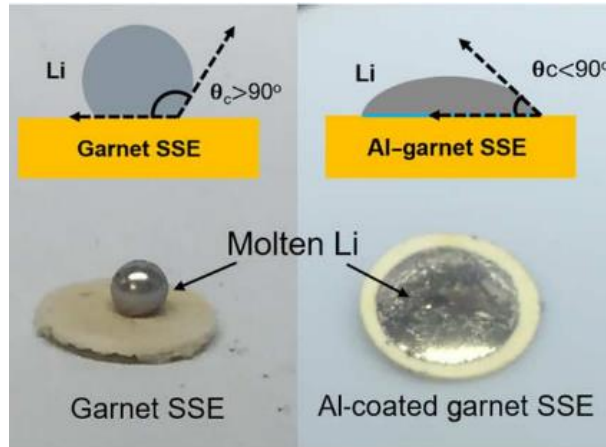


Figure III.4. Comparaison du lithium fondu sur une surface de LLZO sans couche d'aluminium (à gauche) et avec (à droite)[19].

Les impuretés en surface du lithium métal peuvent également jouer un rôle dans la mouillabilité de la surface du LLZO. Zheng et co-auteurs ont montré qu'il est possible de réduire la résistance interfaciale en frottant la pastille de LLZO dans du lithium liquide (Figure III.5). Ils obtiennent ainsi une résistance de $6,95 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à 25°C et une densité de courant critique de $3,3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 65°C [15].

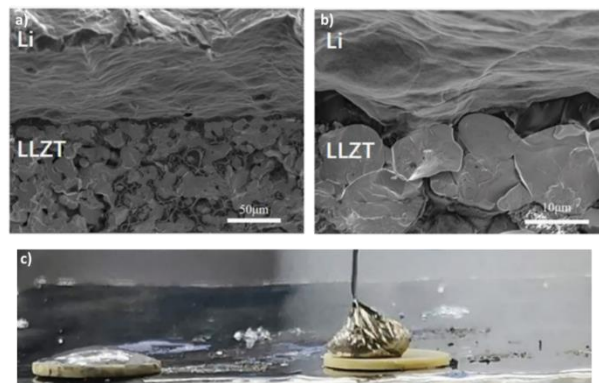


Figure III.5. Images de microscopie électronique à balayage de l'interface LLZO/Li métal après que la pastille ait été frottée dans le lithium (a) ou que le lithium ait été déposé puis fondu à la surface de la pastille (b). Images du lithium fondu à la surface d'une pastille de LLZO après frottement (à gauche) et après empilement (droite) (c)[20].

Les mécanismes de transport du lithium à travers un électrolyte dépendent du nombre de transport. Le nombre de transport correspond à la fraction du courant porté par les

différents ions. Pour une espèce donnée, le nombre de transport est la contribution de cette espèce à la conductivité divisée par la conductivité totale[21]. Si ce nombre est faible, alors le transport des ions lithium sera assuré principalement par un mécanisme de diffusion alors que dans le cas inverse il sera principalement assuré par un mécanisme de migration. Plusieurs études ont montré que le mécanisme de formation des dendrites de lithium dans un électrolyte polymère est contrôlé par la diffusion et qu'ainsi en augmentant le nombre de transport, il était possible d'empêcher la croissance de dendrites[22–24]. Dans le cas des électrolytes de type inorganique qui ne conduisent qu'un seul ion, le nombre de transport est très proche de 1[25]. On pourrait donc s'attendre à ce que la densité de courant critique, c'est-à-dire le courant maximal avant la formation de dendrites (CCD), soit plus élevée avec un électrolyte solide inorganique plutôt qu'avec un électrolyte liquide dont le nombre de transport est généralement compris entre 0,3 et 0,5[26]. Or les études montrent que la densité de courant critique est d'environ 1 mA.cm^{-2} pour les électrolytes solides conducteurs des ions lithium (excepté le LIPON) alors qu'elle peut atteindre 10 mA.cm^{-2} pour un électrolyte liquide[27]. Il est donc plus facile de former des dendrites dans beaucoup d'électrolyte solide inorganique que dans un électrolyte liquide malgré un nombre de transport quasiment égal à 1 pour un électrolyte solide inorganique.

Monroe et Newman ont proposé, à l'aide de calculs théoriques, que pour empêcher la croissance de dendrites, le module de cisaillement doit être au moins deux fois supérieur à celui du lithium (environ $4,2 \text{ GPa}$)[28]. Les électrolytes solides inorganiques ont un module de cisaillement élevé ($8,7 \text{ GPa}$ pour le $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, 60 GPa pour le LLZO, 31 GPa pour le LIPON)[29,30]. Cependant, la croissance de dendrites de lithium est observée dans ces matériaux montrant ainsi que le module de cisaillement n'est pas le seul paramètre physico-chimique à prendre en compte[31–33]. En effet, la densité de courant critique observée dans du LIPON est beaucoup plus élevée ($>10 \text{ mA.cm}^{-2}$) que celle mesurée dans le LLZO ($<1 \text{ mA.cm}^{-2}$) alors que le LLZO a un module de cisaillement deux fois plus élevé[34].

En étudiant la croissance de dendrites dans une pastille de LLZO polycristallin (densité = 97%), Jianfeng et co-auteurs ont observé que le lithium se dépose préférentiellement le long des joints de grain[35]. Les auteurs ont observé un dépôt de lithium ayant une structure en forme de toile d'araignée (Figure III.6) dont la taille des motifs est environ égale à la taille des grains. Porz et co-auteurs ont montré que les dendrites de lithium peuvent croître dans du

LLZO polycristallin mais aussi dans des mono cristaux de LLZO, donc sans joint de grain[36]. Cependant, en étudiant différentes surfaces de monocristaux de LLZO plus ou moins rugueuses, les auteurs n'ont pas pu établir de corrélation entre la rugosité de surface et la densité de courant critique.

Il a été montré par Cheng et co-auteur que la taille des grains de LLZO a une influence non négligeable sur les valeurs d'ASR et de CCD puisque les auteurs ont obtenu une ASR de $130 \Omega.\text{cm}^2$ et de $37 \Omega.\text{cm}^2$ pour des grains de $100\text{--}200 \mu\text{m}$ et $20\text{--}40 \mu\text{m}$ respectivement. Il en résulte des valeurs de CCD de $46 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ pour les pastilles avec grains larges et $134 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ pour celle avec les grains plus petits[37]. Les auteurs ont également montré que la taille des grains de LLZO influe sur la réactivité des pastilles de LLZO à une exposition à l'air menant à la formation de Li_2CO_3 et LiOH en surface. Les pastilles avec les plus petits grains présentent une réactivité moindre que les pastilles avec les grains plus gros[38]. Cependant un simple polissage en boîte à gants permet d'enlever cette couche d'impureté en surface et ainsi l'ASR initialement de $960 \Omega.\text{cm}^2$ a été réduite à $109 \Omega.\text{cm}^2$.

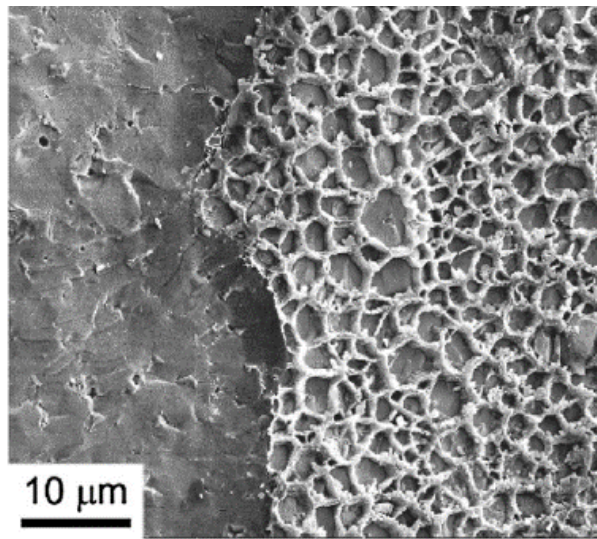


Figure III.6. Image de microscopie électronique à balayage de la structure en toile formée par la croissance des dendrites de lithium (en clair)[35].

Nous avons vu plus haut qu'un bon contact entre le LLZO et le lithium est primordial pour avoir l'ASR la plus faible possible. On pourrait considérer qu'une valeur élevée d'ASR due à un mauvais contact entre le LLZO et le lithium conduirait à un dépôt inhomogène du

lithium qui lui-même conduirait à la formation de dendrite. En modifiant la surface de mono cristaux de LLZO, Flatscher et co-auteurs ont fait varier la valeur de l'ASR (de $2335 \Omega \cdot \text{cm}^2$ à $13 \Omega \cdot \text{cm}^2$) puis ils ont déterminé la valeur de la densité de courant critique. Plus la valeur de l'ASR est élevée, plus la valeur de CCD est faible (Figure III.7). Pour une ASR de $13 \Omega \cdot \text{cm}^2$, la valeur de CCD est de $280 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Malgré une augmentation significative du CCD par diminution de l'ASR, les auteurs ont observé la croissance de dendrites à des courants inférieurs à $3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ [13].

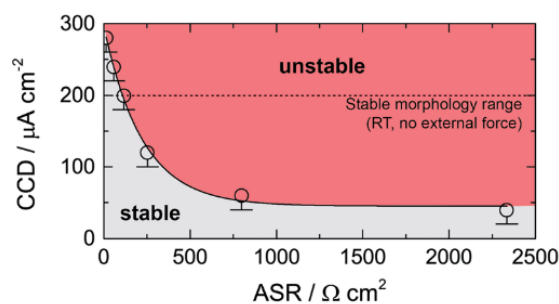


Figure III.7. Densité de courant critique en fonction de la résistance surfacique spécifique[13].

La conductivité électronique des électrolytes solides qui était jusqu'alors un paramètre assez peu étudié pourrait être un facteur déterminant de la croissance de dendrites[39]. Comparons trois électrolytes solides différents : le LIPON, le LLZO et le $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$. Le LIPON possède la plus faible conductivité ionique ($10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), le LLZO et le $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ont quant à eux des conductivités ioniques similaires (10^{-3} - $10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$). Le LLZO peut présenter une ASR avec le lithium aussi faible que $2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ soit un ordre de grandeur de moins que le LIPON et que le $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$. Le LIPON possède une densité de courant critique pouvant être supérieure à $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ alors que nous avons vu plus haut que le LLZO et le $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ont une densité de courant critique inférieure à $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Le LLZO et le $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ont une conductivité électronique d'environ $10^{-8} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ alors que le LIPON a une conductivité électronique de 10^{-12} – $10^{-15} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ [34]. La conductivité électronique de LLZO et du $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ favoriserait la recombinaison d'un ion Li^+ avec un électron à l'intérieur du matériau. Par une analyse de *operando* de la concentration en lithium dans différents électrolytes, Han et co-auteurs ont montré que la concentration en lithium dans le LLZO et le Li_3PS_4 est constante quelle que soit la profondeur d'analyse et cette concentration augmente de manière uniforme lors du dépôt de

lithium[34]. Ainsi les auteurs ont observé une nucléation du lithium dans l'électrolyte. Cette observation n'est pas en accord avec un mécanisme de croissance de dendrites de manière verticale, c'est-à-dire de l'électrode négative à l'électrode positive, mais va dans le sens d'une nucléation du lithium à l'intérieur du LLZO et du Li_3PS_4 [34]. La conductivité électronique augmentant avec la température, on pourrait s'attendre à une formation plus facile des dendrites à haute température. Or la densité de courant critique augmente de manière exponentielle avec la température et peut atteindre 7 mA.cm^{-2} à 100°C . Il faut noter cependant que l'augmentation de la densité de courant critique avec la température n'est peut-être due qu'à une amélioration de la cinétique.

Wang et co-auteurs ont déterminé que la diffusion du lithium métallique est plus lente que la diffusion des ions Li^+ dans le LLZO. Ainsi à haute densité de courant le flux des ions Li^+ à l'interface est supérieur au flux latéral du lithium métal à l'électrode. Par ce phénomène, des « points chauds » de courant pourraient se former et entraîneraient des surtensions localisées, responsable de la croissance dendritique [40]. La Figure III.8 illustre ce mécanisme de formation.

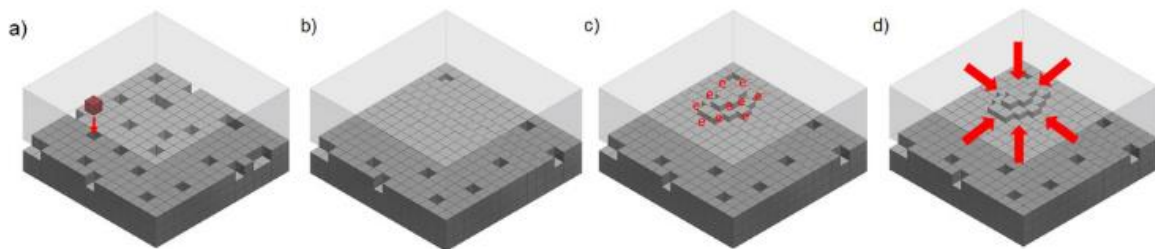


Figure III.8. Illustration de l'interface entre le lithium en gris foncé et le LLZO en gris clair. a) à faible densité de courant le lithium se dépose dans des sites vacants b) à une densité de courant proche de la CCD, la mobilité du lithium devient trop faible c) la surface de l'électrode n'a pas le temps de se reconstruire ce qui mène à une mauvaise distribution du courant, certaines zones étant plus riches en électrons que d'autres d) le lithium s'accumule préférentiellement dans ces zones riches électriquement par recombinaison d'un ion Li^+ et d'un électron créant ainsi des « points chauds » sur lesquels vont croître le lithium[40].

Le Tableau III.2 présente différentes valeurs de résistance interfaciale et de densité de courant critique. Les paramètres expérimentaux tels que la température, la pression, la densité des céramiques, la taille des grains sont également mentionnés. La densité de la pastille de LLZO ne semble pas être un facteur déterminant la valeur de CCD. Cependant des pores interconnectés mènent à des valeurs de CCD plus faibles[41]. Comme mentionné plus haut, une taille de grains faible permet d'atteindre des valeurs de CCD plus élevées. La pression exercée sur la cellule lors du cyclage galvanostatique joue également un rôle important dans la croissance des dendrites. En effet, plus la pression augmente et plus la valeur de courant critique est importante. Sharafi et co-auteurs ont ainsi estimé une valeur de CCD de $600 \mu\text{A.cm}^{-2}$ en appliquant une pression de 3,5 MPa sur la cellule[42].

Composition	Densité /%	Taille des grains / μm	ASR / $\Omega.\text{cm}^2$	CCD / $\mu\text{A.cm}^{-2}$	T / $^{\circ}\text{C}$	Pression /MPa	Réf
$\text{Li}_{6,55}\text{Al}_{0,15}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	>95	<20	12	100	RT	NA	[32]
$\text{Li}_6\text{Al}_{0,33}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	92	100–200	130	46	RT	0,2	[43]
$\text{Li}_6\text{Al}_{0,33}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	90	20–40	37	134	RT	0,2	[43]
$\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	97	NA	514	50	30	0,35	[44]
$\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$	99,4	>40	2 – 5	600	RT	3,5	[42]
$\text{Li}_{6,4}\text{Ga}_{0,2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}^{\text{a}}$	–	–	13	280	20	–	[13]
$\text{Li}_{6,6}\text{Al}_{0,15}\text{La}_3\text{Zr}_{1,6}\text{Ta}_{0,4}\text{O}_{12}^{\text{b}}$	99	6 – 30	380	500	25	0,1	[31]

Tableau III.2. Comparaison de valeurs d'ASR et de CCD de la littérature (^a monocristal ; ^b couche d'or à l'interface).

Wang et co-auteur ont défini la pression critique de l'empilement (électrode/électrolyte/électrode) comme étant la pression à partir de laquelle la polarisation de la cellule augmente de manière drastique. Les auteurs ont fait varier la pression exercée sur la cellule à différents courant et ils ont ainsi pu estimer une valeur de pression critique de l'empilement de 0,4, 1,2 et 2 MPa pour des densités de courant de 100, 200 et $400 \mu\text{A.cm}^{-2}$ respectivement. A $50 \mu\text{A.cm}^{-2}$, les auteurs n'ont pas observé une augmentation importante du potentiel au cours de l'application du courant. Ces observations corroborent l'étude menée par ces mêmes auteurs et discutée plus haut dans laquelle une mauvaise répartition du lithium à l'interface mène à la formation de points de croissance préférentiels[40]. Lors de l'extraction

du lithium de l'électrode en oxydation, des zones « vides » de lithium vont se créer entraînant une perte de contact entre l'électrode et l'électrolyte. Par des mesures d'impédance, les auteurs ont d'ailleurs montré que l'arc à basse fréquence correspondant au transfert de charge entre l'électrolyte et l'électrode est dépendant de la pression exercée sur l'empilement. Si la surface de l'électrode n'a pas le temps de se reconstruire – diffusion trop lente, courant trop élevé – avant re-déposition du lithium, alors le phénomène de formation de points de croissance préférentiels est responsable de la formation de dendrites. La pression peut ainsi aider à reconstruire plus rapidement la surface de l'électrode.

Pour décorrélérer l'extraction (oxydation) de la déposition (réduction) du lithium, il est nécessaire d'introduire une troisième électrode de référence alors que la plupart des études sont faites sur des cellules symétriques à deux électrodes. Wang et co-auteurs ont placé une électrode de nickel comme électrode de référence. Comme le montre la Figure III.9, ils ont ainsi pu montrer que lors de l'application d'une densité de courant constante de $200 \mu\text{A.cm}^{-2}$ sur du LLZO, la polarisation de la cellule aux basses pressions est due à la polarisation de l'électrode de laquelle est extrait le lithium. Le potentiel de l'électrode à laquelle se dépose le lithium reste stable quel que soit la pression[45]. Des observations similaires ont été faites avec un électrolyte de type argyrodite. Les auteurs ont estimé une densité de courant critique d'extraction du lithium de $200 \mu\text{A.cm}^{-2}$ à 3 MPa alors que celle de la déposition du lithium a été évaluée à $2000 \mu\text{A.cm}^{-2}$ quel que soit la pression (3 MPa ou 7 MPa)[46]. Notons ici que les pressions appliquées sur la cellule avec un électrolyte solide de type argyrodite sont nettement supérieures comparées aux cellules avec du LLZO.

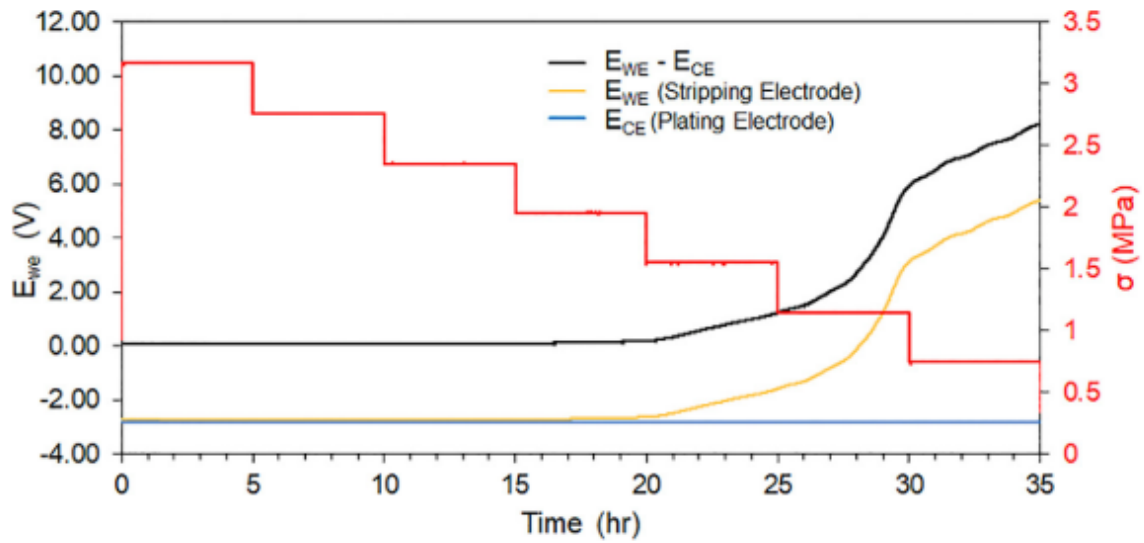


Figure III.9. Évolution du potentiel à une densité de courant de $200 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ au cours de la diminution de la pression de l'empilement[45]. La cellule est composée de deux électrodes de lithium (électrode de travail « WE » et contre électrode « CE ») et d'une électrode de référence de nickel.

4. Conclusion intermédiaire et présentation des objectifs

Ainsi il a été montré que la différence de flux de lithium à l'interface et dans l'électrode est responsable de la formation de zones pauvres de lithium lors de l'extraction du lithium et la surface n'a pas le temps de se reconstruire ce qui mène à la formation de dendrites lors de la déposition du lithium. Pour pallier à ce phénomène, plusieurs pistes peuvent être envisagées :

- Augmenter la température lors du cyclage pour permettre une reconstruction plus rapide de la surface de l'électrode. La température de fonctionnement de la cellule ne doit cependant pas être trop élevée car si une quantité importante d'énergie de la batterie sert à la chauffer son rendement « global » serait faible. Prenons l'exemple de la batterie LMP® qui a besoin d'être constamment maintenue entre 50°C et 80°C et donc se décharge continuellement pour se chauffer. Auparavant utilisée dans les voitures en autopartage (Autolib), les bus et trains électriques ainsi que les applications stationnaires sont maintenant visés par Blue Solutions[47] ;

- Augmenter la pression de l'empilement lors du cyclage. Il faut cependant garder à l'esprit que des pressions supérieures à 1 MPa sont difficilement atteignables dans un module batterie dans les conceptions actuelles. L'impact important de la pression sur la qualité du lithium électrodéposé avait déjà été montré en 1991 par une étude de Moli Energy sur une cellule contenant un électrolyte liquide et une positive Li_xMoS_2 [48];
- Appliquer une densité de courant plus faible lors de la charge dans une cellule complète (électrode positive et électrode négative de lithium métallique). Cette observation a déjà été faite par l'équipe de Jeff Dahn pour des batteries lithium avec un électrolyte liquide sans anode, c'est-à-dire que l'électrode positive est source de lithium et donc l'électrode négative est du lithium métallique[49].
- Augmenter la diffusion du lithium à l'électrode en utilisant un alliage de lithium à l'interface avec l'électrolyte ou utiliser un alliage de lithium comme électrode négative. Nous avons vu plus haut que l'introduction d'une couche d'un métal à l'interface électrolyte/lithium permet de diminuer l'ASR et d'augmenter la densité de courant critique. Il est intéressant de noter qu'en 1988 une équipe japonaise avait montré qu'un alliage Li-Bi permettait un meilleur contact avec une électrolyte solide polymère ainsi qu'une diminution de zones vides de lithium à l'interface[50]. Cette publication n'a été citée que 30 fois (source : Web of Science).

Bien que la littérature soit fournie, il n'y a pas d'étude comparant tous les paramètres cités ci-avant (microstructure, interface, pression) avec le même matériau pour déterminer le ou les paramètres les plus importants pour empêcher la formation des dendrites de lithium. En effet selon la synthèse la morphologie de la poudre sera différente et ainsi la microstructure différente. Si la poudre de départ n'est pas issue de la même synthèse, il est difficile de comparer deux paramètres comme la pression et l'interface par exemple puisque la microstructure peut changer d'une étude à l'autre. Si beaucoup d'articles donnent des valeurs de densité de courant critique, il est rarement fait mention de la valeur de la pression appliquée sur les cellules alors que celle-ci s'avère être un paramètre non négligeable. Le but de ce travail est d'étudier l'influence de la microstructure du LLZO, de l'interface LLZO/Li et de la pression appliquée sur les cellules symétriques Li/LLZO/Li en partant de la même poudre de départ sur la valeur

de densité de courant critique. Cette étude pourrait permettre d'identifier quels sont les paramètres déterminant de la croissance des dendrites de lithium.

II. Méthode

Le matériau $\text{Li}_{6.86}\text{Al}_{0.24}\text{La}_3\text{Zr}_{2.2}\text{O}_{12}$ (formule déterminée par ICP) a été synthétisé par la voie de synthèse citrate-nitrate[51]. Par la suite ce matériau sera dénoté LLZO. Les précurseurs nitrates LiNO_3 (99,99%), $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99,99 %), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99,997%) et le propoxyde de zirconium ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$) (70% en masse dans du 1-propanol) ont été mélangés en proportions stoechiométriques dans l'éthanol absolu à 40°C. Un excès de 10% de LiNO_3 a été utilisé pour compenser la perte de lithium durant le traitement thermique. Une solution d'éthylène glycol et d'acide citrique dans l'éthanol a ensuite été ajoutée et la solution a été agitée à 40°C pendant 2h. Les rapports massiques cations/acide citrique et acide citrique/éthylène glycol sont respectivement 1/1 et 2/1. Le solvant a ensuite été évaporé en portant la solution à 75°C sous forte agitation jusqu'à l'obtention d'un gel visqueux transparent puis le gel a été séché pendant une nuit dans une étuve sous air à 120°C. Le gel séché a été broyé dans un mortier puis calciné dans un creuset en alumine à 900°C pendant 12h dans un four à moufle sous air afin de cristalliser la phase cubique. Pour réaliser des pastilles de LLZO denses, il est nécessaire de fritter la poudre de LLZO. Des premiers essais ont montré que la poudre synthétisée doit être broyée pour un frittage optimal. Quand la poudre n'était pas broyée nous n'avons pas pu densifier le LLZO. La poudre de LLZO a donc été broyée dans un broyeur planétaire à 500 rpm pendant 12h avec des billes de zircone de 3 mm. Le protocole de broyage a été le suivant : 1 min dans un sens, 1 min de repos, 1 min dans le sens inverse. De l'alcool isopropylique (IPA) a été utilisé pour dissiper la chaleur lors du broyage. Les proportions de poudre de LLZO/IPA et poudre de LLZO/billes étaient respectivement 1/2 et 1/10. Pour les pastilles de LLZO contenant du Li_3BO_3 (LBO), 5% en masse de ce fondant a été ajouté durant l'étape de broyage afin de modifier la microstructure du LLZO densifié[52]. 1 g de la poudre broyée a ensuite été pressée en pastille de 13 mm sous 296 MPa ; ces pastilles ont été ensuite frittées dans des creusets en alumine à 1150°C pendant 12h dans un four à moufle. Les pastilles ont été déposées sur un lit de poudre mère (LLZO) et cette même poudre a recouvert les pastilles afin de créer une atmosphère saturée en lithium au cours du frittage

ce qui peut limiter l'évaporation du lithium à haute température. Un couvercle en alumine est venu fermer les creusets. Pour les pastilles contenant 5% en masse de LBO, un palier à 780°C (température à laquelle le LBO devient liquide) a été maintenu pendant 5h avant la température finale de 1150°C. Dans les deux cas (avec ou sans LBO), des rampes de 5°C/min et 1°C/min ont été utilisées de 25°C à 780°C et de 780°C à 1150°C, respectivement. Les pastilles frittées d'une épaisseur d'environ 2 mm et d'un diamètre environ égal à 10,5 mm ont ensuite été polies à l'aide de papier de verre et de suspension de diamant dans l'huile selon les pastilles. La densité relative finale des pastilles a été mesurée par la méthode d'Archimède. La densité des pastilles a été calculée grâce à cette équation : $\rho = \frac{m_{air}}{m_{air}-m_{IPA}}(\rho_{IPA} - \rho_{air}) + \rho_{air}$.

La composition du matériau en Li, La, Zr et Al à l'issue de la synthèse a été analysée par ICP-OES (EAG Laboratories) et est $\text{Li}_{6,86}\text{Al}_{0,24}\text{La}_3\text{Zr}_{2,2}\text{O}_{12}$. L'identification des phases cristallines a été faite à l'aide d'un diffractomètre D8-Advance avec une source Cu-K α équipé d'un détecteur LynxEye. Les données de diffraction des rayons-X ont été analysées grâce au logiciel FullProf. Pour étudier la morphologie des poudres et des pastilles, l'imagerie et la microanalyse ont été réalisées sur un microscope électronique à balayage Su-70 Hitachi FEG-SEM équipé d'un spectromètre EDX X-Max (Oxford) à une tension d'accélération de 20 kV. L'interface LLZO/Li a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage Hitachi S-3400N à une tension d'accélération de 5 kV. Les cartographies par microsonde électronique ont été réalisées à CAMPARIS avec une microsonde électronique CAMECA SX100 à une tension d'accélération de 15 kV avec un temps d'acquisition par élément de 2 s.

Afin de caractériser par spectroscopie d'impédance électrochimique (1260 Solartron) et de mesurer la conductivité ionique des pastilles de LLZO, 50 nm d'or ont été déposés sur chacune des faces des pastilles afin de constituer des électrodes dites bloquantes aux ions lithium (Q150R ES, Quorum Technologies). L'interface LLZO/Li a été caractérisée par impédance sur des cellules avec des électrodes non bloquantes de lithium. Les électrodes de lithium ont été déposées sur chaque face des pastilles en les frottant dans du lithium liquide et une épaisseur d'environ 750 μm a été déposée. Les mesures d'impédance ont été réalisées entre 10 MHz et 0,1 Hz en utilisant une amplitude de 50 mV pour les mesures avec les électrodes bloquantes d'or et 10 mV pour les électrodes non bloquantes de lithium métallique. La qualité des données a été évaluée par les relations de Kramers-Kronig en utilisant le logiciel Lin-KK

Tool [53–56]. L’analyse de la distribution des temps de relaxation ou DRT a été effectuée sur MATLAB grâce à l’application DRTtools [57].

Les tests de détermination de la densité de courant critique ou CCD consistent en un cyclage galvanostatique d’une cellule symétrique Li/LLZO/Li en configuration Swagelock dans lequel la densité de courant est augmentée de $25 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ après chaque cycle de charge/décharge de 30 min suivi d’une période de repos de 2 min. Le cyclage galvanostatique consiste en 150 cycles de charge/décharge à un même courant, chaque cycle étant séparé par une période de repos de 30 min. Selon les tests, une pression de 0,09 MPa ou de 0,4 MPa a été appliquée à l’aide de ressorts. Les potentiels limites ont été fixés à -2V et 2V.

III. Résultats et discussion

1. Structure et microstructure du LLZO

La morphologie de la poudre de LLZO synthétisée à 900°C sous air est donnée Figure III.10. On observe des particules primaires de taille nanométrique (environ 80 nm) et des agglomérats d’environ 800 nm. La poudre de LLZO obtenue à 900°C par la synthèse citrate-nitrate présente majoritairement la structure de type grenat de groupe d’espace $Ia\bar{3}d$ (Figure III.11). Comme le montre la Figure III.12 des traces d’impuretés de la phase quadratique du LLZO, de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, de Li_2ZrO_3 et de $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ ont été identifiées. Le paramètre de maille de la phase cubique du LLZO vaut $12,981(2) \text{ \AA}$ ce qui est en accord avec les données de la littérature [58,59].

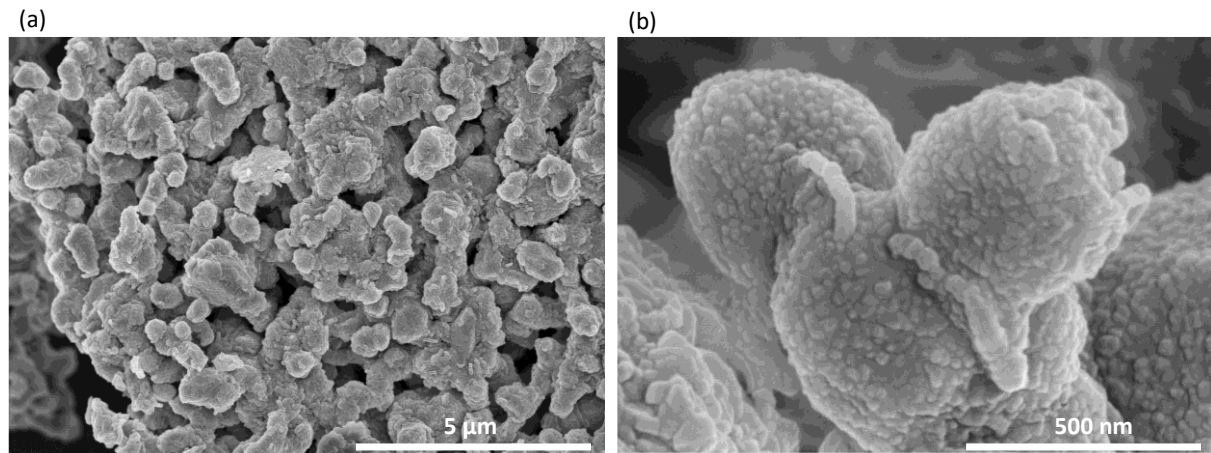


Figure III.10. Images de microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires de la poudre de LLZO synthétisée par la voie citrate-nitrate à 900°C sous air.

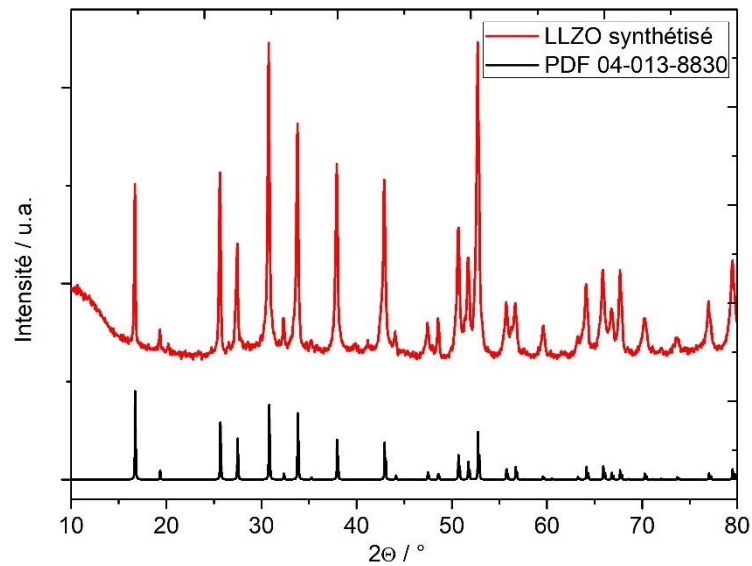


Figure III.11. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de LLZO synthétisée (rouge).

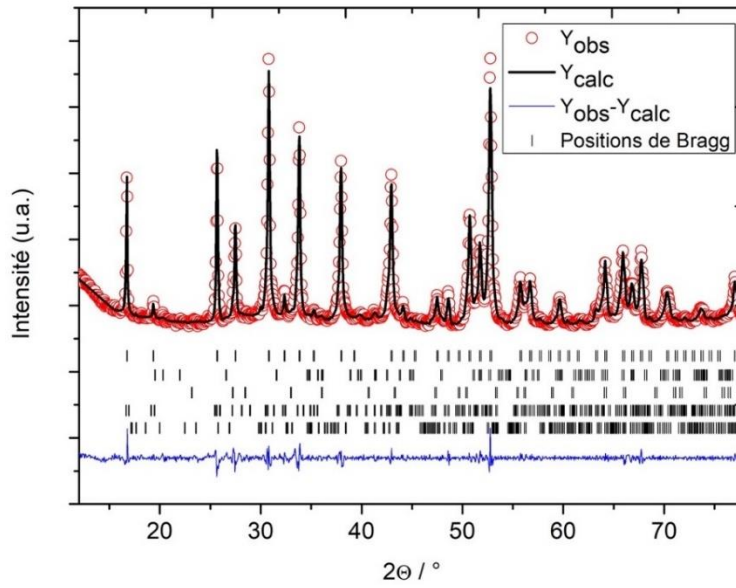


Figure III.12. Affinement par la méthode de Le Bail[60] de la poudre de LLZO synthétisée. Les données expérimentales et calculées sont représentées par des cercles rouges et une ligne noire respectivement. La différence entre les données expérimentales et les données calculées est représentée par une ligne bleue. Les positions de Bragg sont représentées par des marques noires verticales. De hauts en bas : LLZO cubique, Li_2ZrO_3 , $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, LLZO quadratique et $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$. $R_p = 10.8\%$, $R_{wp} = 10.1\%$, $R_{exp} = 6.73\%$ et $\chi^2 = 2.27$.

Afin d'obtenir deux microstructures différentes, la poudre synthétisée LLZO a été pressée sous la forme de pastille et frittée sans ou avec 5% en masse de Li_3BO_3 (LBO), un additif de frittage ou fondant. Il a déjà été montré dans la littérature que le LBO permet de mieux densifier le LLZO et qu'une phase amorphe demeure aux joints de grains à l'issue du frittage[53]. L'ajout du LBO s'est fait pendant l'étape de broyage de la poudre avant le pastillage. Après frittage à 1150°C pendant 12 h, les deux échantillons présentent la structure cubique du LLZO (Figure III.13). Pour les deux échantillons, une phase secondaire identifiée comme $\text{Li}_2\text{Zr}_2\text{O}_3$ est présente. Pour l'échantillon avec 5% en masse de LBO, la phase pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ est également identifiée. Cette phase est souvent observée lors du frittage à haute température du LLZO lors de l'évaporation du lithium en Li_2O [61]. L'affinement Le Bail du diffractogramme du LLZO sans LBO (Figure III.14) a permis de calculer un paramètre de maille de $12,965(4)$ Å. Un paramètre de maille similaire de $12,963(5)$ Å a été obtenu pour le LLZO avec LBO (Figure III.15). Le fondant ne modifie donc pas les paramètres de structure

du LLZO. Ces paramètres de mailles sont similaires à ceux reportés dans la littérature et correspondent bien à la structure cubique du LLZO[62].

La densité relative des pastilles a été mesurée par la méthode d'Archimède. La densité relative des pastilles sans LBO est de 83% alors qu'elle est de 93% pour les pastilles avec 5% de LBO. Pour un profil thermique proche, le LBO permet donc de mieux densifier le LLZO avec l'apparition d'une phase secondaire de type pyrochlore dans l'échantillon.

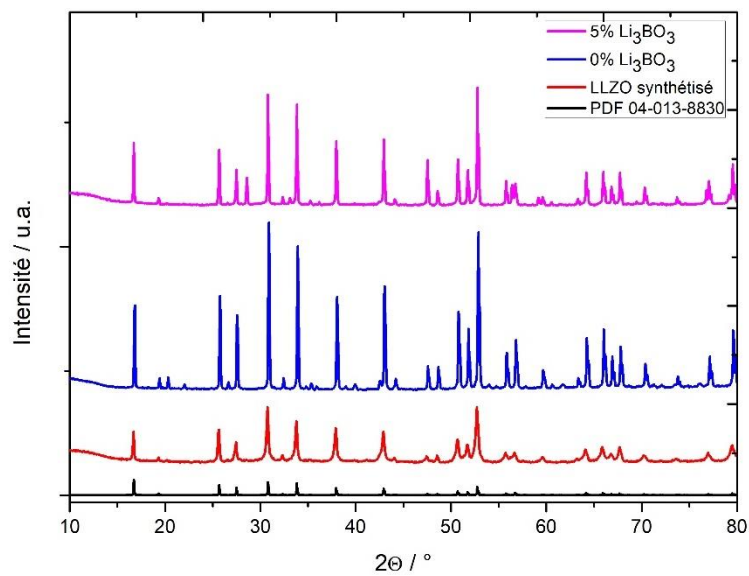


Figure III.13. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de LLZO synthétisée (rouge), de la pastille de LLZO contenant 0% de LBO (bleu) et contenant 5% de LBO (rose).

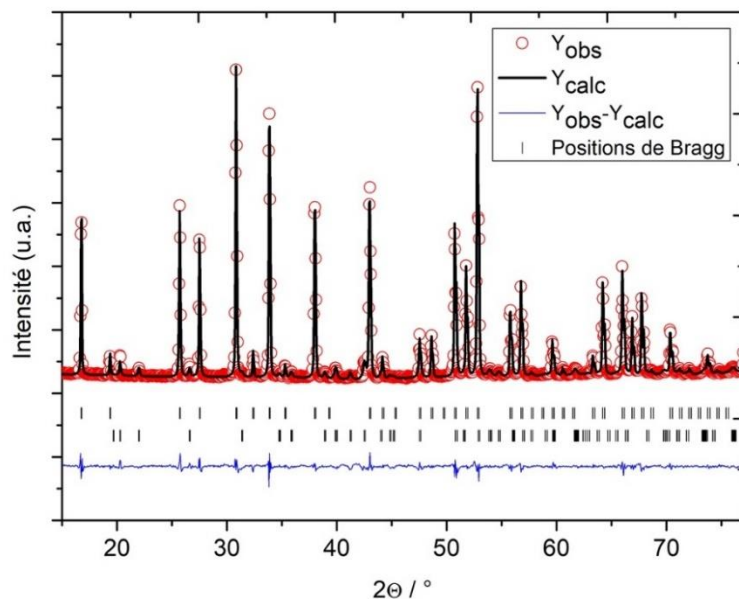


Figure III.14. Affinement par la méthode de Le Bail[60] de LLZO fritté sans Li_3BO_3 . Les données expérimentales et calculées sont représentées par des cercles rouges et une ligne noire respectivement. La différence entre les données expérimentales et les données calculées est représentée par une ligne bleue. Les positions de Bragg sont représentées par des marques noires verticales. De hauts en bas : LLZO cubique, Li_2ZrO_3 . $R_p = 9.66\%$, $R_{wp} = 10.1\%$, $R_{exp} = 4.12\%$ et $\chi^2 = 6.02$.

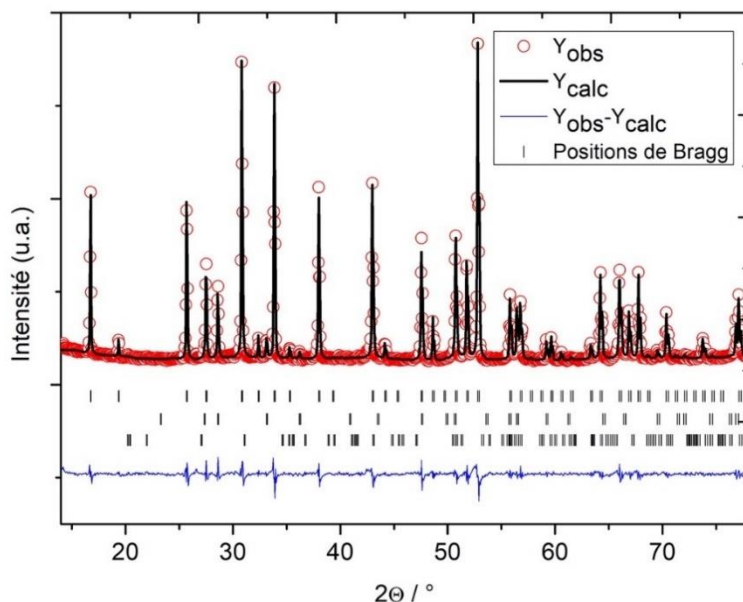


Figure III.15. Affinement par la méthode de Le Bail[60] de LLZO fritté avec 5% de Li_3BO_3 . Les données expérimentales et calculées sont représentées par des cercles rouges et une ligne noire respectivement. La différence entre les données expérimentales et les données calculées

est représentée par une ligne bleue. Les positions de Bragg sont représentées par des marques noires verticales. De hauts en bas : LLZO cubique, $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_2ZrO_3 . $R_p = 11.0\%$, $R_{wp} = 12.8\%$, $R_{exp} = 4.99\%$ et $\chi^2 = 6.57$.

La microstructure des pastilles de LLZO avec et sans LBO a été observée par des images de microscopie électronique des électrons rétrodiffusés. Comme le montre la Figure III.16, deux microstructures différentes ont été obtenues selon la présence ou non de LBO lors du frittage. La pastille sans LBO présente des grains larges d'environ $150\text{ }\mu\text{m}$ alors que la pastille avec LBO présente deux populations de grains, centrées sur $6\text{ }\mu\text{m}$ et $75\text{ }\mu\text{m}$, et des phases secondaires indiquées par les zones sombres. En effet ces zones plus sombres sont une indication de la présence de trous ou de phases constituées d'éléments plus légers que le LLZO présent dans le grain. La combinaison des électrons secondaires donnant une information sur la rugosité de surface avec les électrons rétrodiffusés a permis de montrer que ces zones sombres ne sont pas des trous. Ces phases ont été identifiées en cartographiant les pastilles par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS). Pour la pastille sans LBO (Figure III.17), on remarque la présence de zones enrichies en aluminium et ces zones correspondent aux joints de grains. Pour la pastille avec LBO (Figure III.18), Les zones les plus sombres observées sur les clichés de microscopie en électrons rétrodiffusés correspondent à des phases riches en aluminium et en oxygène. Nous observons aussi sur cette pastille une répartition de l'aluminium entre les grains et cette phase correspond probablement à la phase LiAlO_2 qui ségrégue aux joints de grain [37]. On peut noter que cette phase n'a pas été détectée en diffraction des rayons X. D'autres phases secondaires, l'une riche en zirconium et l'autre riche en lanthane ont été observées et peuvent correspondre au pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ et au zirconate de lithium Li_2ZrO_3 [32,63], ces deux phases ayant été identifiées en diffraction des rayons X.

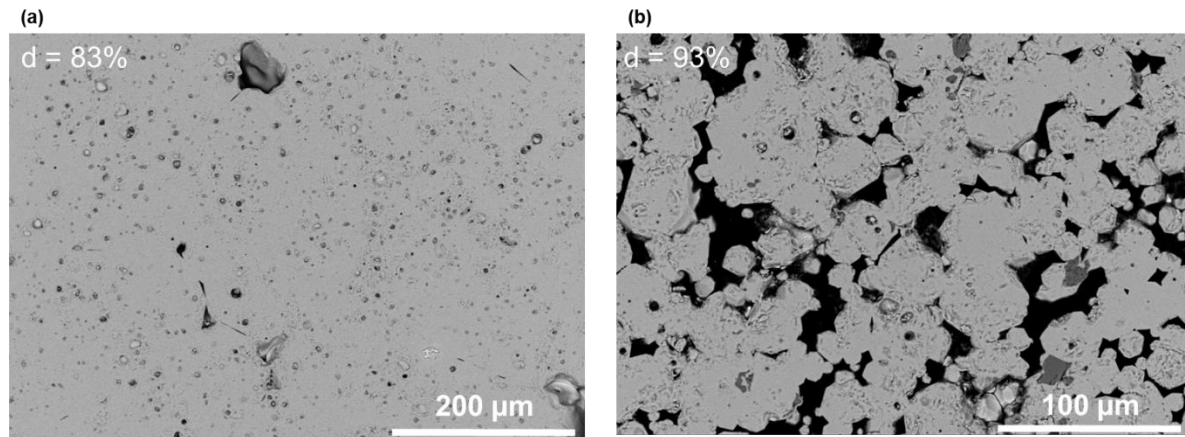


Figure III.16. Images de microscopie électronique à balayage avec les électrons rétrodiffusés de la surface polie d'une pastille frittée à 1150°C pendant 12h de LLZO contenant a) 0% Li_3BO_3 et b) 5% Li_3BO_3 .

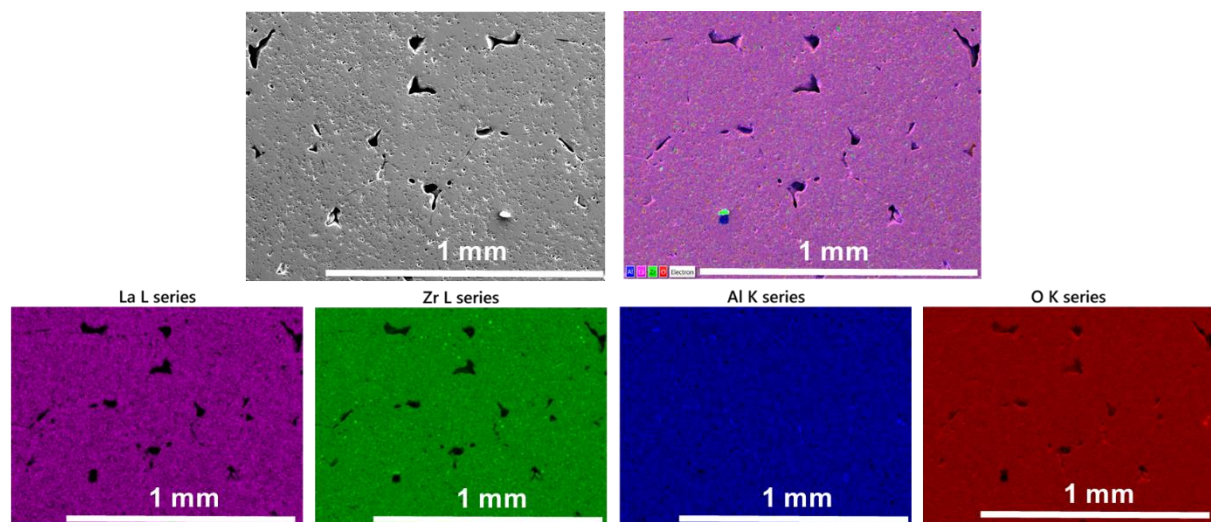


Figure III.17. Cartographie élémentaire obtenue par spectroscopie à dispersion d'énergie d'une pastille polie de LLZO frittée à 1150°C pendant 12h sans Li_3BO_3 .

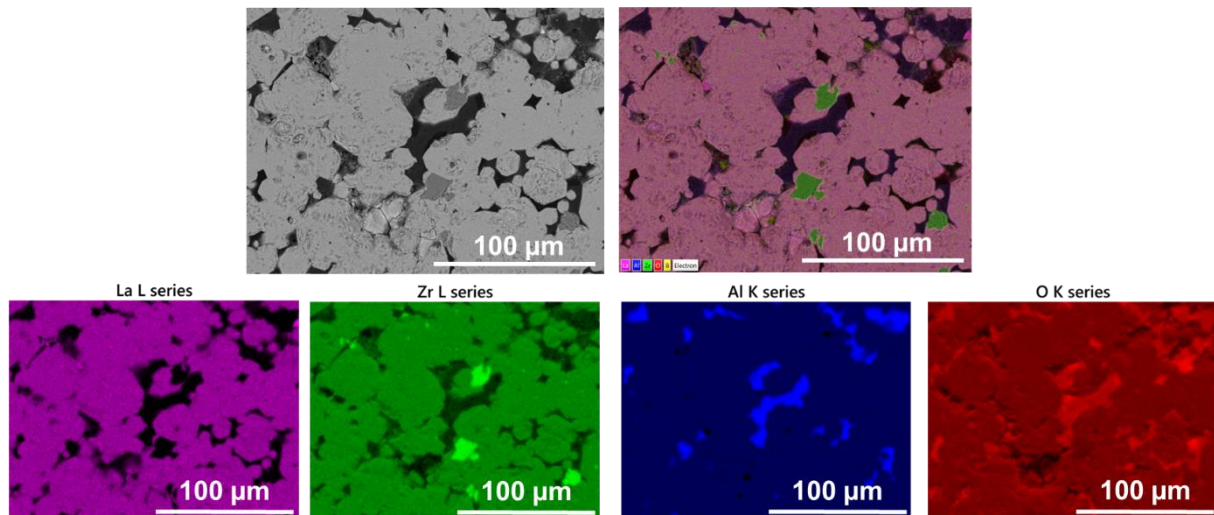


Figure III.18. Cartographie élémentaire obtenue par spectroscopie à dispersion d'énergie d'une pastille polie de LLZO fritté à 1150°C pendant 12h avec 5% de Li_3BO_3 .

Pour observer la distribution du bore, une cartographie par micro-sonde électronique a été réalisée. Comme le montre la Figure III.19, on observe que le bore est réparti aux joints de grain. On observe également aux joints de grain la phase riche en aluminium LiAlO_2 . On retrouve dans cette cartographie la phase pyrophore indiquée par les zones riches en lanthane et la phase de zirconate de lithium indiquée par les zones riches en zirconium.

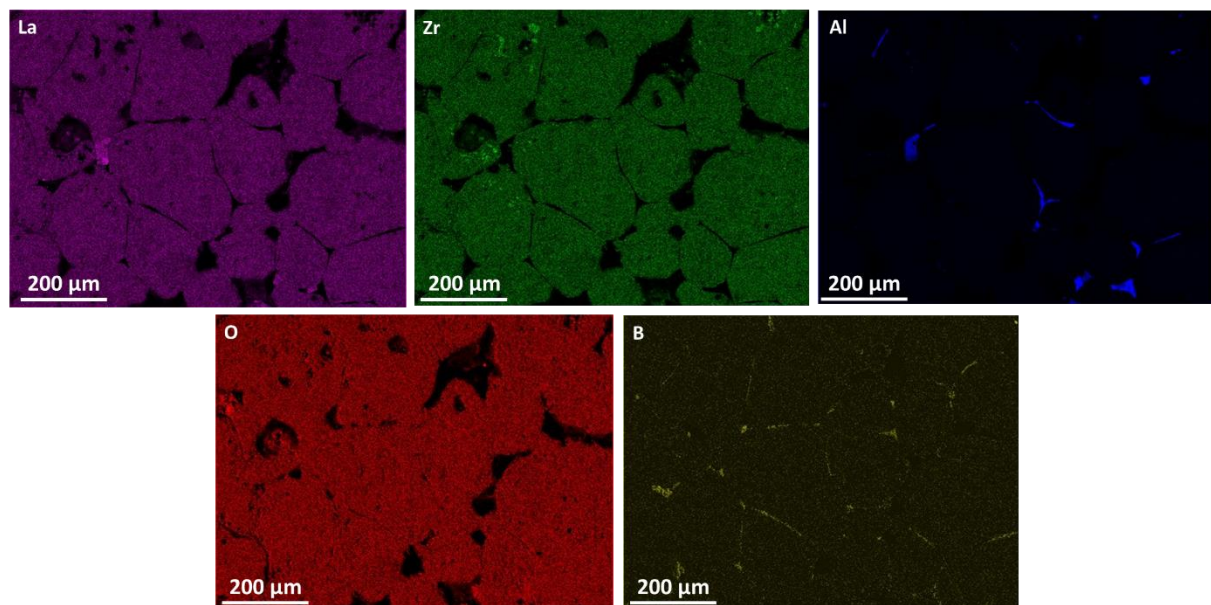


Figure III.19. Cartographie élémentaire obtenue par microsonde électronique d'une pastille polie de LLZO fritté à 1150°C pendant 12h avec 5% de Li_3BO_3 .

L'ajout de l'additif LBO permet donc de mieux densifier le LLZO tout en empêchant une croissance importante des grains. La présence du LBO lors du frittage a généré l'apparition de phases secondaires identifiées comme $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, Li_2ZrO_3 et LiAlO_2 localisées entre les grains de LLZO. Le bore est quant à lui reparti aux joints de grain. Grâce à l'ajout de LBO, la microstructure des pastilles de LLZO a été considérablement modifiée, notamment en modifiant la taille des grains et en introduisant des phases secondaires aux joints de grain qui peuvent modifier le transport du lithium et des électrons dans le matériau.

2. Propriétés de conduction du lithium des pastilles de LLZO.

Les propriétés de transport des ions lithium dans les pastilles de LLZO ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique avec des électrodes bloquantes en or. Afin d'obtenir les meilleures données d'impédance possibles, un compromis entre la linéarité et la qualité des données doit être trouvé c'est-à-dire que la perturbation appliquée au système doit être suffisante pour obtenir des données correctes mais ne doit pas être trop importante pour satisfaire le critère de linéarité. En utilisant les résiduels de Kramers-Kronig, on peut choisir la perturbation optimale. Comme le montre la Figure III.20, les résiduels à basse et haute fréquence pour les données acquises avec une perturbation de 10 mV à OCV sont élevés alors qu'ils restent inférieurs à 1% pour celles acquises avec une perturbation de 50 mV, excepté les deux derniers points à basse fréquence. Ainsi, nous avons choisi de travailler avec une perturbation de 50 mV qui permet d'obtenir des données de bonne qualité.

Les données d'impédance de la pastille sans LBO en configuration Au/LLZO/Au sont montrées en représentation de Nyquist Figure III.21. On peut observer deux arcs à haute et moyenne fréquence qui peuvent être modélisés par deux R-CPE en série. Les valeurs de capacité associées valent respectivement 2×10^{-11} F et 3×10^{-8} F. On peut associer le premier demi-cercle à une réponse du bulk puisque la valeur de capacité correspond bien à ce type de phénomène[64]. Avec une capacité de 3×10^{-8} F, le deuxième demi-cercle peut correspondre à une réponse des joints de grain ou à une couche de surface [64]. La partie à basse fréquence correspond quant à elle à l'interface avec l'électrode bloquante.

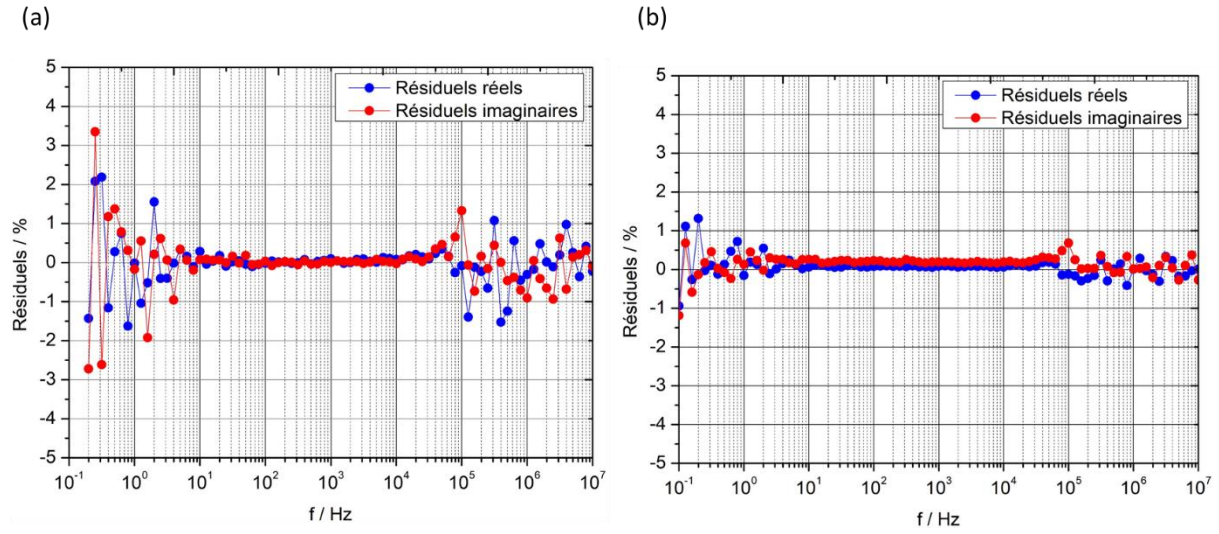


Figure III.20. Résiduels de la partie réelle (bleu) et imaginaire (rouge) correspondants aux données d'impédance à 25°C d'une cellule Au/LLZO/Au sous l'application d'une perturbation de (a) 10mV et (b) 50 mV en fonction de la fréquence.

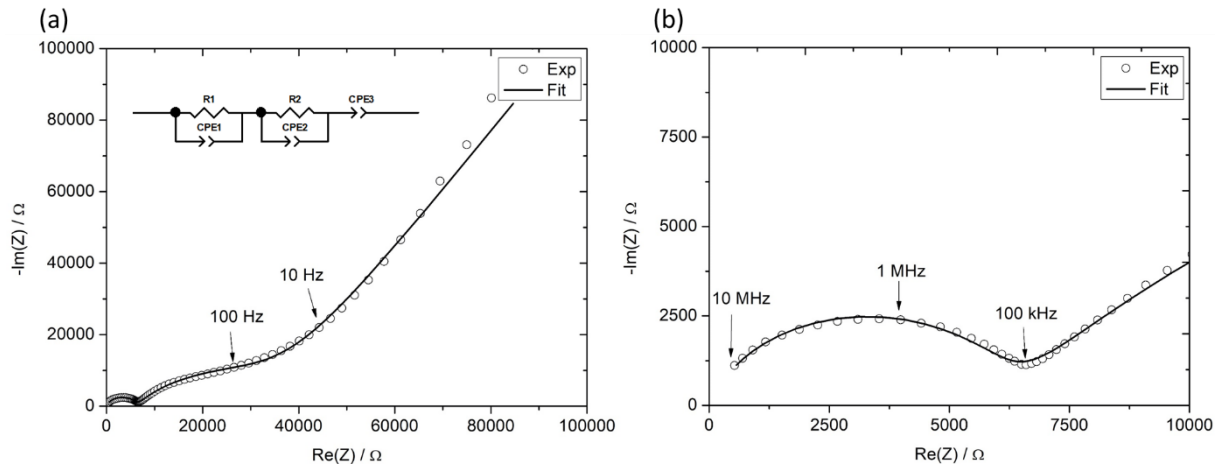


Figure III.21. a) Spectre d'impédance de 10 MHz à 100 Hz d'une pastille de LLZO fritté sans Li_3BO_3 et le circuit équivalent correspondant obtenu à 25°C avec des électrodes bloquantes d'or. Une amplitude de perturbation de 50 mV a été appliquée au système. La modélisation est représentée par la courbe noire. b) Agrandissement de la partie haute fréquence du spectre précédent.

Pour clarifier l'origine de la réponse à moyenne fréquence, un disque de lithium a été collé sur chaque face de la pastille, préalablement recouverte de 10 nm d'or, puis fondu à 250°C pour former un alliage lithium-or constituant des électrodes non bloquantes. Dans cette

configuration, la partie haute fréquence du spectre d'impédance montré Figure III.22a) est similaire à celle observée avec les électrodes bloquantes d'or. On peut observer trois principales réponses à haute, moyenne et basse fréquence. En termes de capacité, les arcs à haute fréquence sont comparables (2×10^{-11} F) et ainsi l'impédance à haute fréquence peut définitivement être attribuée à une réponse du bulk. De plus, la permittivité relative, définie par $\epsilon_r = Cd/A\epsilon_0$ où C est la capacité, d l'épaisseur de l'échantillon, A sa surface et ϵ_0 la permittivité du vide, vaut 87 ce qui correspond à une caractéristique du bulk de LLZO [65]. Aux plus basses fréquences, le demi-cercle déformé peut être assimilé à deux éléments R-CPE en série avec des valeurs de capacité de 8×10^{-9} F et 3×10^{-8} F respectivement. Un demi-cercle déformé peut refléter plusieurs processus ayant des constantes de temps proches et il est alors difficile dans une représentation de Nyquist de les discriminer. Pour attribuer les autres contributions, nous avons étudié la distribution des temps de relaxation (DRT) car cette approche permet de séparer distinctement des processus ayant des constantes de temps proches. La Figure III.22b) montre la fonction de distribution normalisée de l'impédance de la pastille de LLZO sans LBO avec des électrodes bloquantes (or) et non bloquantes (alliage lithium-or). Les pics P1 (2×10^{-5} s) et P2 (2×10^{-4} s) ont des constantes de temps similaires quel que soit les électrodes indiquant des processus indépendants de la nature de l'électrode. Ce comportement peut être associé à une réponse du bulk et à une réponse des joints de grain [66]. De plus comme le montre la Figure III.23, les pics P1 et P2 se décalent vers des plus faibles constantes de temps quand la température du système augmente, indiquant des processus plus rapides à plus haute température. La conductivité ionique étant thermiquement activée, on peut attribuer l'arc à haute et moyenne fréquence à une réponse du bulk et des joints de grain respectivement. Ainsi, la conductivité ionique du bulk vaut 3.8×10^{-5} S.cm⁻¹ et celle des joints de grain vaut 7.7×10^{-6} S.cm⁻¹ à 25°C. Les pics P3 sont associés à l'interface électrolyte-électrode car d'une part les constantes de temps associées sont élevées et d'autres part celles-ci ne varient pas selon la température.

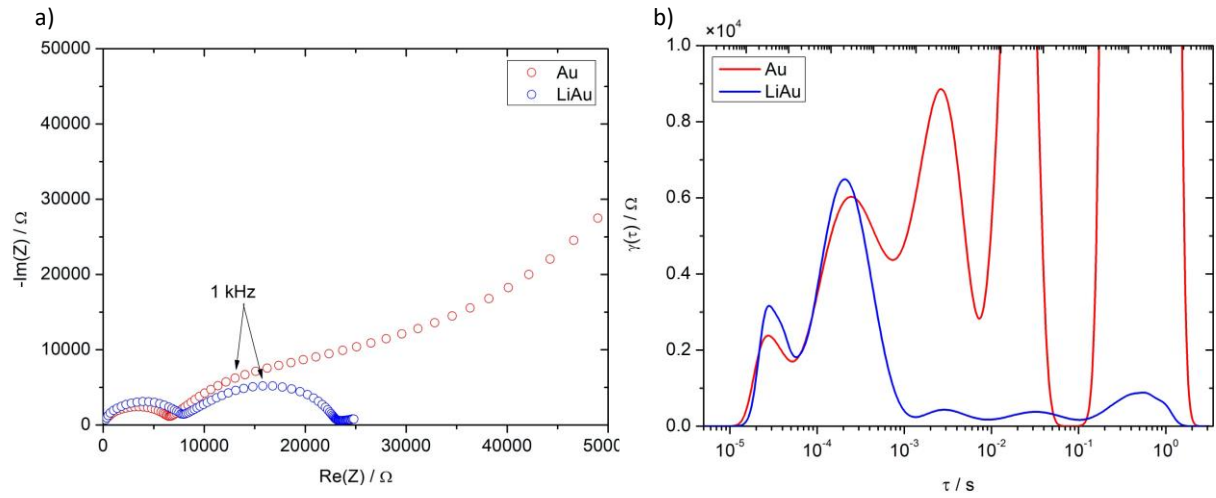


Figure III.22. a) Spectres d'impédance d'une pastille de LLZO fritté sans Li_3BO_3 et le circuit équivalent correspondant obtenu à 25°C avec des électrodes bloquantes Au (cercles rouges) et non bloquantes constituées de l'alliage lithium-or (cercles bleus). Une amplitude de perturbation de 50 mV a été appliquée au système. b) Analyse de la distribution des temps de relaxation correspondante.

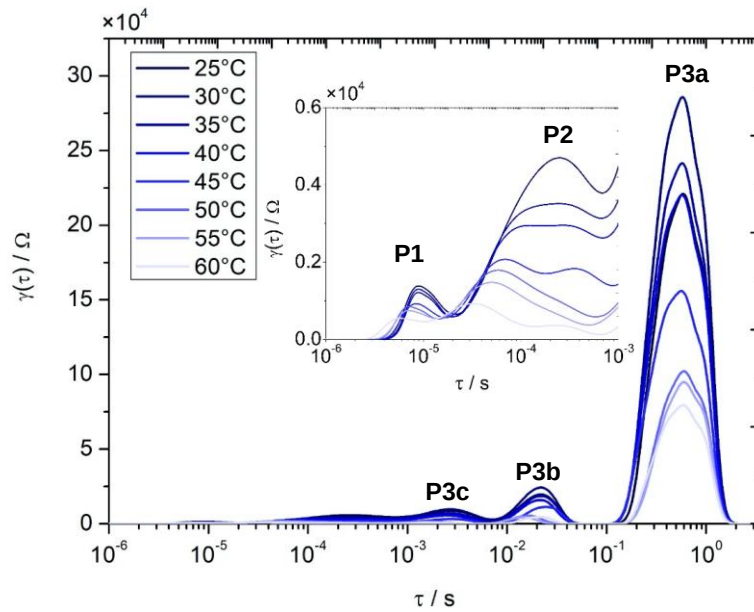


Figure III.23. Analyse de la distribution des temps de relaxation pour une pastille de LLZO frittée sans Li_3BO_3 à différentes températures entre 25°C et 60°C. Les données d'impédance ont été acquises en utilisant des électrodes bloquantes d'or et en appliquant une perturbation d'une amplitude de 50 mV. Un paramètre de régularisation de 1.10^{-3} a été utilisé. L'agrandissement montre les faibles constantes de temps.

Des mesures d'impédance ont été faites à différentes températures entre 25°C et 60°C et comme le montre la Figure III.24, la variation de la conductivité en fonction de la température suit une loi d'Arrhénus : $\sigma = \sigma_0 e \left(-\frac{E_a}{k_B T} \right)$ avec σ la conductivité, σ_0 le facteur préexponentiel dépendant de la concentration des porteurs de charge et des sauts ioniques, E_a l'énergie d'activation de conduction en eV, k_B la constante de Boltzmann valant $1,38065 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ et T la température en K. Les énergies d'activation correspondant au bulk et aux joints de grain valent respectivement 0,34 eV et 0,57 eV. Ces valeurs indiquent une conduction favorisée des ions lithium dans le bulk alors que la barrière énergétique associée aux joints de grain est importante. Cela peut être dû à la présence de phases secondaires aux joints de grains.

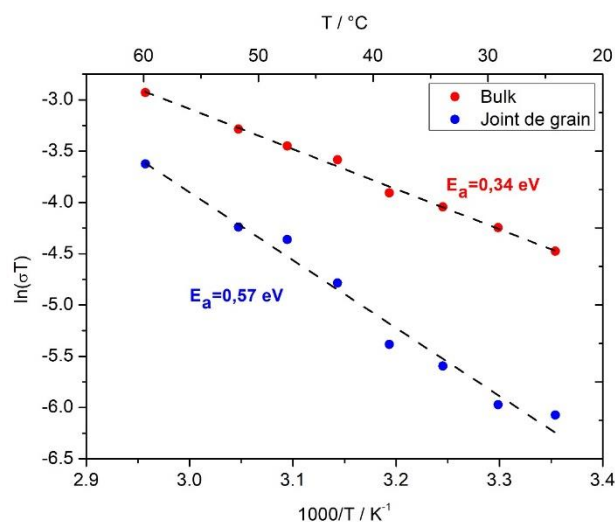


Figure III.24. Tracé d'Arrhénus correspondant à la conductivité ionique en fonction de la température d'une pastille de LLZO fritté à 1150°C pendant 12 h sans Li_3BO_3 . Les données correspondantes au bulk et aux joints de grain sont données en rouge et en bleu respectivement.

Concernant la pastille de LLZO avec 5% en masse de LBO, l'impédance est considérablement réduite comme le montre la Figure III.25. Il faut noter que les deux pastilles font ici la même épaisseur soit 1,1 mm. On retrouve deux demi-cercles à haute et moyenne fréquence ainsi que la réponse de l'interface avec l'électrode à basse fréquence. On peut ainsi s'attendre à ce que l'attribution des phénomènes soit similaire entre les deux échantillons.

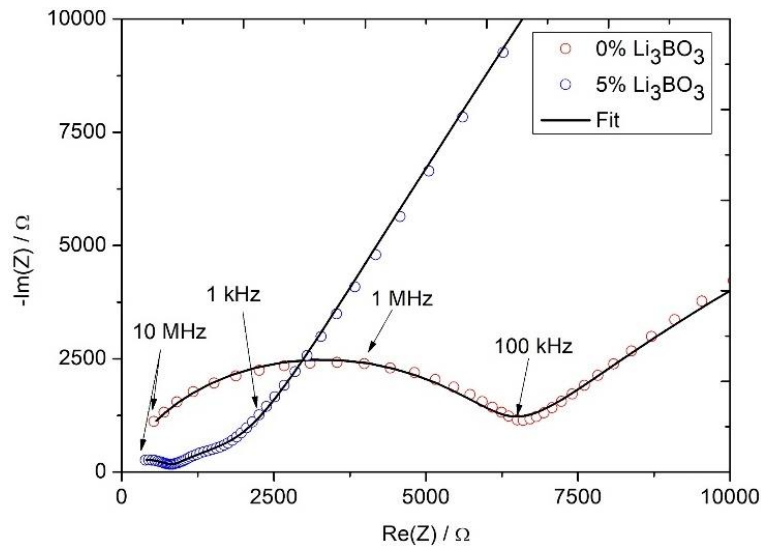


Figure III.25. Spectres d'impédance obtenus pour une pastille de LLZO frittée à 1150°C pendant 12 h sans Li_3BO_3 (cercles rouges) et avec 5% de Li_3BO_3 (cercles bleus) en utilisant des électrodes bloquantes d'or et en appliquant une perturbation d'une amplitude de 50 mV.

La Figure III.26 montre les données d'impédance d'une pastille de LLZO frittée avec 5% en masse de LBO. La capacité associée à l'arc à haute fréquence vaut 2×10^{-11} F et est attribuée à une réponse du bulk. La capacité associée à l'arc à plus basse fréquence (100 kHz-10kHz) vaut 3×10^{-7} F et l'analyse par « Distribution des Temps de Relaxation » (DRT) (Figure III.27) a été utilisée pour clarifier la nature du phénomène responsable de ce demi-cercle. Tout d'abord les pics P1 et P2 se décalent à des constantes de temps plus faibles lorsque la température augmente indiquant des phénomènes activés thermiquement. Le pic P1 ayant la constante de temps la plus faible est attribué à la réponse du bulk. La constante de temps du pic P2 vaut $1,4 \times 10^{-5}$ s soit $7,1 \times 10^4$ Hz. Ce pic correspond donc au demi-cercle à plus basse fréquence et peut être attribué sans ambiguïté à une réponse des joints de grain. Les pics P3 correspondent à une réponse de l'interface avec les électrodes. Ainsi, on peut calculer une conductivité de $3,2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ et $1,7 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C pour le bulk et pour les joints de grain, respectivement.

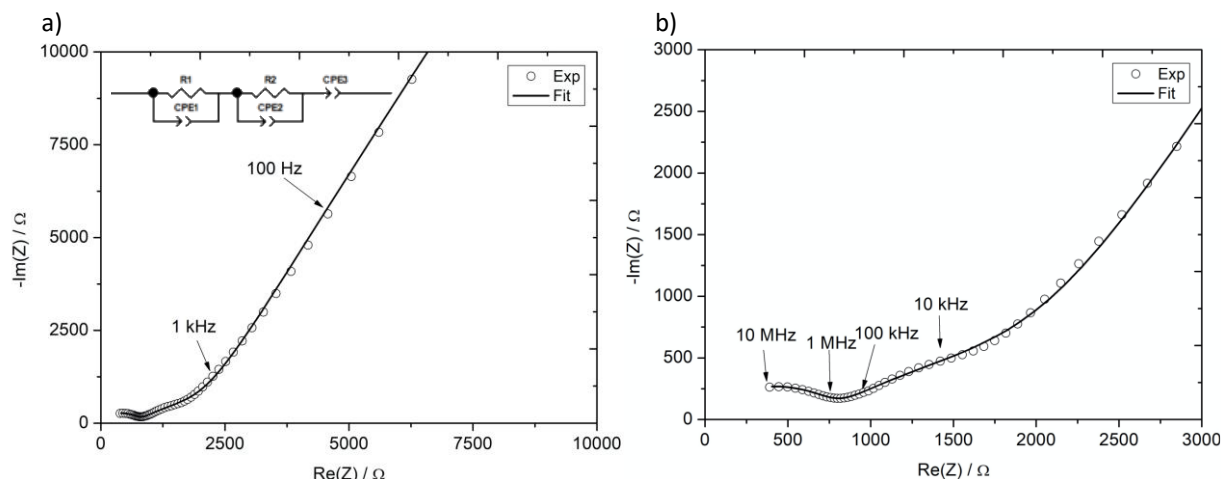


Figure III.26. a) Spectre d'impédance d'une pastille de LLZO fritté avec 5% de Li_3BO_3 et le circuit équivalent correspondant obtenu à 25°C avec des électrodes bloquantes d'or. Une amplitude de perturbation de 50 mV a été appliquée au système. La modélisation est représentée par la courbe noire. b) Agrandissement de la partie haute fréquence du spectre précédent.

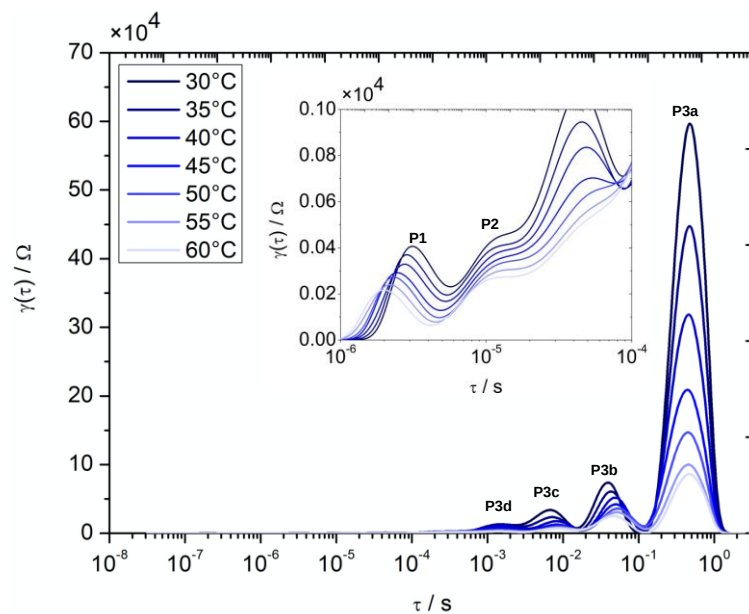


Figure III.27. Analyse de la distribution des temps de relaxation pour une pastille de LLZO frittée avec 5% de Li_3BO_3 à différentes températures entre 30°C et 60°C . Les données d'impédance ont été acquises en utilisant des électrodes bloquantes d'or et en appliquant une perturbation d'une amplitude de 50 mV. Un paramètre de régularisation de $5 \cdot 10^{-6}$ a été utilisé pour séparer de manière claire les données aux différentes températures. Une telle valeur du

paramètre de régularisation provoque un comportement de type oscillation pour le pic le plus intense. L'agrandissement montre les faibles constantes de temps.

Des mesures d'impédance ont été faites à différentes températures entre 25°C et 60°C et comme le montre la Figure III.29, la variation de la conductivité en fonction de la température suit une loi d'Arrhénius. Les énergies d'activation correspondant au bulk et aux joints de grain valent respectivement 0,32 eV et 0,74 eV. L'énergie d'activation élevée correspondante à la conductivité aux joints de grain est similaire à l'énergie d'activation de la phase γ -LiAlO₂[67]. Grâce au modèle des briques (se référer au chapitre dédié à la spectroscopie d'impédance), on peut calculer une épaisseur théorique des joints de grain de 1 μ m. Cette valeur correspond bien aux observations en microscopie Figure III.28. Les propriétés de conduction ionique de la pastille avec 5% de LBO ont été modifiées par l'introduction de phases secondaires aux joints de grains. Ces phases secondaires peuvent également potentiellement modifier la conduction électronique dans la pastille.

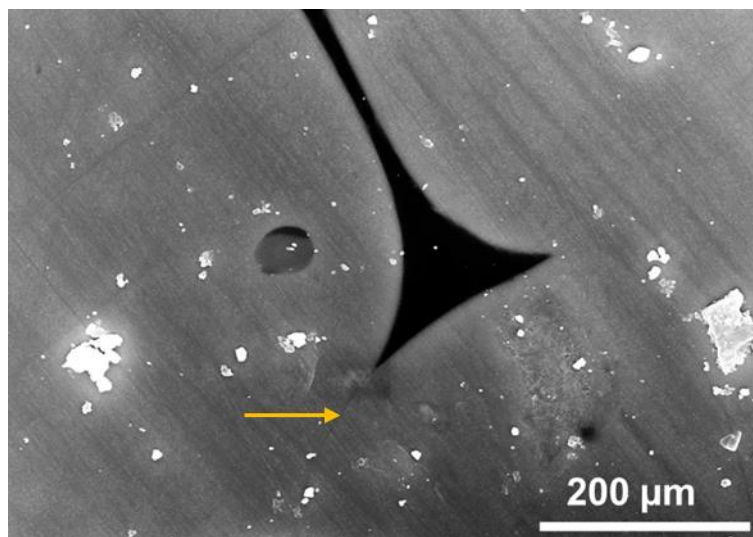


Figure III.28. Image de microscopie électronique à balayage de la jonction entre trois grain à la surface d'une pastille de LLZO avec 5% de LBO.

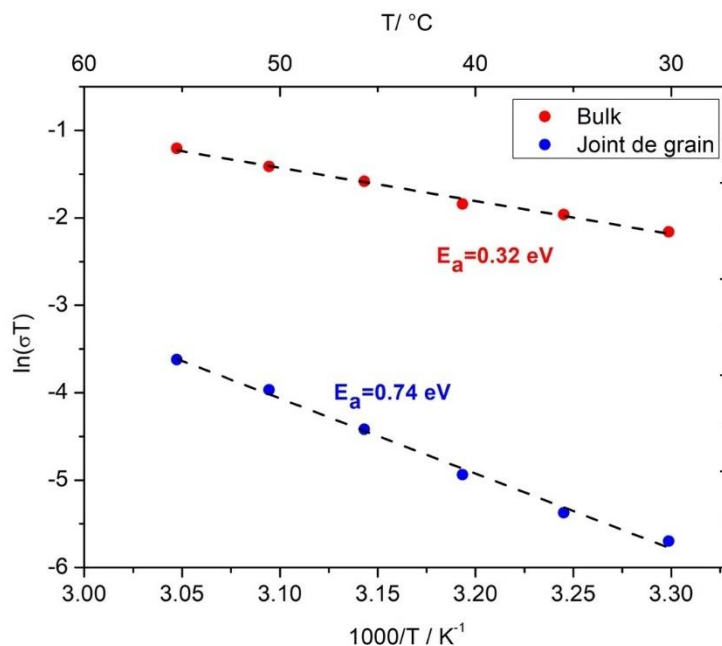


Figure III.29. Tracé d'Arrhénius correspondant à la conductivité ionique en fonction de la température d'une pastille de LLZO fritté avec 5% de Li_3BO_3 . Les données correspondantes au bulk et aux joints de grain sont données en rouge et en bleu respectivement.

La partie du spectre entre 10 MHz et 100 Hz a été modélisée ci-avant avec une très bonne correspondance. Il est cependant plus difficile d'interpréter le spectre jusqu'à 0,1 Hz pour la pastille de LLZO avec 5% de LBO. De plus le traitement mathématique de la DRT rend souvent difficile l'interprétation des pics aux temps longs. La Figure III.30 montre la totalité du spectre d'impédance entre 10 MHz et 0,1 Hz d'une pastille de LLZO avec 5% de LBO. Le phénomène capacitif associé à une interface avec des électrodes bloquantes et représenté par une traine à basse fréquence n'est pas observé. Ici on remarque un troisième arc pouvant être modélisé par un élément R-CPE dont la capacité vaut $1 \times 10^{-6} \text{ F}$. Cette valeur de capacité correspond plutôt à un phénomène d'électrode mais on peut aussi faire l'hypothèse que cet arc soit associé à la conductivité électronique de la pastille de LLZO [64]. Si l'on fait cette hypothèse, on peut calculer une valeur de conductivité de $6 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$. Ce troisième arc est beaucoup moins marqué pour la pastille de LLZO sans LBO mais on peut tout de même modéliser les données avec le même circuit équivalent. La capacité associée au troisième R - CPE vaut $2 \times 10^{-6} \text{ F}$ et on peut calculer une conductivité de $3 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$. Pour valider

cette hypothèse, on peut estimer la conductivité électronique par polarisation d'une cellule Au/LLZO/Au.

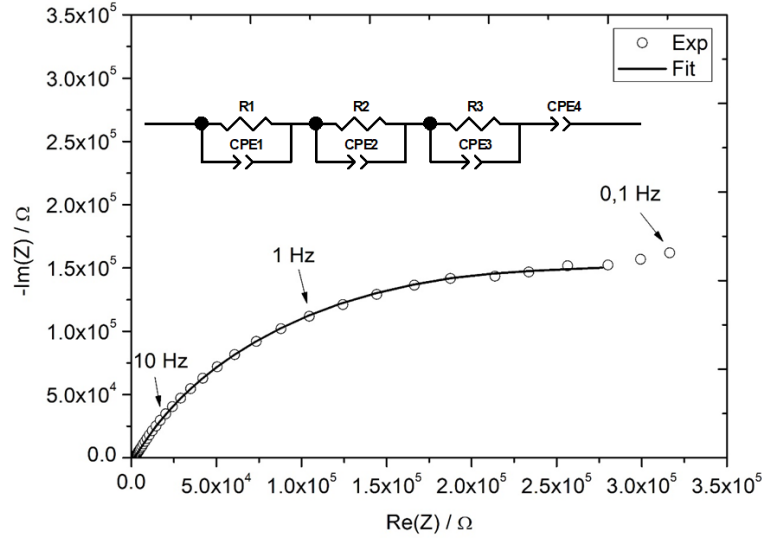


Figure III.30. Spectre d'impédance de 10 MHz à 0,1 Hz de la pastille de LLZO contenant 5% en masse de LBO. Une perturbation de 50 mV a été appliquée et des électrodes d'or constituent les électrodes bloquantes.

La conductivité électronique a été mesurée par polarisation en appliquant 200 mV sur une pastille de LLZO avec des électrodes d'or. La Figure III.31 présente les graphes de chronoampérométrie. La valeur du courant résiduel lorsque le système est stable, est utilisée pour calculer la conductivité électronique. Des conductivités électroniques de $4 \times 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$ et $2 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C ont été calculées pour les pastilles avec 0% et 5% de LBO respectivement. Les valeurs reportées dans la littérature varient entre 10^{-8} et $10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ [68,69]. Il y a environ deux ordres de grandeurs de différences entre la conductivité électronique de l'échantillon sans LBO et celle de l'échantillon avec 5% de LBO. Les valeurs de conductivité électronique calculées ici sont plus faibles que les valeurs calculées avec les données d'impédance, cette différence étant marquée d'environ un ordre de grandeur. On ne peut donc pas tirer de conclusion claire sur l'origine de l'arc à basse fréquence mais on peut conclure sur le fait que la conduction électronique est beaucoup influencée par la nature et par la composition des joints de grain, ce qui peut avoir un impact sur la densité de courant critique.

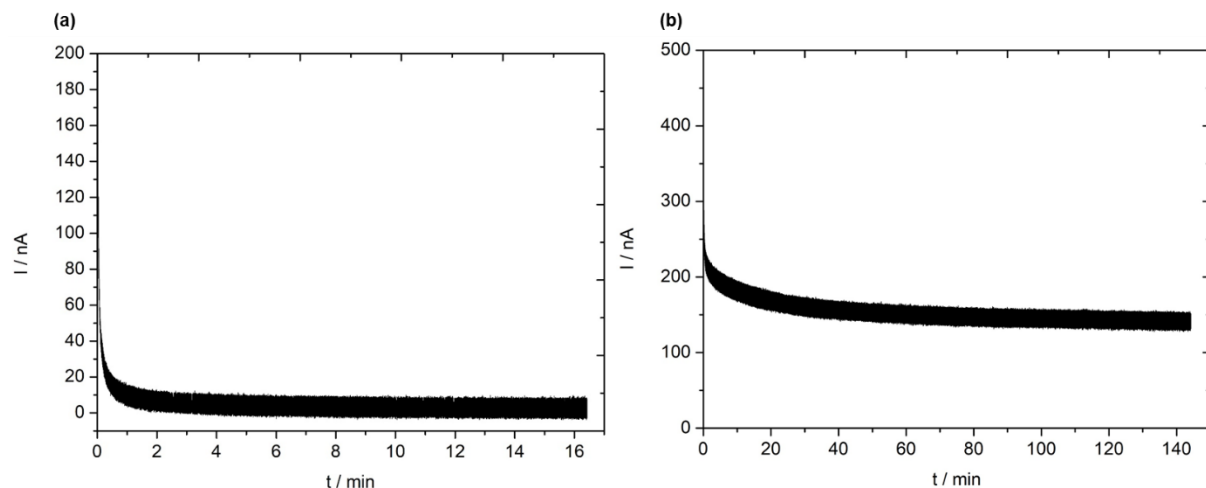


Figure III.31. Polarisation DC à 22°C d'une pastille de LLZO frittée a) sans Li_3BO_3 b) avec 5% de Li_3BO_3 . Des électrodes bloquantes d'or ont été appliquées sur chaque face des pastilles et une tension de polarisation de 200 mV a été utilisée.

3. Etude de l'interface LLZO/Li

Il a été proposé dans la littérature que les impuretés de surface du lithium peuvent être responsables de la résistance interfaciale élevée avec le LLZO[15]. Afin de caractériser l'interface LLZO/Li et évaluer les valeurs de densité de courant critique, chaque face des pastilles de LLZO a été frottée dans du lithium liquide à 280°C jusqu'à l'obtention d'une couche de lithium recouvrant toute la surface (au bout d'environ 5 min) comme le montre la Figure III.32. L'interface a ensuite été observée en microscopie électronique à balayage (Figure III.33). Les pastilles ont été cassées pour pouvoir observer la coupe. On observe pour les deux pastilles (0% ou 5% de LBO) une bonne interface entre le LLZO et le lithium, ce dernier est dense et réparti de manière homogène sur toute la surface des pastilles.



Figure III.32. Photographie d'une face d'une pastille de LLZO recouverte de lithium.

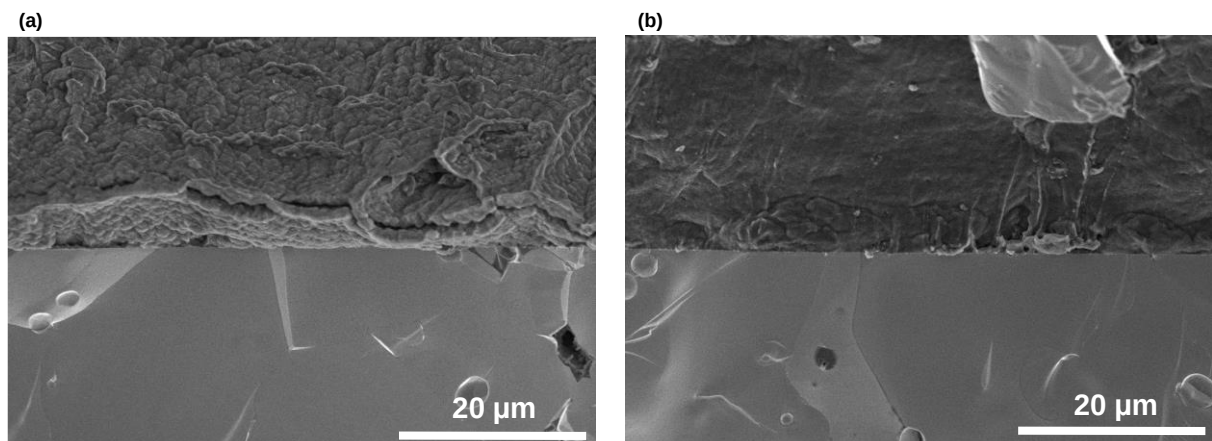


Figure III.33. Images de microscopie électronique à balayage des interfaces a) 0% Li₃BO₃-LLZO | Li et b) 5% Li₃BO₃-LLZO | Li.

L'interface LLZO/Li a ensuite été caractérisée par spectroscopie d'impédance électrochimique. La Figure III.34 présente les spectres d'impédance obtenus pour une pastille sans LBO et pour une pastille avec 5% de LBO. Les paramètres caractérisant chaque élément sont donnés dans le Tableau III.3. Dans les deux cas, on observe un demi-cercle à haute fréquence, un à moyenne fréquence et une traîne à basse fréquence. Le premier arc avec une valeur de capacité de l'ordre de 10^{-11} F correspond typiquement à une réponse du bulk comme vu plus haut. Il est difficile ici de séparer la contribution du bulk de celle des joints de grain. Le deuxième arc peut quant à lui être attribué à une réponse de l'interface LLZO/Li puisque la valeur de la capacité réelle du CPE correspond bien à une interface échantillon/électrode [64]. On peut ainsi calculer la résistance de l'interface LLZO/Li (ASR) en divisant par 2 la résistance R2 et en normalisant par la surface. On obtient une ASR à 25 °C de $393 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et de $158 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pour la pastille sans et avec LBO respectivement. Le procédé de dépôt du lithium

étant le même pour les deux pastilles, on peut donc supposer que la microstructure joue un rôle dans l'interface avec le lithium. La plus petite taille des grains de LLZO de la pastille avec 5% de LBO permet vraisemblablement d'améliorer l'interface avec le lithium du fait de la moindre présence de carbonate en surface[38].

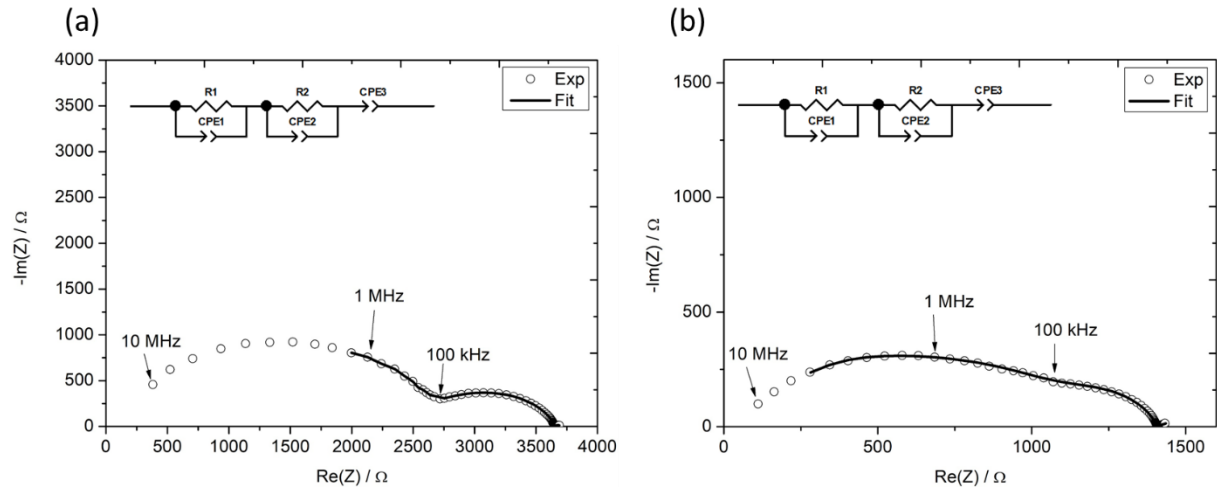


Figure III.34. Spectres d'impédance à 25°C en utilisant des électrodes non bloquantes de lithium d'une pastille de LLZO fritté a) sans Li_3BO_3 b) avec 5% de Li_3BO_3 . La modélisation correspondante aux circuits équivalents proposés est représentée par une ligne noire. Les circuits équivalents sont donnés en haut des représentations. Une perturbation de 10mV a été appliquée au système. Un ressort appliquant une pression de 0,09MPa a été utilisé.

Elément	0%LBO	5%LBO
R1 (Ω)	2700	1049
C1 (F)	$2,0 \times 10^{-11}$	$8,1 \times 10^{-11}$
$\alpha 1$	0,79	0,68
R2 (Ω)	947	352
C2 (F)	$1,2 \times 10^{-8}$	$2,6 \times 10^{-7}$
$\alpha 2$	0,78	0,75
C3 (F)	$2,4 \times 10^{-2}$	$4,4 \times 10^{-2}$
$\alpha 3$	0,26	0,26

Tableau III.3. Paramètres de la modélisation des données d'impédance présentées Figure III.34.

Nous avons ensuite voulu diminuer la résistance interfaciale en polissant plus finement la surface, jusqu'alors polie avec une taille de grain de SiC de 10,3 μm . Pour un polissage plus fin, des suspensions de diamant dans l'huile ont été utilisées pour un polissage jusqu'à 3 μm . Le polissage plus fin a permis de diminuer l'impédance liée à l'interface 5% LBO-LLZO/Li et une valeur d'ASR de 17 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ a été obtenue. On peut faire l'hypothèse que la quantité de carbonate à la surface a été fortement réduite à la suite de ce polissage et qu'une rugosité de surface plus faible permet une meilleure mouillabilité. Pour cette pastille polie à 3 μm , en appliquant l'équation $\frac{T}{R_{CT}} = \frac{Fi_0^*}{R} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ où R_{CT} (R2 dci-avant) est la résistance de transfert de charge, R la constante des gaz parfait, F la constante de Faraday, T la température et i_0^* la densité de courant d'échange limite, on peut calculer l'énergie d'activation correspondante au transfert de charge à l'interface LLZO/Li[70]. On obtient ainsi une énergie d'activation de 0,51eV (Figure III.37). Il faut noter qu'une énergie d'activation de 0,51 eV montre que le procédé de transfert de charge à l'interface LLZO/Li est le processus limitant.

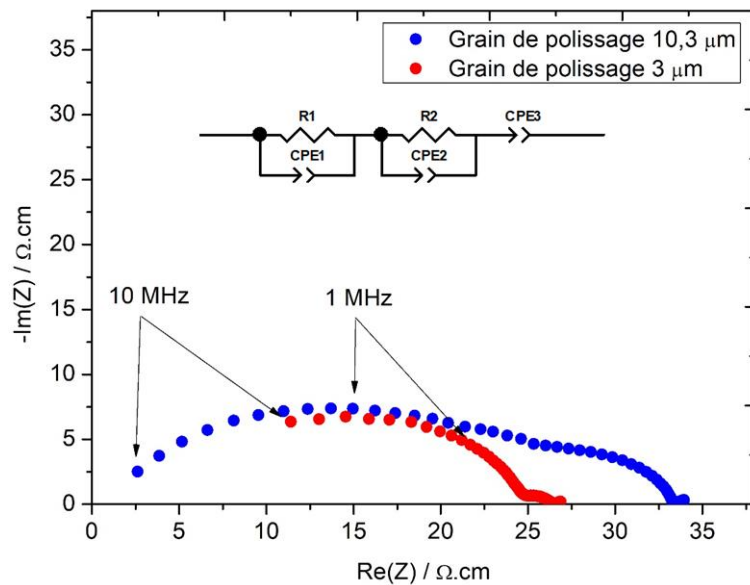


Figure III.35. Spectres d'impédance à 25°C d'une pastille de LLZO avec 5% de LBO poli jusqu'à 10,3 μm (bleu) et 3 μm (rouge) avec des électrodes de lithium. Une perturbation de 10mV a été appliquée au système.

Elément	Polissage grain 10,3 μm	Polissage grain 3 μm
R1 (Ω)	1049	546
C1 (F)	$8,1 \times 10^{-11}$	$2,5 \times 10^{-11}$
$\alpha 1$	0,68	0,90
R2 (Ω)	352	38
C2 (F)	$2,6 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-7}$
$\alpha 2$	0,75	0,71
C3 (F)	$4,4 \times 10^{-2}$	$8,4 \times 10^{-2}$
$\alpha 3$	0,26	0,19

Figure III.36. Paramètres de la modélisation des données d'impédance présentées Figure III.35.

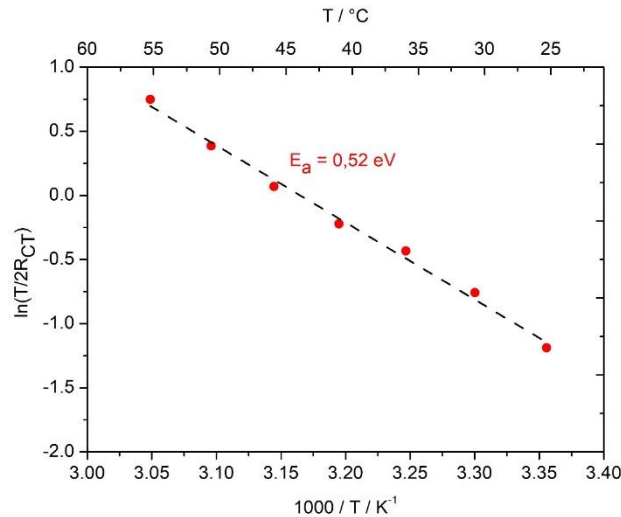


Figure III.37. Dépendance de la résistance de transfert de charge R_{CT} de l'interface LLZO/Li d'une pastille contenant 5% de LBO polie à 3 μm . La ligne en tirets noirs représente la régression linéaire de la série de données.

L'interface LLZO/Li a ensuite été modifiée par l'introduction d'une couche de 10 nm d'aluminium, déposée au métalliseur, afin d'avoir un alliage Li-Al. L'Annexe 4 présente l'analyse XPS de la surface de la pastille de LLZO recouverte de 10 nm d'Al. Pour créer cette interface, une feuille de lithium a été déposée sur chaque face d'une pastille de LLZO avec et sans LBO, polie à 10,3 μm et préalablement recouverte par un dépôt d'aluminium (10 nm) puis l'ensemble a été chauffé sur une plaque chauffante à 280°C pendant 1h en boîte à gant. La formation d'un alliage a été confirmé par le changement de couleur du lithium qui passe du gris métallisé au gris-noir. La Figure III.38 montre les images de microscopie électronique à balayage des coupes des pastilles de LLZO. Pour les deux pastilles, on observe une bonne interface entre le LLZO et le lithium. L'interface a ensuite été caractérisée par impédance (Figure III.39). Le premier arc à haute fréquence correspond à une réponse du bulk et joint de grain avec une capacité de $1,3 \times 10^{-11}$ F et le second à moyenne fréquence avec une capacité de $5,4 \times 10^{-8}$ F correspond à la réponse de l'interface. On peut ainsi évaluer l'ASR à 93 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. On voit que l'ASR avec les électrodes Li-Al est inférieure à celle avec les électrodes du lithium pur (158 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) et on peut donc conclure que la couche d'aluminium ou d'alumine permet une meilleure mouillabilité de la surface du LLZO. Nous avons donc deux pastilles avec des microstructures différentes et deux types d'électrodes, l'une étant du lithium pur et l'autre un

alliage Li-Al sur 10nm. Ces résultats montrent qu'une plus faible taille de grains permet de diminuer la résistance interfaciale et que l'introduction d'une fine couche d'aluminium ou d'alumine améliore la mouillabilité de la surface de LLZO. La densité de courant critique a ensuite été évaluée sur les pastilles de LLZO polies à 10,3 μm pour identifier les paramètres influençant la formation de dendrite.

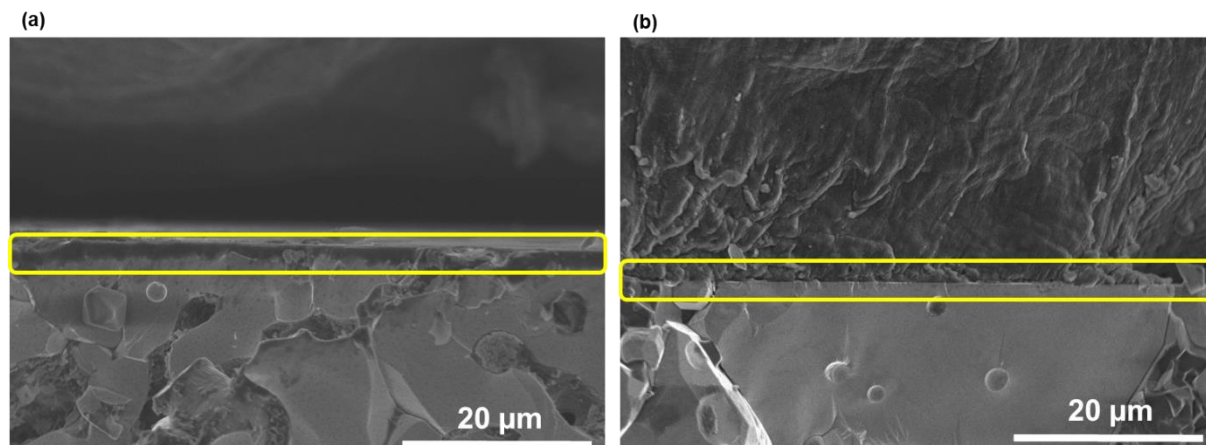


Figure III.38. Images de microscopie électronique à balayage de l'interface a) 0% Li_3BO_3 -LLZO | Li-Al et b) 5% Li_3BO_3 -LLZO | Li-Al. L'électrode de Li-Al de la figure a) a été décollée lors de la préparation de l'échantillon. Une couche de plusieurs micromètres demeure cependant encore sur la surface de l'électrode permettant ainsi d'évaluer la qualité de l'interface.

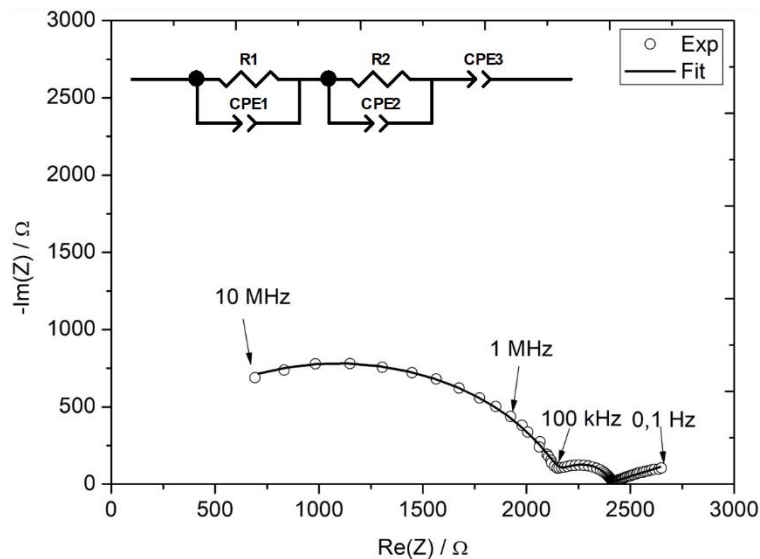


Figure III.39. Spectre d'impédance à 25°C en utilisant les électrodes non bloquantes Li-Al d'une pastille de LLZO frittée avec 5% de Li_3BO_3 et en exerçant une pression de 0,09 MPa à l'aide d'un ressort. Une perturbation de 10mV a été appliquée au système.

La densité de courant critique a été évaluée en cyclant les cellules symétriques à différentes densités de courant entre $25 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ et $100 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. La densité de courant critique a été déterminée quand une chute soudaine de potentiel est observée pour la première fois même si un cyclage plutôt stable est obtenu par la suite. La Figure III.40 présente les résultats des cyclages galvanostatiques obtenus sur des pastilles de LLZO avec et sans LBO et avec des électrodes de Li avec et sans la couche d'interface en aluminium (ou alumine).

Une CCD de $50 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$ a été estimée pour les cellules avec et sans LBO avec les électrodes de lithium pur. Autrement dit, il semblerait que la valeur de CCD ne soit pas dépendante de la microstructure. Également la plus faible valeur d'ASR de la pastille avec 5% de LBO ne permet pas d'augmenter la valeur de CCD. La conductivité électronique de cette dernière, supérieure de deux ordres de grandeurs, est similaire à celle obtenue pour la pastille sans LBO ; ce paramètre ne semble donc pas influencer la valeur de CCD.

Dans le cas où l'on travaille avec des électrodes avec une couche d'aluminium (Figure III.40c), la valeur de CCD est multipliée par deux pour atteindre $100 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Ainsi seule la nature de l'interface LLZO/Li semble influencer la valeur de densité de courant critique. La Figure III.41 montre une vue en coupe obtenue par microscopie électronique à balayage de l'interface LLZO/Li-Al après le test de CCD et un cyclage de 10h à $100 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. La cellule a

volontairement été cyclée à la valeur estimée de CCD pour amplifier le phénomène de croissance de dendrites et on voit du lithium qui a pénétré dans la pastille. La différence de potentiel entre les deux électrodes n'a pas atteint 0V au cours du test et comme le montre la Figure III.42, aucun court-circuit dit « dur » (les deux électrodes se touchent, la différence de potentiel est nulle et la partie imaginaire de l'impédance est positive) n'a pu être détecté par spectroscopie d'impédance. Nous avons constaté que l'impédance totale de la cellule diminue juste après la mesure et augmente ensuite au cours du temps pour se rapprocher du profil initial. Ce phénomène met bien en évidence la formation de court-circuit dit « doux », c'est-à-dire la formation de filaments de lithium, diminuant ainsi la distance entre les électrodes et donc l'impédance totale de la cellule, qui fondent ensuite par effet Joule et se dissipent.

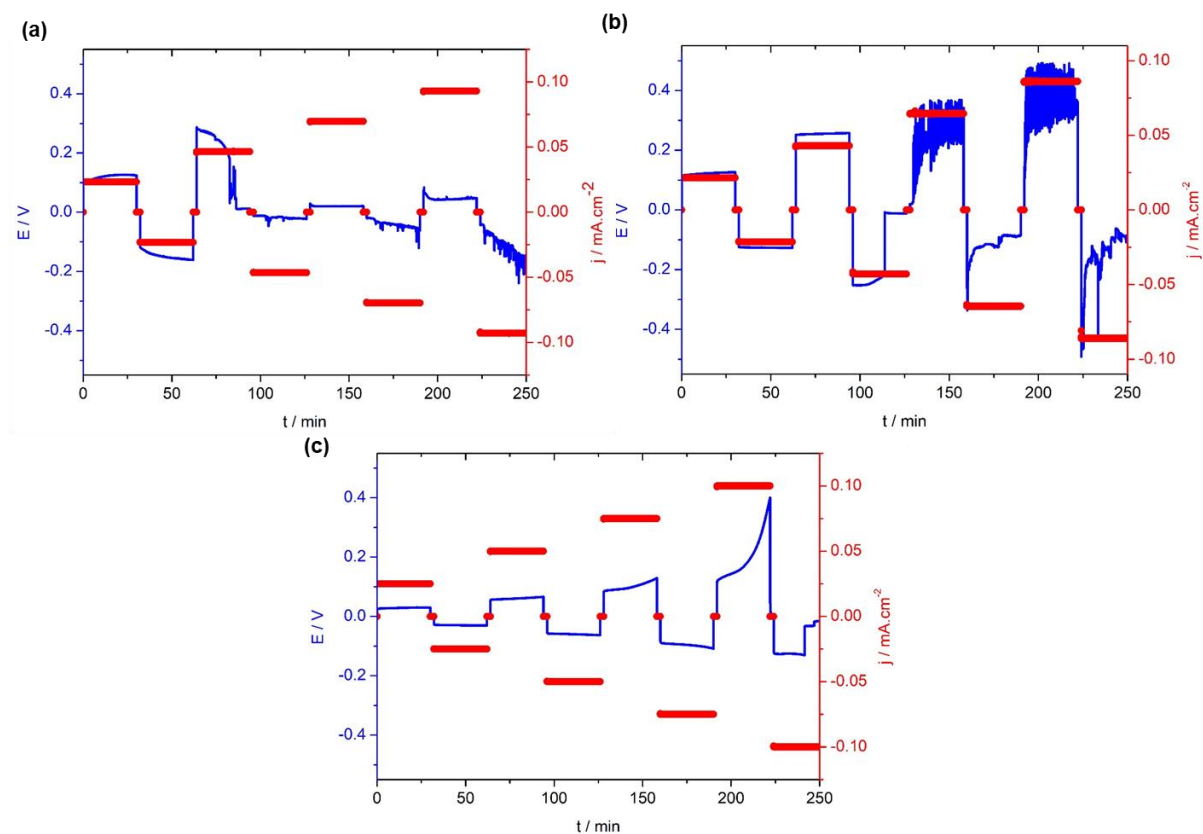


Figure III.40. Cyclage galvanostatique des cellules symétriques sous 0,09 MPa a) $\text{Li} | 0\% \text{Li}_3\text{BO}_3\text{-LLZO} | \text{Li}$, b) $\text{Li} | 5\% \text{Li}_3\text{BO}_3\text{-LLZO} | \text{Li}$ et c) $\text{Li-Al} | 5\% \text{Li}_3\text{BO}_3\text{-LLZO} | \text{Li-Al}$ à 25°C et à différentes densités de courant.

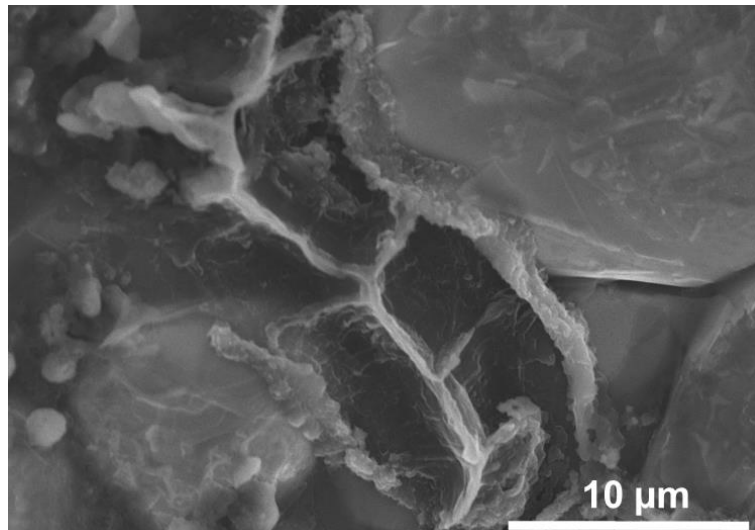


Figure III.41. Image de microscopie électronique à balayage de l'interface LLZO/Li-Al après le test de détermination du CCD.

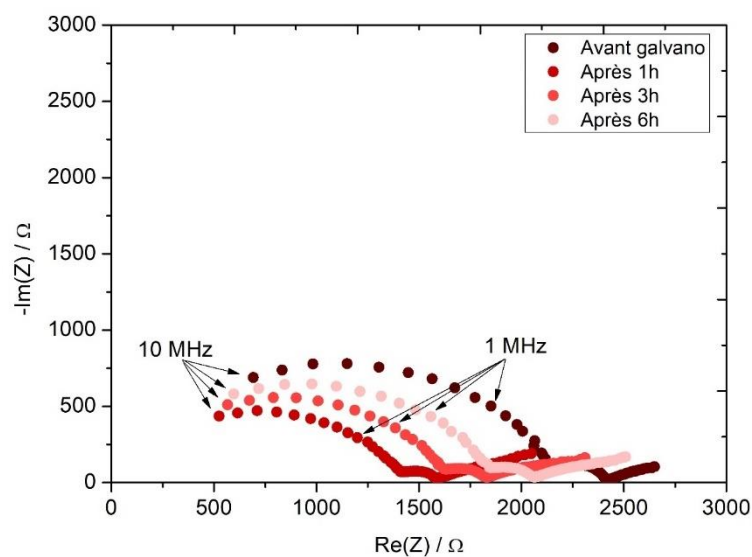


Figure III.42. Spectres d'impédance à 25°C de la cellule symétrique Li-Al | 5% Li₃BO₃-LLZO | Li-Al sous 0,09 MPa avant le test de détermination du CCD et après à différents temps. Une perturbation de 10mV a été appliquée au système.

Afin d'étudier plus en détail le transport du lithium dans le LLZO, nous avons mesuré le coefficient de diffusion du lithium par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) « pulse-field spin-echo » (PGSE)[71] (voir annexe 1). Une pastille frittée de LLZO avec 5% de LBO a été broyée puis utilisée pour les mesures de diffusion. Les mesures des temps de

relaxation T_1 et T_2 sont donnés en annexe. L'évolution de l'intensité (ou de l'aire) du signal en fonction de la force du gradient g a été ajustée avec la formule de Stejskal-Tanner pour déterminer le coefficient de diffusion D : $\frac{I}{I_0} = \exp\left(-D(\gamma\delta g)^2\left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right)$ où I_0 est l'intensité du signal à gradient nul et γ le rapport gyromagnétique du noyau ^7Li . Compte tenu des très faibles valeurs de T_2 , les durées des impulsions gradient ont dû être maintenues en-dessous de 5 ms. Cependant une importante perte de signal par effet de filtre T_2 a été observée, d'autant plus quand la température diminue puisque le T_2 décroît avec la température. Des temps de diffusion entre 200 et 400 ms ont pu être explorés et cette fenêtre a été déterminée suivant la décroissance des T_1 et T_2 . Ces temps de diffusion correspondent au temps auxquels on laisse relaxer les ions. La Figure III.43a montre les coefficients de diffusion obtenus pour un temps de diffusion de 200 ms. Un coefficient de diffusion de $4,2 \times 10^{-13} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ à 74°C a été calculé. L'énergie d'activation correspondante au processus de diffusion vaut 0,31 eV (Figure III.43b). On retrouve ici la valeur d'énergie d'activation correspondante au bulk (0,32 eV déterminé par spectroscopie d'impédance). La distance moyenne explorée à 74°C vaut 0,285 μm (Figure III.43c). Cette distance moyenne, qui les caractéristiques d'un chemin aléatoire, correspondent à la distance « explorée » par les ions Li^+ .

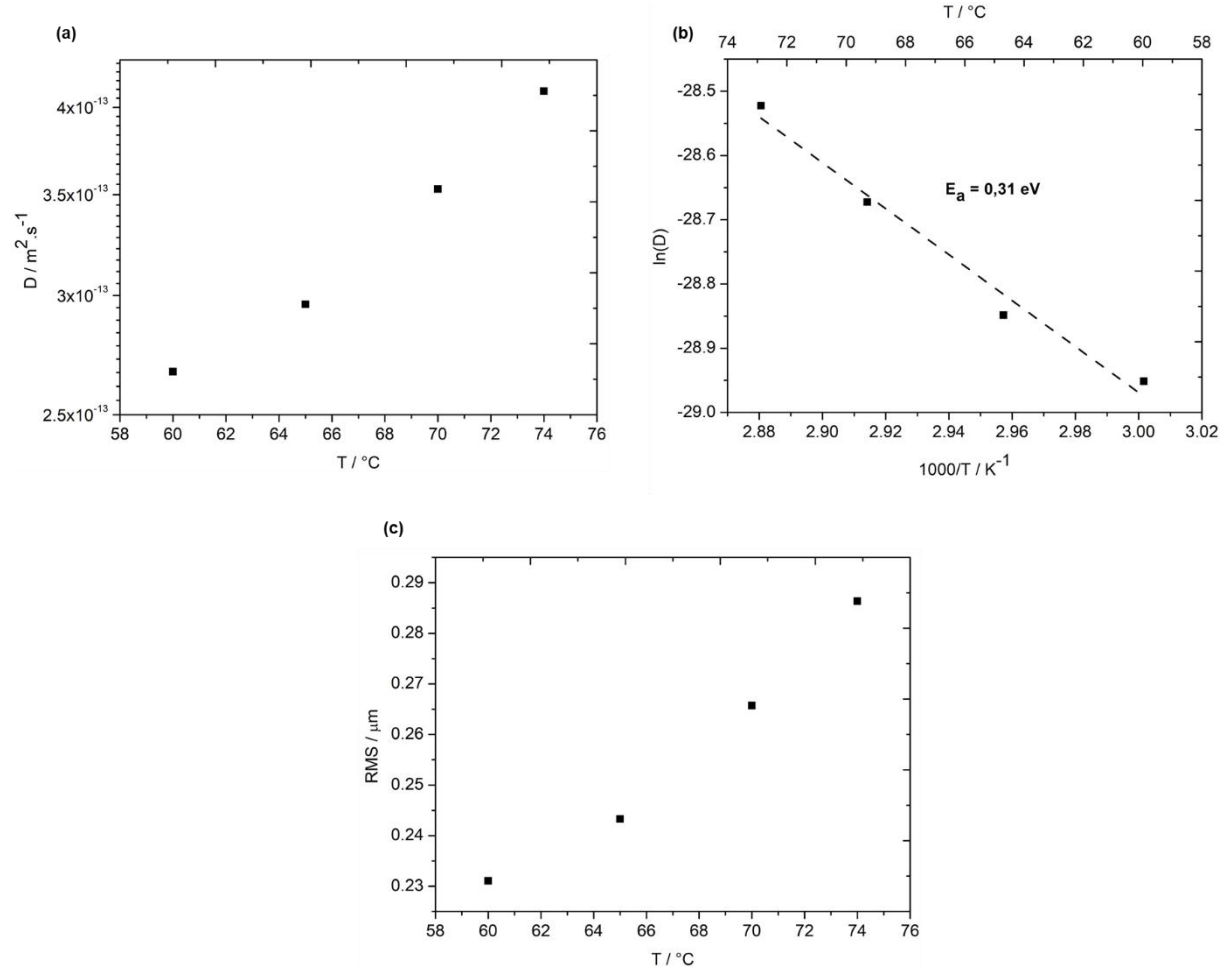


Figure III.43. a) Coefficient de diffusion des ions lithium en fonction de la température pour un temps de diffusion de 200 ms b) graphe d'Arrhénius du coefficient de diffusion calculés sur les intensités pour un temps de diffusion de 200 ms et c) évolution de la distance moyenne explorée (RMS) en fonction de la température pour un temps de diffusion de 200 ms.

Pour résumer, nous avons montré ici que ni la microstructure ni la conductivité électronique n'influent sur la valeur de la densité de courant critique qui semble être corrélée à la nature de l'électrode ou à la chimie de l'interface LLZO/Li. En outre, la diffusion du lithium dans le lithium (autodiffusion) est plus faible ($2,6 \times 10^{-16} - 9 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) que le coefficient de diffusion du lithium dans le LLZO ($4,2 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 74°C) (Figure III.43) [72,73]. Ainsi le flux des ions Li^+ à l'interface excède le flux des Li^0 dans le lithium ce qui peut provoquer des surtensions locales à l'interface. Le coefficient de diffusion du lithium dans la phase β -LiAl valant environ $7 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, on peut faire l'hypothèse que l'introduction d'atomes d'aluminium dans l'électrode de lithium à l'interface avec le LLZO non seulement

aide à diminuer la résistance de transfert de charge à l'interface mais aussi constitue une couche intermédiaire régulant le flux des ions lithium et *in fine* le champ électrique durant l'extraction du lithium [74–76].

Nous avons vu au début de ce chapitre que la pression exercée sur la cellule au cours cyclage permettrait d'augmenter de manière considérable la valeur de densité de courant critique[46]. Puisque nous avons déjà vu que la nature de l'interface et la composition de l'électrode jouent un rôle important dans les performances électrochimiques, une cellule Li-Al | 5% Li₃BO₃-LLZO | Li-Al a été cyclée en utilisant un ressort exerçant une pression de 0,4 MPa modifiant ainsi la pression sur l'électrode. Le spectre d'impédance de la cellule est donné Figure III.44. Il faut noter que l'épaisseur de la pastille de LLZO (800 μm) et la surface des électrodes Li-Al (0,8 cm^2) étaient plus faibles que les pastilles dont l'impédance a été présentée dans les figures précédentes. Ainsi la résistance associée au bulk et aux joints de grain est plus faible mais la conductivité demeure la même. Le demi-cercle à moyenne fréquence est associé à l'interface 5% LBO-LLZO/Li-Al et on peut calculer une ASR de seulement 5 $\Omega\cdot\text{cm}^2$. Le troisième arc avec une capacité de $3,3\times 10^{-4}$ F correspond à une réponse de l'électrode. La Figure III.45 présente les résultats du test de détermination de la CCD. On peut voir que l'application d'une pression durant le cyclage permet nettement d'améliorer la valeur de densité de courant critique puisque qu'une CCD de 350 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ à 22°C a été estimée. Même après cette valeur de densité de courant, le cyclage demeure stable. Néanmoins après 600 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, la cellule a été caractérisée par spectroscopie d'impédance et un phénomène de court-circuit doux est clairement indiquée par la diminution de la résistance totale de la cellule (Figure III.46).

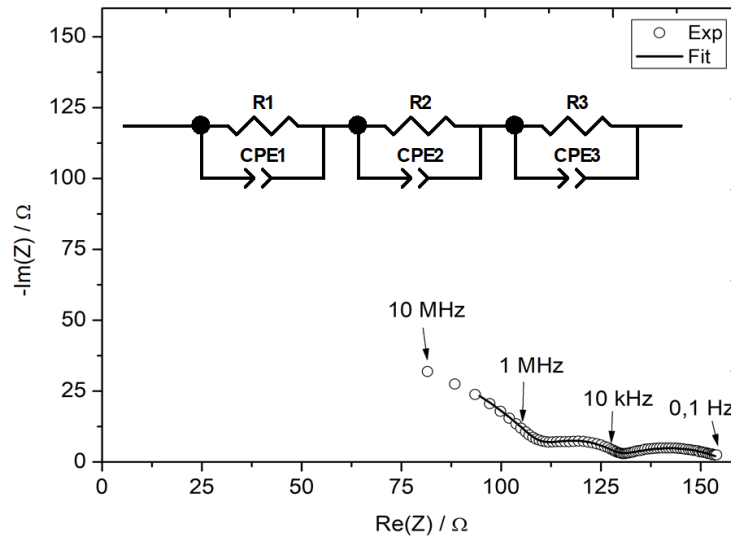


Figure III.44. Spectre d'impédance de la cellule symétrique Li-Al | 5% Li₃BO₃-LLZO | Li-Al sous 0,4 MPa à 25°C. Le circuit équivalent associé est également donné. Une perturbation de 10mV a été appliquée au système.

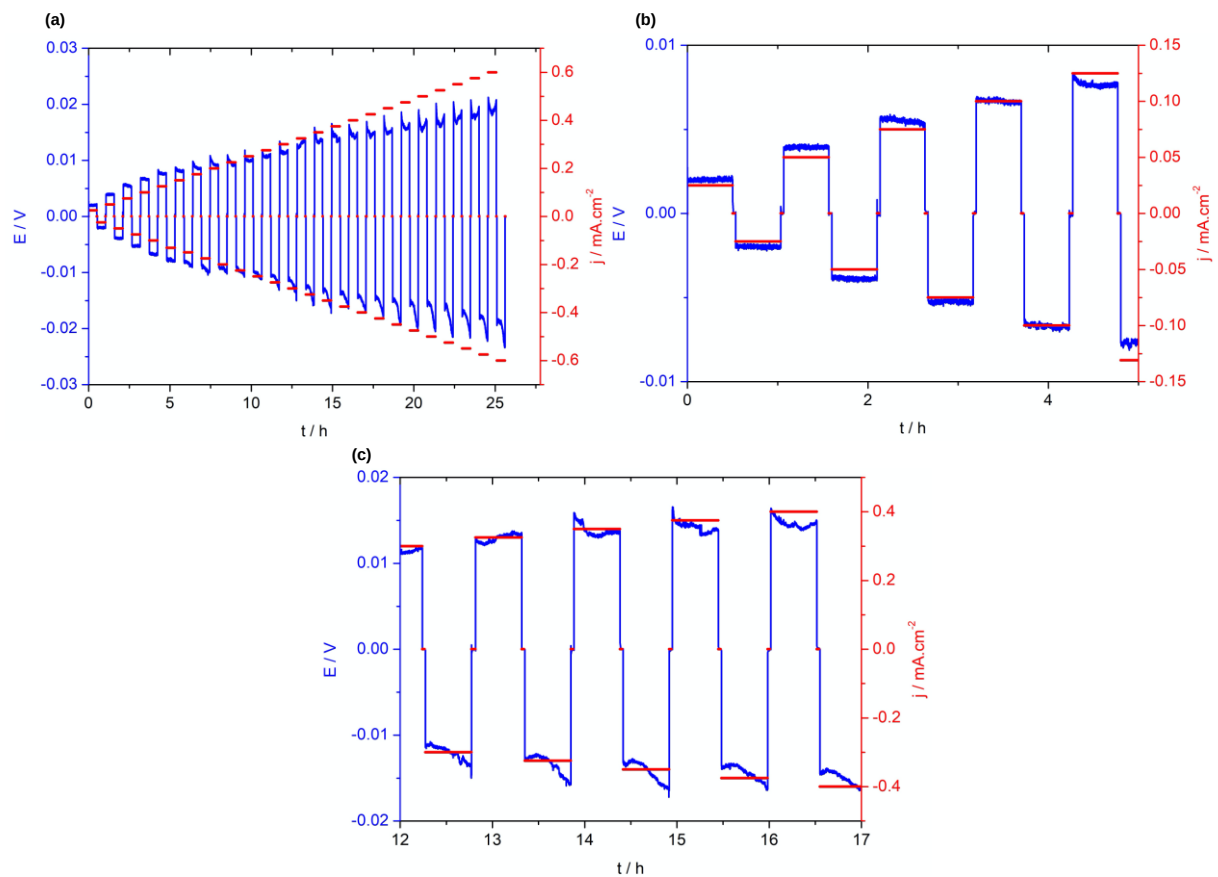


Figure III.45. Cyclage galvanostatique d'une cellule symétrique Li-Al | 5% Li₃BO₃-LLZO | Li-Al sous 0,4 MPa à 22°C et à différentes densités de courant. a) totalité du cyclage b) début du

cyclage et c) agrandissement montrant le courant à partir duquel nous avons estimé qu'un court-circuit doux est apparu soit $350 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$.

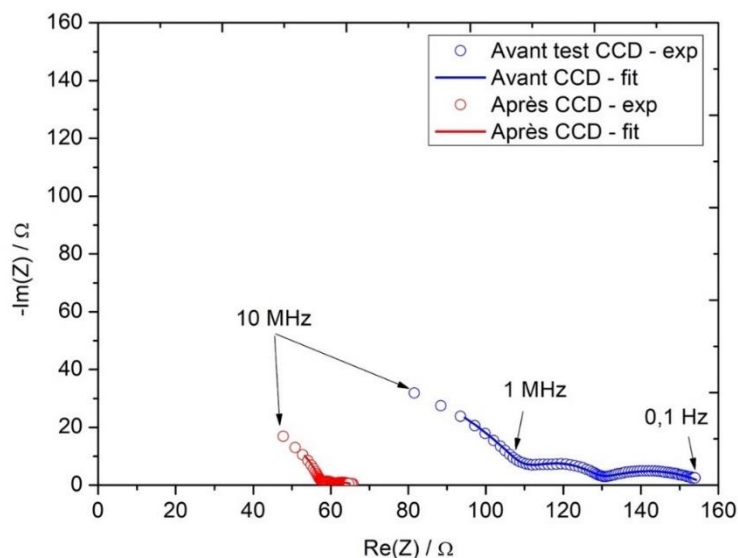


Figure III.46. Spectre d'impédance à 25°C en utilisant les électrodes non bloquantes Li-Al d'une pastille de LLZO fritté avec 5% de Li_3BO_3 avant (bleu) et après (rouge) le test de détermination de la densité de courant critique mentionné Figure III.45. Une perturbation de 10mV a été appliquée au système.

Deux cellules Li-Al | 5% Li_3BO_3 -LLZO | Li-Al ont ensuite été cyclées à $50 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$, l'une avec une pression de 0,09 MPa et l'autre avec 0,4 MPa (Figure III.47). Au bout de 56h, la cellule avec 0,09 MPa de pression a présenté une chute de potentiel indiquant un court-circuit alors que ce phénomène n'a pas été observé même après plus de 140h de cyclage pour la cellule cyclée sous 0,4 MPa. Il faut noter qu'au bout de 94h et après une phase de repos la différence de potentiel entre les deux électrodes de la cellule sous 0,4 MPa a diminuée de 4 mV. Cette diminution ne s'étant pas faite lors de l'application d'un courant, on ne peut l'associer à un court-circuit et il est difficile de l'interpréter. On peut cependant émettre l'hypothèse d'une réorganisation de l'interface LLZO/Li.

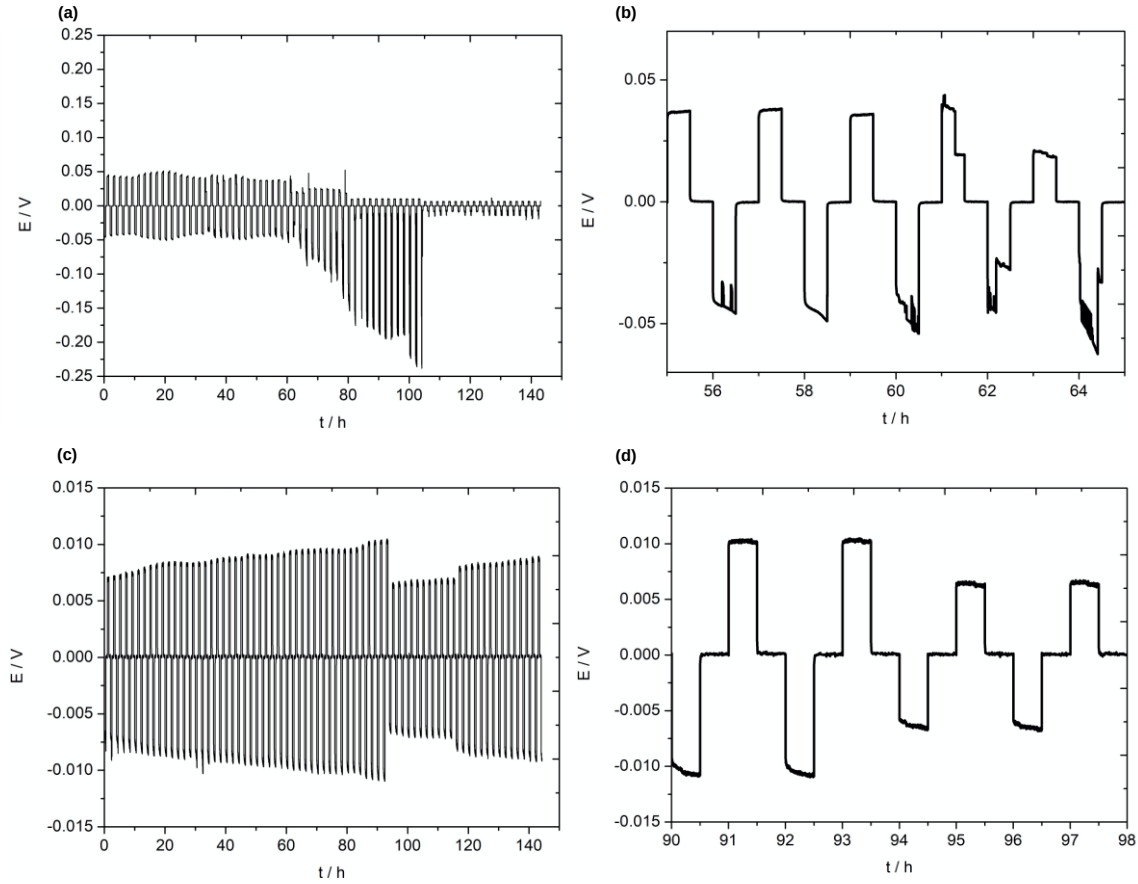


Figure III.47. Cyclage galvanostatique à une densité de courant de $50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ et à 22°C des cellules symétriques $\text{Li-Al} \mid 5\% \text{Li}_3\text{BO}_3\text{-LLZO} \mid \text{Li-Al}$ à différentes pressions. a) sous une pression de 0,09 MPa, b) agrandissement du moment à partir duquel un court-circuit doux a été observé, c) sous une pression de 0,4 MPa et d) agrandissement du moment auquel une diminution de la polarisation a été observée.

IV. Conclusion

Afin de mieux comprendre l'origine de la formation des dendrites de lithium, la microstructure des pastilles de LLZO et l'interface entre le LLZO et le lithium ont été modifiées. La taille des grains de LLZO et la composition des joints de grain ont été modifiées par l'ajout de Li_3BO_3 . La conductivité ionique la plus élevée a été obtenue pour les pastilles contenant 5% de LBO et vaut $4,9 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C . Les énergies d'activation du bulk sont similaires pour les échantillons avec ou sans LBO (0,34 – 0,32 eV) alors que l'énergie d'activation correspondante aux joints de grain est plus élevée pour l'échantillon avec 5% de LBO dans lequel des phases secondaires ont été identifiées dans les régions intergrains. Ces phases

secondaires sont responsables d'une conductivité électronique plus élevée, $2 \times 10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C soit deux ordres de grandeur plus grande que celle des pastilles sans LBO.

Même si la microstructure des pastilles LBO/LLZO est différente, aucune conséquence sur la valeur de densité de courant critique n'a pu être observée. Une valeur de CCD de $50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ à 25°C pour les deux types d'échantillon a été estimée avec des électrodes de lithium sans couche d'aluminium. L'interface LLZO/Li a été modifiée en introduisant une couche très fine (10 nm) d'aluminium pouvant former un alliage avec le lithium, et dans ce cas la valeur du CCD a été multipliée par 2. En multipliant par quatre la pression exercée sur la cellule (de 0,09 à 0,4 MPa), une valeur de CCD de $350 \mu\text{A.cm}^{-2}$ a été obtenue. Aucun court-circuit n'a pu être détecté après plus de 140h de cyclage à $50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ sous une pression de 0,4 MPa (ces pressions restent au moins dix fois plus faibles que celles habituellement appliquées aux batteries tout solide à base de sulfure). Le Tableau III.4 résume les résultats obtenus en terme d'ASR et de CCD selon les conditions expérimentales.

Il apparaît nettement à l'issu de ces travaux qu'une grande importance doit être donnée à la pression utilisée lors du cyclage des cellules contenant une électrode de lithium métallique. La disparité des valeurs de densité de courant critique rencontrée dans la littérature est sans doute plus due au peu de soin accordé à la pression exercée sur les cellules lors du cyclage plutôt qu'à des microstructures d'électrolyte solide différentes. Si contrôler finement la pression est primordial, cela nécessite des configurations de cellules de test spécifiques et plus optimisées qu'une simple Swagelock. En annexe figurent les plans et les photographies d'une cellule de test permettant de contrôler la pression sur des cellules tout solide que nous avons développé d'après les travaux de l'équipe de Shirley Meng[77].

L'introduction d'une fine couche d'aluminium entre l'électrolyte solide et le lithium permet d'améliorer les performances en termes de résistance de transfert de charge et de densité de courant critique. Dans le futur, on peut envisager des collecteurs de courant enduits d'une fine couche d'un métal faisant un alliage avec le lithium lors de la première charge pour avoir la meilleure interface possible. Cela permettrait de fabriquer des batteries sans électrodes de lithium à l'assemblage diminuant ainsi le coût lié à la manipulation délicate du lithium. L'électrode négative serait alors déposée *in situ* lors de la première charge. Une densité d'énergie plus importante serait alors atteignable grâce à ce type de design. Tout l'enjeu repose ici sur la première charge qui doit assurer un dépôt homogène et dense de lithium. Une étude

des laboratoires de Samsung a proposé d'utiliser une électrode négative de 10 μm composée de noir de carbone et de nanoparticules d'argent. Les auteurs ont montré que le lithium se dépose de manière homogène entre la couche de carbone/argent et le collecteur d'acier après avoir fait un alliage avec l'argent. L'électrolyte solide utilisé était un électrolyte de type argyrodite et la cathode de type NMC. En appliquant une pression de 2 – 4 MPa sur une cellule poche de 0,6 Ah (112×67 mm), ils ont obtenu une densité d'énergie de 900 Wh.L⁻¹ et une efficacité coulombique de 99,8% sur 1000 cycles[78]. Ce type d'électrode négative est à considérer dans la fabrication d'une cellule tout solide à haute densité d'énergie.

Composition des pastilles de Al-LLZO	Grain de polissage (μm)	$\sigma_{\text{Li+bulk}}$ (S.cm^{-1})	$\sigma_{\text{Li+jg}}$ (S.cm^{-1})	$\sigma_{\text{e-}}$ (S.cm^{-1})	Electrodes	Pression (MPa)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	ASR ($\Omega.\text{cm}^2$)	CCD ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)
0% LBO	10,3	$3,8 \times 10^{-5}$	$7,7 \times 10^{-6}$	4×10^{-9}	Li	0,09	25	393	50
5% LBO	10,3	$3,2 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	2×10^{-7}	Li	0,09	25	158	50
5% LBO	10,3	$3,2 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	2×10^{-7}	Li-Al	0,09	25	93	100
5% LBO	3	$3,2 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	2×10^{-7}	Li	0,09	25	17	-
5% LBO	3	$3,2 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	2×10^{-7}	Li-Al	0,4	25	5	350

Tableau III.4. Tableau récapitulatif des valeurs d'ASR et de CCD obtenues selon les différents paramètres expérimentaux.

Bibliographie

- [1] M. Xu, M.S. Park, J.M. Lee, T.Y. Kim, Y.S. Park, 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.* 85 (2012) 1–5. doi:10.1103/PhysRevB.85.052301.
- [2] V. Thangadurai, H. Kaack, W. J. F. Weppner, Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type Li₅La₃M₂O₁₂ (M = Nb, Ta), *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 437–440.
- [3] R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, Fast lithium ion conduction in garnet-type Li₇La₃Zr₂O₁₂, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 46 (2007) 7778–7781. doi:10.1002/anie.200701144.
- [4] J. Awaka, A. Takashima, K. Kataoka, N. Kijima, Y. Idemoto, J. Akimoto, Crystal structure of fast lithium-ion-conducting cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂, *Chem. Lett.* 40 (2011) 60–62. doi:10.1246/cl.2011.60.
- [5] J. Awaka, N. Kijima, H. Hayakawa, J. Akimoto, Synthesis and structure analysis of tetragonal Li₇La₃Zr₂O₁₂ with the garnet-related type structure, *J. Solid State Chem.* 182 (2009) 2046–2052. doi:10.1016/j.jssc.2009.05.020.
- [6] C.A. Geiger, E. Alekseev, B. Lazic, M. Fisch, T. Armbruster, R. Langner, M. Fechtelkord, N. Kim, T. Pettke, W. Weppner, Crystal chemistry and stability of “Li₇La₃Zr₂O₁₂” garnet: A fast lithium-ion conductor, *Inorg. Chem.* 50 (2011) 1089–1097. doi:10.1021/ic101914e.
- [7] M. Kotobuki, K. Kanamura, Y. Sato, T. Yoshida, Fabrication of all-solid-state lithium battery with lithium metal anode using Al₂O₃-added Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid electrolyte, *J. Power Sources.* 196 (2011) 7750–7754. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.04.047.
- [8] Y. Matsuda, K. Sakamoto, M. Matsui, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, Phase formation of a garnet-type lithium-ion conductor Li_{7-3x}Al_xLa₃Zr₂O₁₂, *Solid State Ionics.* 277 (2015) 23–29. doi:10.1016/j.ssi.2015.04.011.
- [9] N. Bernstein, M.D. Johannes, K. Hoang, Origin of the Structural Phase Transition in Li₇La₃Zr₂O₁₂, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 205702. doi:10.1103/PhysRevLett.109.205702.
- [10] X. Xiang, F. Chen, Q. Shen, L. Zhang, C. Chen, Effect of the lithium ion concentration on the lithium ion conductivity of Ga-doped LLZO, *Mater. Res. Express.* 6 (2019) 085546. doi:10.1088/2053-1591/ab2799.

-
- [11] D.O. Shin, K. Oh, K.M. Kim, K.Y. Park, B. Lee, Y.G. Lee, K. Kang, Synergistic multi-doping effects on the $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolyte for fast lithium ion conduction, *Sci. Rep.* 5 (2015) 1–9. doi:10.1038/srep18053.
- [12] A. Düvel, A. Kuhn, L. Robben, M. Wilkening, P. Heitjans, Mechano-synthesis of solid electrolytes: Preparation, characterization, and li ion transport properties of garnet-type Al-doped $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ crystallizing with cubic symmetry, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 15192–15202. doi:10.1021/jp301193r.
- [13] F. Flatscher, M. Philipp, S. Ganschow, H.M.R. Wilkening, D. Rettenwander, The natural critical current density limit for $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnets, *J. Mater. Chem. A* 8 (2020) 15782–15788. doi:10.1039/c9ta14177d.
- [14] A. Sharafi, E. Kazyak, A.L. Davis, S. Yu, T. Thompson, D.J. Siegel, N.P. Dasgupta, J. Sakamoto, Surface Chemistry Mechanism of Ultra-Low Interfacial Resistance in the Solid-State Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *Chem. Mater.* 29 (2017) 7961–7968. doi:10.1021/acs.chemmater.7b03002.
- [15] H. Zheng, S. Wu, R. Tian, Z. Xu, H. Zhu, H. Duan, H. Liu, Intrinsic Lithiophilicity of Li–Garnet Electrolytes Enabling High-Rate Lithium Cycling, *Adv. Funct. Mater.* 1906189 (2019) 1–10. doi:10.1002/adfm.201906189.
- [16] H. Buschmann, J. Dölle, S. Berendts, A. Kuhn, P. Bottke, M. Wilkening, P. Heitjans, A. Senyshyn, H. Ehrenberg, A. Lotnyk, V. Duppel, L. Kienle, J. Janek, Structure and dynamics of the fast lithium ion conductor “ $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,” *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 19378–19392. doi:10.1039/c1cp22108f.
- [17] X. Han, Y. Gong, K. Fu, X. He, G.T. Hitz, J. Dai, A. Pearse, B. Liu, H. Wang, G. Rubloff, Y. Mo, V. Thangadurai, E.D. Wachsman, L. Hu, Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries, *Nat. Mater.* 16 (2017) 572–579. doi:10.1038/nmat4821.
- [18] J. Wakasugi, H. Munakata, K. Kanamura, Effect of Gold Layer on Interface Resistance between Lithium Metal Anode and $\text{Li}_{6.25}\text{Al}_{0.25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ Solid Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1022–A1025. doi:10.1149/2.0471706jes.
- [19] K.K. Fu, Y. Gong, B. Liu, Y. Zhu, S. Xu, Y. Yao, W. Luo, C. Wang, S.D. Lacey, J. Dai, Y. Chen, Y. Mo, E. Wachsman, L. Hu, Toward garnet electrolyte-based Li metal batteries: An ultrathin, highly effective, artificial solid-state electrolyte/metallic Li interface, *Sci. Adv.* 3 (2017) 1–12. doi:10.1126/sciadv.1601659.

-
- [20] H. Zheng, S. Wu, R. Tian, Z. Xu, H. Zhu, H. Duan, H. Liu, Intrinsic Lithiophilicity of Li-Garnet Electrolytes Enabling High-Rate Lithium Cycling, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1–10. doi:10.1002/adfm.201906189.
 - [21] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2001.
 - [22] C. Monroe, J. Newman, Dendrite Growth in Lithium/Polymer Systems, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1377. doi:10.1149/1.1606686.
 - [23] M.D. Tikekar, L.A. Archer, D.L. Koch, Stability Analysis of Electrodeposition across a Structured Electrolyte with Immobilized Anions, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A847–A855. doi:10.1149/2.085405jes.
 - [24] Y. Lu, K. Korf, Y. Kambe, Z. Tu, L.A. Archer, Ionic-liquid-nanoparticle hybrid electrolytes: Applications in lithium metal batteries, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 53 (2014) 488–492. doi:10.1002/anie.201307137.
 - [25] T. Thompson, S. Yu, L. Williams, R.D. Schmidt, R. Garcia-Mendez, J. Wolfenstine, J.L. Allen, E. Kioupakis, D.J. Siegel, J. Sakamoto, Electrochemical Window of the Li-Ion Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, *ACS Energy Lett.* 2 (2017) 462–468. doi:10.1021/acsenergylett.6b00593.
 - [26] L.O. Valoßen, J.N. Reimers, Transport Properties of LiPF_6 -Based Li-Ion Battery Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A882. doi:10.1149/1.1872737.
 - [27] J. Qian, W.A. Henderson, W. Xu, P. Bhattacharya, M. Engelhard, O. Borodin, J.G. Zhang, High rate and stable cycling of lithium metal anode, *Nat. Commun.* 6 (2015). doi:10.1038/ncomms7362.
 - [28] C. Monroe, J. Newman, The Impact of Elastic Deformation on Deposition Kinetics at Lithium/Polymer Interfaces, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A396. doi:10.1149/1.1850854.
 - [29] S. Yu, R.D. Schmidt, R. Garcia-Mendez, E. Herbert, N.J. Dudney, J.B. Wolfenstine, J. Sakamoto, D.J. Siegel, Elastic Properties of the Solid Electrolyte $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO), *Chem. Mater.* 28 (2016) 197–206. doi:10.1021/acs.chemmater.5b03854.
 - [30] A. Kato, M. Yamamoto, A. Sakuda, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Mechanical Properties of Li_2S - P_2S_5 Glasses with Lithium Halides and Application in All-Solid-State Batteries, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 1002–1007. doi:10.1021/acsaem.7b00140.
 - [31] C.L. Tsai, V. Roddatis, C.V. Chandran, Q. Ma, S. Uhlenbruck, M. Bram, P. Heitjans,

- O. Guillon, Li₇La₃Zr₂O₁₂ Interface Modification for Li Dendrite Prevention, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 10617–10626. doi:10.1021/acsami.6b00831.
- [32] F.M. Pesci, R.H. Brugge, A.K.O. Hekselman, A. Cavallaro, R.J. Chater, A. Aguadero, Elucidating the role of dopants in the critical current density for dendrite formation in garnet electrolytes, *J. Mater. Chem. A*. 6 (2018) 19817–19827. doi:10.1039/c8ta08366e.
- [33] M. Cengiz, H. Oh, S.-H. Lee, Lithium Dendrite Growth Suppression and Ionic Conductivity of Li₂S-P₂S₅-P₂O₅ Glass Solid Electrolytes Prepared by Mechanical Milling, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) A3997–A4004. doi:10.1149/2.0311916jes.
- [34] F. Han, A.S. Westover, J. Yue, X. Fan, F. Wang, M. Chi, D.N. Leonard, N.J. Dudney, H. Wang, C. Wang, High electronic conductivity as the origin of lithium dendrite formation within solid electrolytes, *Nat. Energy*. 4 (2019) 187–196. doi:10.1038/s41560-018-0312-z.
- [35] E.J. Cheng, A. Sharafi, J. Sakamoto, Intergranular Li metal propagation through polycrystalline Li_{6.25}Al_{0.25}La₃Zr₂O₁₂ ceramic electrolyte, *Electrochim. Acta*. 223 (2017) 85–91. doi:10.1016/j.electacta.2016.12.018.
- [36] L. Porz, T. Swamy, B.W. Sheldon, D. Rettenwander, T. Frömling, H.L. Thaman, S. Berendts, R. Uecker, W.C. Carter, Y.M. Chiang, Mechanism of Lithium Metal Penetration through Inorganic Solid Electrolytes, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–12. doi:10.1002/aenm.201701003.
- [37] L. Cheng, J.S. Park, H. Hou, V. Zorba, G. Chen, T. Richardson, J. Cabana, R. Russo, M. Doeff, Effect of microstructure and surface impurity segregation on the electrical and electrochemical properties of dense Al-substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 172–181. doi:10.1039/c3ta13999a.
- [38] L. Cheng, C.H. Wu, A. Jarry, W. Chen, Y. Ye, J. Zhu, R. Kostecki, K. Persson, J. Guo, M. Salmeron, G. Chen, M. Doeff, Interrelationships among Grain Size, Surface Composition, Air Stability, and Interfacial Resistance of Al-Substituted Li₇La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 17649–17655. doi:10.1021/acsami.5b02528.
- [39] Y. Song, L. Yang, L. Tao, Q. Zhao, Z. Wang, Y. Cui, H. Liu, Y. Lin, F. Pan, Probing into the origin of an electronic conductivity surge in a garnet solid-state electrolyte, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 22898–22902. doi:10.1039/c9ta10269h.
- [40] M. Wang, J.B. Wolfenstine, J. Sakamoto, Temperature dependent flux balance of the

-
- Li/Li₇La₃Zr₂O₁₂ interface, *Electrochim. Acta.* 296 (2019) 842–847. doi:10.1016/j.electacta.2018.11.034.
- [41] F. Shen, M.B. Dixit, X. Xiao, K.B. Hatzell, Effect of Pore Connectivity on Li Dendrite Propagation within LLZO Electrolytes Observed with Synchrotron X-ray Tomography, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 1056–1061. doi:10.1021/acsenergylett.8b00249.
- [42] A. Sharafi, C.G. Haslam, R.D. Kerns, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, Controlling and correlating the effect of grain size with the mechanical and electrochemical properties of Li₇La₃Zr₂O₁₂ solid-state electrolyte, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 21491–21504. doi:10.1039/c7ta06790a.
- [43] L. Cheng, W. Chen, M. Kunz, K. Persson, N. Tamura, G. Chen, M. Doeff, Effect of surface microstructure on electrochemical performance of garnet solid electrolytes, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 7 (2015) 2073–2081. doi:10.1021/am508111r.
- [44] A. Sharafi, H.M. Meyer, J. Nanda, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, Characterizing the Li-Li₇La₃Zr₂O₁₂ interface stability and kinetics as a function of temperature and current density, *J. Power Sources.* 302 (2016) 135–139. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.10.053.
- [45] M.J. Wang, R. Choudhury, J. Sakamoto, Characterizing the Li-Solid-Electrolyte Interface Dynamics as a Function of Stack Pressure and Current Density, *Joule.* 3 (2019) 2165–2178. doi:10.1016/j.joule.2019.06.017.
- [46] J. Kasemchainan, S. Zekoll, D. Spencer Jolly, Z. Ning, G.O. Hartley, J. Marrow, P.G. Bruce, Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells, *Nat. Mater.* 18 (2019) 1105–1111. doi:10.1038/s41563-019-0438-9.
- [47] <https://www.blue-solutions.com/>, (n.d.).
- [48] D.P. Wilkinson, H. Blom, K. Brandt, D. Wainwright, Effects of physical constraints on Li cyclability, *J. Power Sources.* 36 (1991) 517–527. doi:10.1016/0378-7753(91)80077-B.
- [49] A.J. Louli, M. Coon, M. Genovese, J. deGooyer, A. Eldesoky, J.R. Dahn, Optimizing Cycling Conditions for Anode-Free Lithium Metal Cells, *J. Electrochem. Soc.* 168 (2021) 020515. doi:10.1149/1945-7111/abe089.
- [50] M. Hiratani, K. Miyauchi, T. Kudo, Effect of a lithium alloy layer inserted between a lithium anode and a solid electrolyte, *Solid State Ionics.* 28–30 (1988) 1406–1410. doi:10.1016/0167-2738(88)90394-3.
- [51] Y. Jin, P.J. McGinn, Al-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ synthesized by a polymerized complex method, *J. Power Sources.* 196 (2011) 8683–8687. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.05.065.

-
- [52] N.C. Rosero-Navarro, A. Miura, M. Higuchi, K. Tadanaga, Optimization of Al₂O₃ and Li₃BO₃ Content as Sintering Additives of Li_{7-x}La_{2.95}Ca_{0.05}ZrTaO₁₂ at Low Temperature, *J. Electron. Mater.* 46 (2017) 497–501. doi:10.1007/s11664-016-4924-4.
- [53] B.A. Boukamp, A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1885. doi:10.1149/1.2044210.
- [54] M. Schönleber, D. Klotz, E. Ivers-Tiffée, A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests, *Electrochim. Acta.* 131 (2014) 20–27. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.034.
- [55] M. Schönleber, E. Ivers-Tiffée, Approximability of impedance spectra by RC elements and implications for impedance analysis, *Electrochem. Commun.* 58 (2015) 15–19. doi:10.1016/j.elecom.2015.05.018.
- [56] “Lin-KK” tool, (n.d.). <http://www.iwe.kit.edu/Lin-KK.php> (accessed October 4, 2021).
- [57] T.H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen, F. Ciucci, Influence of the Discretization Methods on the Distribution of Relaxation Times Deconvolution: Implementing Radial Basis Functions with DRTtools, *Electrochim. Acta.* 184 (2015) 483–499. doi:10.1016/j.electacta.2015.09.097.
- [58] H. El-Shinawi, G.W. Paterson, D.A. MacLaren, E.J. Cussen, S.A. Corr, Low-temperature densification of Al-doped Li₇La₃Zr₂O₁₂: a reliable and controllable synthesis of fast-ion conducting garnets, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 319–329. doi:10.1039/c6ta06961d.
- [59] I. Kokal, M. Somer, P.H.L. Notten, H.T. Hintzen, Sol-gel synthesis and lithium ion conductivity of Li₇La₃Zr₂O₁₂ with garnet-related type structure, *Solid State Ionics.* 185 (2011) 42–46. doi:10.1016/j.ssi.2011.01.002.
- [60] J. Rodríguez-carvajal, FullProf Tutorial, (2002). <https://www.cryst.ehu.es/> (accessed August 27, 2021).
- [61] Q. Liu, Z. Geng, C. Han, Y. Fu, S. Li, Y. Bing He, F. Kang, B. Li, Challenges and perspectives of garnet solid electrolytes for all solid-state lithium batteries, *J. Power Sources.* 389 (2018) 120–134. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.04.019.
- [62] N. Janani, C. Deviannapoorani, L. Dhivya, R. Murugan, Influence of sintering additives on densification and Li⁺ conductivity of Al doped Li₇La₃Zr₂O₁₂ lithium garnet, *RSC Adv.* 4 (2014) 51228–51238. doi:10.1039/c4ra08674k.
- [63] J. Sakamoto, E. Rangasamy, H. Kim, Y. Kim, J. Wolfenstine, Synthesis of nano-scale

-
- fast ion conducting cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂, *Nanotechnology*. 24 (2013). doi:10.1088/0957-4484/24/42/424005.
- [64] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132–138. doi:10.1002/adma.19900020304.
- [65] R.H. Brugge, J.A. Kilner, A. Aguadero, Germanium as a donor dopant in garnet electrolytes, *Solid State Ionics*. 337 (2019) 154–160. doi:10.1016/j.ssi.2019.04.021.
- [66] P. Braun, C. Uhlmann, A. Weber, H. Störmer, D. Gerthsen, E. Ivers-Tiffée, Separation of the bulk and grain boundary contributions to the total conductivity of solid lithium-ion conducting electrolytes, *J. Electroceramics*. 38 (2017) 157–167. doi:10.1007/s10832-016-0061-y.
- [67] D. Wohlmuth, V. Epp, P. Bottke, I. Hanzu, B. Bitschnau, I. Letofsky-Papst, M. Kriechbaum, H. Amenitsch, F. Hofer, M. Wilkening, Order vs. disorder - A huge increase in ionic conductivity of nanocrystalline LiAlO₂ embedded in an amorphous-like matrix of lithium aluminate, *J. Mater. Chem. A*. 2 (2014) 20295–20306. doi:10.1039/c4ta02923b.
- [68] Y.T. Chen, A. Jena, W.K. Pang, V.K. Peterson, H.S. Sheu, H. Chang, R.S. Liu, Voltammetric Enhancement of Li-Ion Conduction in Al-Doped Li_{7-x}La₃Zr₂O₁₂ Solid Electrolyte, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 15565–15573. doi:10.1021/acs.jpcc.7b04004.
- [69] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition Li₇La₃Zr₂O₁₂, *Solid State Ionics*. 206 (2012) 28–32. doi:10.1016/j.ssi.2011.10.022.
- [70] R.H. Basappa, T. Ito, H. Yamada, Contact between Garnet-Type Solid Electrolyte and Lithium Metal Anode: Influence on Charge Transfer Resistance and Short Circuit Prevention, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A666–A671. doi:10.1149/2.0841704jes.
- [71] K. Hayamizu, S. Seki, T. Haishi, Lithium ion micrometer diffusion in a garnet-type cubic Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZO) studied using ⁷Li NMR spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 146 (2017). doi:10.1063/1.4973827.
- [72] P. Heitjans, A. Körblein, H. Ackermann, D. Dubbers, F. Fujara, H.-J. Stöckmann, Self-diffusion in solid lithium probed by spin-lattice relaxation of ⁸Li nuclei, *J. Phys. F Met. Phys.* 15 (1985) 41–54.
- [73] T. Krauskopf, B. Mogwitz, C. Rosenbach, W.G. Zeier, J. Janek, Diffusion Limitation of Lithium Metal and Li–Mg Alloy Anodes on LLZO Type Solid Electrolytes as a Function of Temperature and Pressure, *Adv. Energy Mater.* 9 (2019).

- doi:10.1002/aenm.201902568.
- [74] A. V. Virkar, L. Viswanathan, D.R. Biswas, On the deterioration of β'' -alumina ceramics under electrolytic conditions, *J. Mater. Sci.* 15 (1980) 302–308. doi:10.1007/PL00020062.
- [75] T. Swamy, R. Park, B.W. Sheldon, D. Rettenwander, L. Porz, S. Berendts, R. Uecker, W. Craig Carter, Y.M. Chiang, Lithium metal penetration induced by electrodeposition through solid electrolytes: Example in single-crystal $\text{Li}_6\text{La}_3\text{Zr}_{12}\text{O}_{42}$ garnet, *ArXiv*. (2018). doi:10.1149/2.1391814jes.
- [76] F. Aguesse, W. Manalastas, L. Buannic, J.M.L. Del Amo, G. Singh, A. Llordés, J. Kilner, Investigating the dendritic growth during full cell cycling of garnet electrolyte in direct contact with Li metal, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 3808–3816. doi:10.1021/acsami.6b13925.
- [77] J.M. Doux, Y. Yang, D.H.S. Tan, H. Nguyen, E.A. Wu, X. Wang, A. Banerjee, Y.S. Meng, Pressure effects on sulfide electrolytes for all solid-state batteries, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 5049–5055. doi:10.1039/c9ta12889a.
- [78] Y.G. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D.S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, J.H. Ku, T. Watanabe, Y. Park, Y. Aihara, D. Im, I.T. Han, High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes, *Nat. Energy*. 5 (2020) 299–308. doi:10.1038/s41560-020-0575-z.

Chapitre IV

Étude de la densification du LLZO et fabrication de batterie tout solide par le procédé de frittage à froid

Sommaire

I. État de l'art	124
1. Introduction	124
2. Mécanisme	126
3. Frittage à froid de conducteurs des ions lithium : $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) et $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)	128
4. Frittage à froid du LLZO.....	132
5. Frittage à froid du LiFePO_4	135
6. Frittage à froid du V_2O_5	139
7. Conclusion.....	142
II. Frittage à froid du LLZO.....	143
1. Méthode	143
2. Résultats et discussion	145
III. Fabrication d'une batterie tout solide LFP/LLZO/LTO par le procédé de frittage à froid	158
1. Méthode	159
2. Résultats et discussion	160
IV. Perspectives : fabrication d'une batterie tout solide LFP/LLZO/Li par le procédé de frittage à froid	173
1. Méthode	174
2. Résultats et discussion	174
V. Conclusion	177
Bibliographie	179

I. État de l'art

1. Introduction

Dans une batterie lithium « tout solide », il est nécessaire de densifier à la fois l'électrolyte jouant le rôle de séparateur entre les deux électrodes mais aussi les matériaux (électrolyte, matériau actif et carbone) de l'électrode positive, dite « composite ». Cette électrode peut également être composée d'un polymère (liant ou conducteur des ions lithium) selon les procédés de fabrication. Afin de préparer une électrode positive composite dense pour batterie tout solide, le co-frittage est une des solutions envisagées. Néanmoins, l'obtention de ce matériau composite par un frittage conventionnel à haute température est difficile à cause de la réactivité à haute température entre un matériau d'électrode positive et un matériau d'électrolyte solide céramique [1]. Le procédé de frittage solvothermal permet de densifier des matériaux à des températures beaucoup plus faibles que le frittage conventionnel en ajoutant une phase liquide (si cette phase est de l'eau on parle de frittage hydrothermal) à une poudre. Il se caractérise par une densification sous pression à des températures souvent inférieures à 300°C et sous une pression inférieure à 400 MPa dans un système fermé[2]. Le procédé de frittage à froid dérive de ce frittage solvothermal dans le sens où une phase liquide est ajoutée à la poudre et la même gamme de température et de pression sont les mêmes mais le système est ouvert et permet à ce liquide de s'évaporer lors du frittage. Le procédé de frittage à froid, qui se caractérise par un frittage à une température inférieure à 300°C en présence d'une phase liquide, est une piste à explorer pour la fabrication d'électrode positive composite. Le procédé de frittage à froid a été développé par l'équipe de Randall à partir de 2016[3]. Depuis, le frittage de divers matériaux par ce procédé a été étudié (Tableau IV.1), notamment des matériaux actifs utilisés dans les batteries lithium comme le LiFePO_4 et des électrolytes solides comme le $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP). On peut noter que les matériaux de type phosphate densifient moins que les oxydes à l'issue du procédé de frittage à froid par comparaison avec le frittage conventionnel. Cependant le procédé de frittage à froid permet d'obtenir des densités relatives élevées après un frittage à des températures inférieures à 300°C.

	Conditions de frittage à froid	Densité frittage à froid	Conditions de frittage conventionnel	Densité frittage conventionnel	Réf
	4 – 25% H ₂ O				
Li ₂ MoO ₄	350 MPa 120°C 15 – 20 min	2,90 g.cm ⁻³ (96%)	540°C 2h	2,89 (96%)	[4]
	4 – 25% H ₂ O				
Na ₂ Mo ₂ O ₇	350 MPa 120°C 15 – 20 min	3,45 g.cm ⁻³ (94%)	540 °C 2h	3,59 (97%)	[4]
	20% 2M LiOH				
LiFePO ₄	750 MPa 240°C 30 min	2,70 g.cm ⁻³ (89%)	800°C 12h	87%	[5]
	39% H ₂ O				
LAGP	400 MPa 120°C 20 min	80%	1000°C 2h	96%	[6]
95LAGP	39% H ₂ O				
–	400 MPa	2,91 g.cm ⁻³			
5PVDF–	120°C	(86%)	–	–	[7]
HFP	20 min				

Tableau IV.1. Comparaison entre le procédé de frittage à froid et le frittage conventionnel pour différents matériaux.

La Figure IV.1 rassemble les images MEB obtenues sur les pastilles frittées à froid à partir des conditions expérimentales rassemblées dans le Tableau IV.1. Le frittage a lieu car il y a formation de jonction entre les joints. Une phase vitreuse est souvent observée sur les

pastilles frittées selon ce procédé et la formation de cette phase est liée aux mécanismes mis en jeu faisant intervenir des phénomènes de dissolution/précipitation incomplets durant le traitement thermique qui a lieu à basse température (i.e. inférieur à 300°C) [8,9]. L'analyse de la morphologie et de la pureté des matériaux frittés seront discutées plus en détail dans les exemples ci-après.

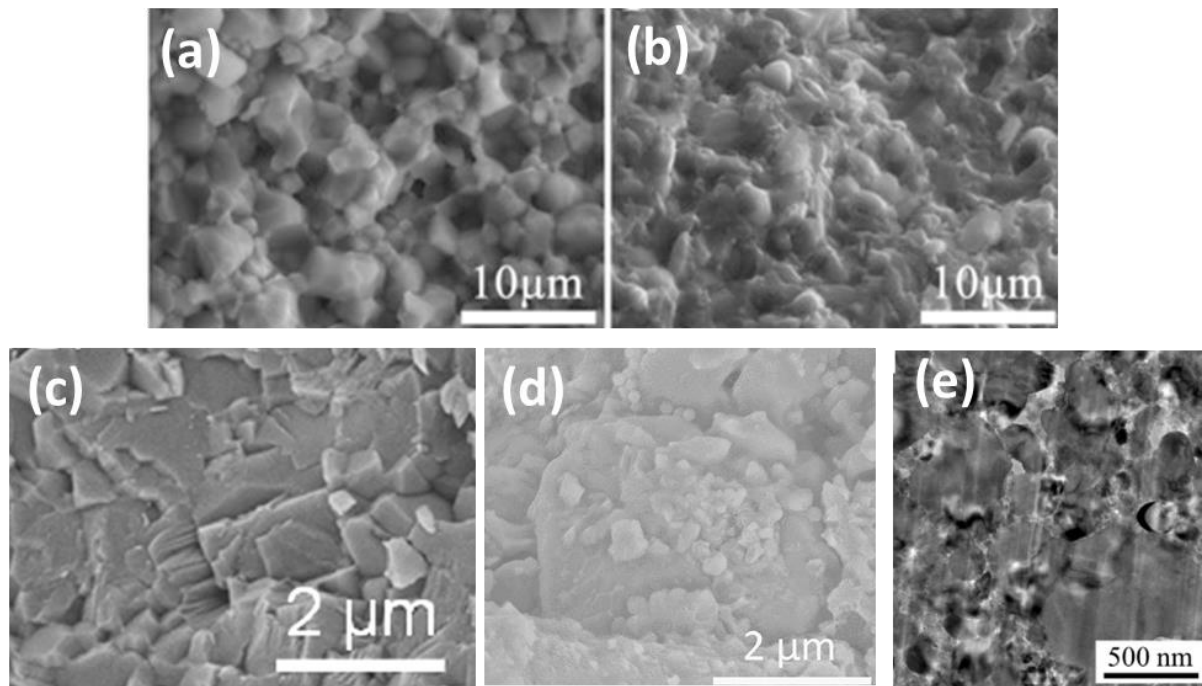


Figure IV.1. Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de la microstructure de pastilles de Li_2MoO_4 (A), de $\text{Na}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (B), de LAGP (C), de 95LAGP-5PVDF-HFP (D) et de LiFePO_4 (vue en coupe) (E)[adaptées de 7,8,11].

2. Mécanisme

De manière générale, le frittage d'un matériau est rendu possible par des processus diffusionnels qui permettent sa consolidation et sa densification. Dans le cas d'un frittage en voie solide (frittage conventionnel), ces processus sont activés par la température. Dans le procédé de frittage à froid, une phase liquide est nécessaire pour le transport rapide des espèces en solution. Elle permet la précipitation/recristallisation à travers des réactions « hydrothermales ». Le mécanisme actuel proposé par Randall et co-auteurs est essentiellement

basé sur des observations expérimentales (Figure IV.2). La première étape (étape I) consiste en la compaction de la poudre en présence de la phase liquide. Sous l'action de la pression et de la température (étape II), une dissolution de la surface des particules se produit. Le dispositif n'étant pas étanche (contrairement à un procédé hydrothermal), l'excès de liquide s'évapore. Parallèlement, des processus diffusionnels sont observés et sont accélérés par la présence de gradients de pression et la déformation de la surface des particules. Ces différents phénomènes (diffusion et évaporation) entraînent un phénomène de sursaturation aux joints de grains qui favorisent la précipitation de phases souvent amorphes. Les principaux phénomènes en fonction de la température et de la pression sont rassemblés dans les (Figure IV.3)[11]. Les matériaux actifs d'électrodes de batteries sont souvent enduits d'un polymère ou de carbone pour améliorer ses performances. Ces couches sur les particules doivent être prises en compte dans le procédé de frittage à froid car elles peuvent empêcher les processus de dissolution. L'enduction des particules par un matériau pouvant se solubiliser facilement est également une piste à envisager.

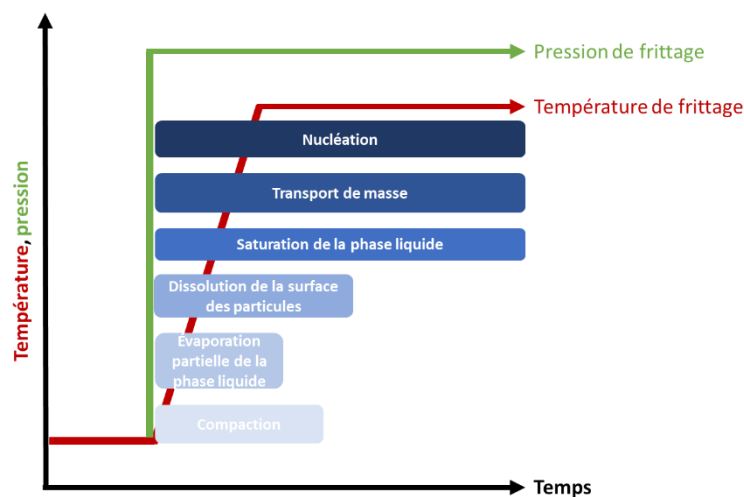


Figure IV.2. Mécanisme du procédé de frittage à froid proposé d'après[12].

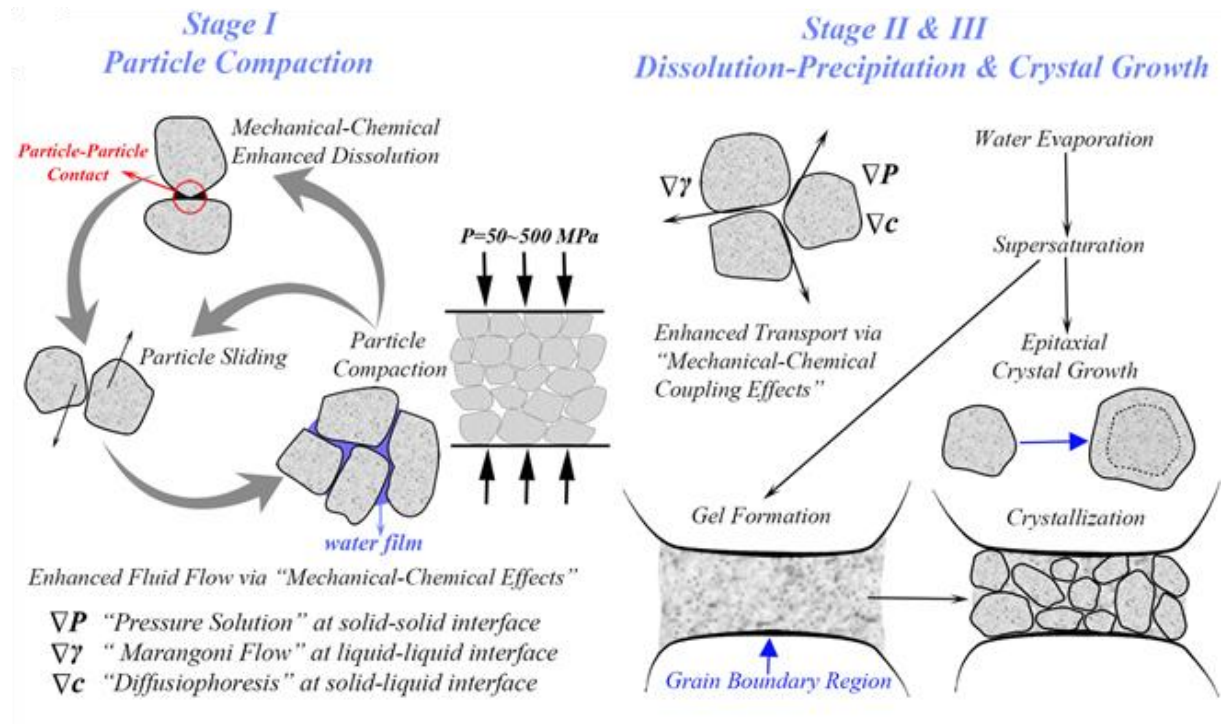


Figure IV.3. Schéma d'illustration de la microstructure et des principaux mécanismes impliqués dans le procédé de frittage à froid [11].

3. Frittage à froid de conducteurs des ions lithium :

$\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) et $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)

Berbano et co-auteurs ont montré qu'il est possible de densifier l'électrolyte solide LAGP par le procédé de frittage à froid[6]. En ajoutant une quantité d'eau comprise entre 30% et 39%, sous une pression de 400 MPa appliquée pendant 20 min et une température de 120°C, une densité de 80% a été obtenue. La Figure IV.4 montre l'influence de la température de frittage sur la densité relative finale du matériau LAGP. L'ajout d'un polymère peut permettre d'améliorer les propriétés (mécaniques, conductions etc) de l'électrolyte solide. A titre comparatif, le composite 95LAGP–5PVDF-HFP présente une densité relative finale de 86%. Ces résultats montrent qu'il est possible de co-fritter LAGP avec le polymère PVDF-HFP dans des conditions « douces », i.e 400 MPa et $T \sim 170^\circ\text{C}$.

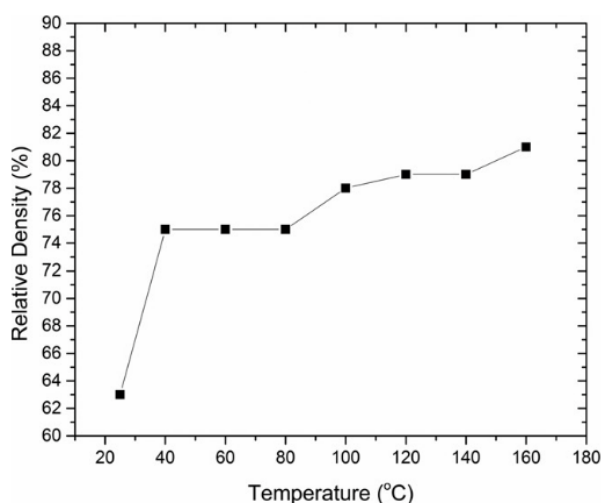


Figure IV.4. Influence de la température sur la densité relative finale du LAGP pour une pression fixée à 400 MPa pendant 20 min[6].

La Figure IV.5 compare la conductivité en fonction de la température pour différents échantillons de LAGP frittés à froid dans différentes conditions. A titre comparatif, les résultats obtenus sur un échantillon de LAGP obtenu par frittage conventionnel (bleu foncé) sont aussi représentés. Quelle que soit la nature des liquides, éthanol (bleu clair) ou eau (rose), utilisés pour le frittage à froid les résultats de conductivité sont plus faibles de trois ordres de grandeurs sur toute la gamme de température étudiée, comparés à un frittage conventionnel. Un post-traitement à plus haute température pendant un temps court après un frittage à froid permet d'améliorer la conductivité de deux ordres de grandeur (courbe noire et bleue foncée). Cette amélioration est à relier à la cristallisation de la phase vitreuse résistive présente aux joints de grains à l'issue du frittage à froid. Nous constatons également que le LAGP vitreux, obtenu par trempe après fusion à 1450°C[13], (rouge) présente une conductivité faible (vert clair) mais à l'issue d'un traitement thermique à 825°C sa conductivité augmente drastiquement (vert clair). On peut supposer que le post-traitement thermique permet de recristalliser les phases amorphes présentes aux joints de grains améliorant nettement leur conductivité. Enfin, le composite 80LAGP-20(PVDF-HFP) mouillé d'électrolyte liquide organique présente une conductivité proche de celle du LAGP densifié par frittage conventionnel (bleu foncé). On peut supposer que la présence de l'électrolyte liquide permet de réduire la résistance de transfert de charge entre les particules et ainsi faciliter la conduction du lithium à travers l'électrolyte. Ces

résultats montrent le rôle de la structure cristalline (phase vitreuse vs phase cristallisée) et de la nature des phases formées aux joints de grain sur les propriétés de conduction totale des céramiques.

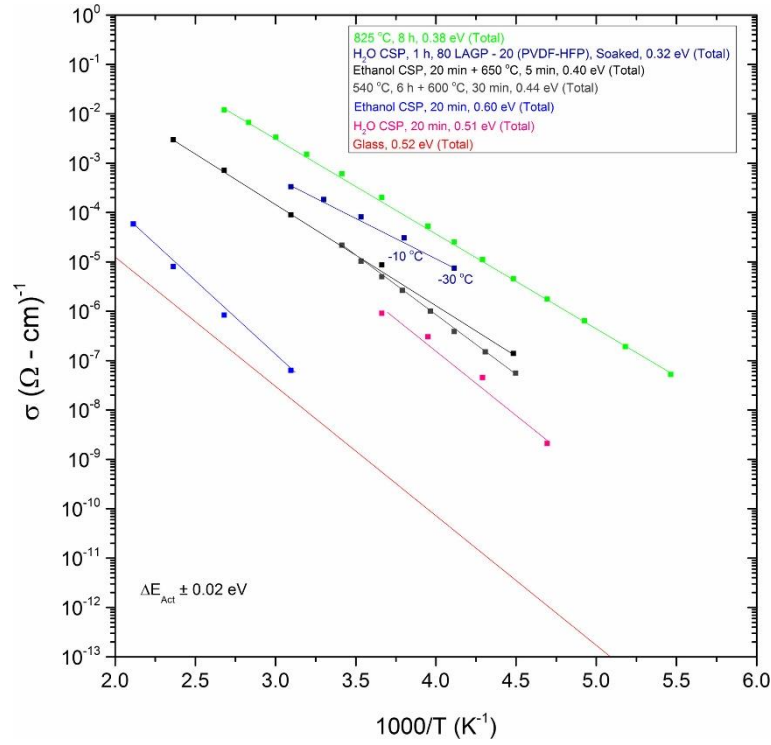


Figure IV.5. Graphique d'Arrhénius du LAGP fritté à froid avec de l'éthanol (bleu clair) ou de l'eau (rose) comme phase liquide, du LAGP fritté à froid avec de l'éthanol ayant subi un post traitement à 650°C (noir), du LAGP vitreux obtenu à 1450°C puis trempé (rouge), du LAGP vitreux ayant subi un post traitement à 600°C (gris) ou à 800°C (vert clair) et du composite LAGP-PVDF fritté à froid et mouillé d'électrolyte liquide organique[6].

Afin de diminuer la résistance aux joints de grains, Lee et co-auteurs ont proposé d'utiliser une solution de LiTFSI comme phase liquide lors du procédé de frittage à froid (Figure IV.6)[14]. Les conditions expérimentales utilisées sont résumées ci-dessous :

- i) 10% volumique de LiTFSI sont additionnés à la poudre LAGP,
- ii) une pression de 380 MPa et une température de 130°C pendant 2h sont utilisées.

Ces conditions conduisent à une densité relative finale de 90%.

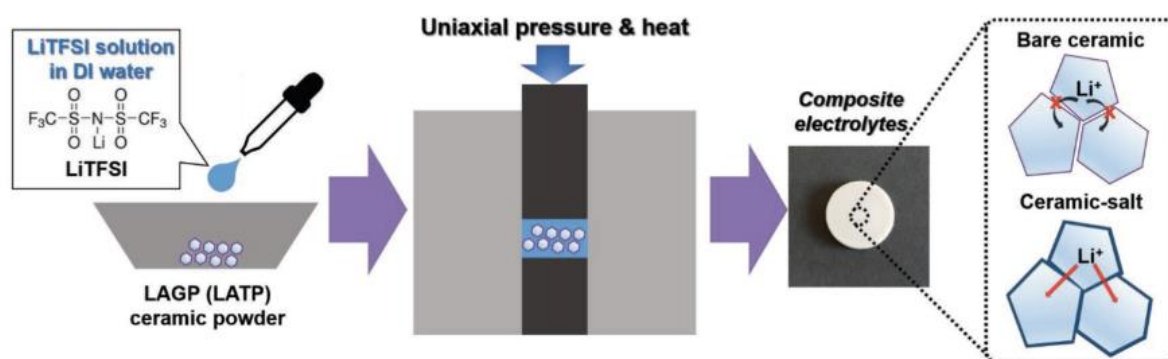


Figure IV.6. Schéma du procédé de frittage à froid des composites céramique-sel de lithium[14].

La même expérience a été réalisée avec le LATP, en appliquant cette fois-ci une pression de 620 MPa. Dans ce cas, une densité relative de 90% a été obtenue (Figure IV.7 a et b). Une conductivité de l'ordre de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a été mesurée pour les deux matériaux et cette valeur est similaire à la conductivité obtenue à l'issue d'un frittage conventionnel (rouge) (Figure IV.7 c et d). Nous remarquons que la quantité de LiTFSI n'a pas d'impact sur la densité relative finale mais elle influe sur la conductivité ionique et en particulier sur le transport du Li^+ aux joints de grain. Les résultats de la littérature montrent que la résistance aux joints de grains à l'issue du procédé de frittage à froid est souvent élevée. D'après les auteurs, l'utilisation du LiTFSI permettrait de diminuer cette résistance du fait de sa localisation aux joints de grains. La quantité de LiTFSI n'influence pas de la même façon la conductivité de LATP et LAGP. Pour le LAGP, 5% de LiTFSI semblent suffire mais on observe une relation entre la quantité de LiTFSI et la conductivité du LATP plus linéaire. Enfin, des analyses par diffraction des rayons X confirment la présence de la phase de type NASICON et de AlPO_4 (quantification : 2%) dans les deux cas. Il est donc intéressant d'utiliser une solution de LiTFSI ou une solution contenant un sel de lithium pour le frittage d'une électrode composite contenant du LATP et un matériau actif afin d'optimiser le transport des ions Li^+ , notamment aux joints de grains.

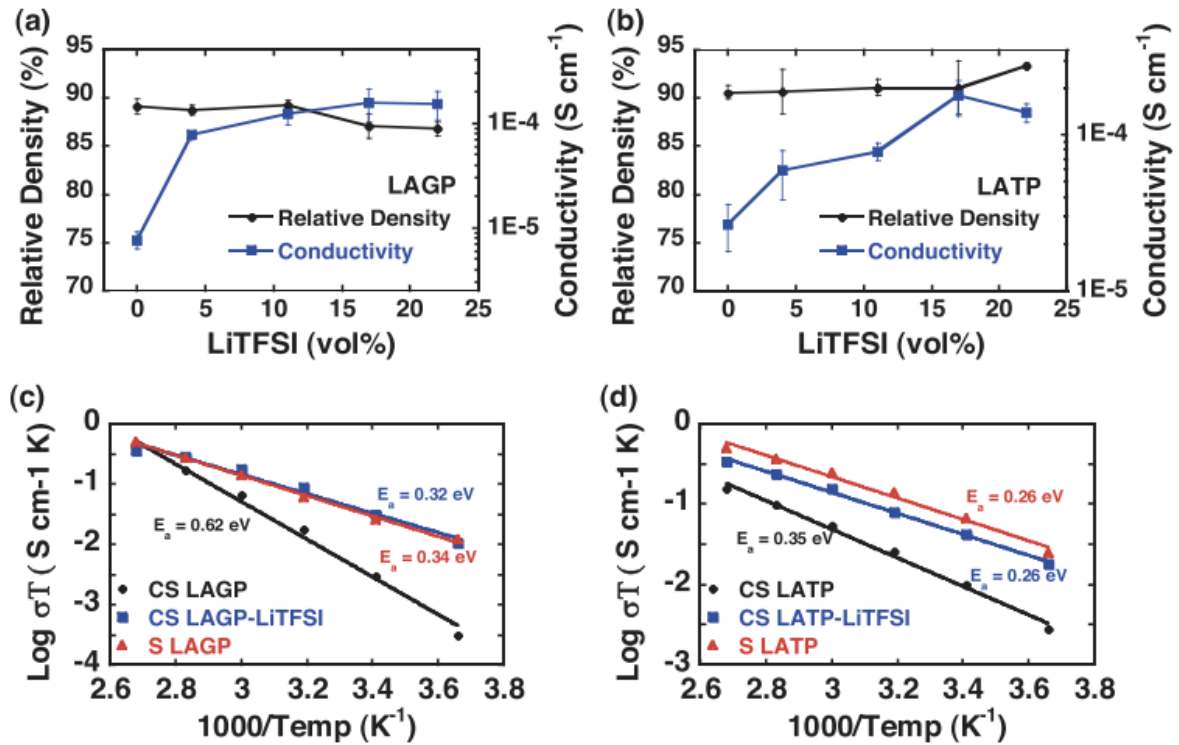


Figure IV.7. Densité relative et conductivité ionique à 20°C des composites frittés à froid LAGP-LiTFSI (a) et LATP-LiTFSI (b) en fonction de la quantité de LiTFSI. $\text{Log}(\sigma T) = f(1/T)$ pour des composites frittés à froid LAGP- LiTFSI (c) et LATP-LiTFSI (d). A titre comparatif, les résultats obtenus dans le cas de LAGP ou LATP en frittage conventionnel sont aussi reportés[14].

4. Frittage à froid du LLZO

En 2020, l'équipe de Randall a montré que le LLZO peut être densifié par le procédé de frittage à froid. Alors que la phase liquide utilisée pour les matériaux cités avant est de l'eau, dans le cas du LLZO il n'est pas possible d'utiliser de l'eau car le LLZO forme des carbonates de lithium au contact de l'eau. Les auteurs ont utilisé une solution de carbonate de polypropylène (PPC) et de LiClO_4 dans l'acétonitrile ainsi que du DMF comme phase liquide lors du frittage. D'après les auteurs, le DMF serait le meilleur solvant à utiliser pour obtenir une bonne conductivité. Dans ce cas, l'eau ne peut pas être utilisée à cause de la réactivité du LLZO avec l'eau[15]. Le DMF joue le rôle de plastifiant quand il est mélangé à la solution de

PPC/LiClO₄ formant ainsi un gel avec le PPC. Les électrolytes polymères de type gel ont été étudiés et présentent de bonnes propriétés de conduction[16,17]. Dans le cas de l'étude sur le frittage à froid du LLZO, les auteurs ont utilisé 2,6% de PPC, 1,3% de LiClO₄ et jusqu'à 13% de DMF (% en masse). Le LLZO a été mélangé à 2,6 % en masse de polymère. L'électrolyte solide ainsi obtenu à l'issue de ce procédé est dit composite.

A 120°C et sous 400 MPa de pression pendant 1,5h, le LLZO présente une densité relative de 85–90 % et une conductivité de 10⁻⁴ S.cm⁻¹ à 25°C. La Figure IV.8 montre la microstructure du LLZO fritté à froid. On peut observer sur l'image MEB la formation de jonction entre grains montrant la densification du matériau. Sur les images TEM, on peut voir la formation d'une phase amorphe entre les grains. Les auteurs ont proposé que cette phase aux joint de grain composée du PPC ainsi que du LiClO₄ peut améliorer la conductivité ionique.

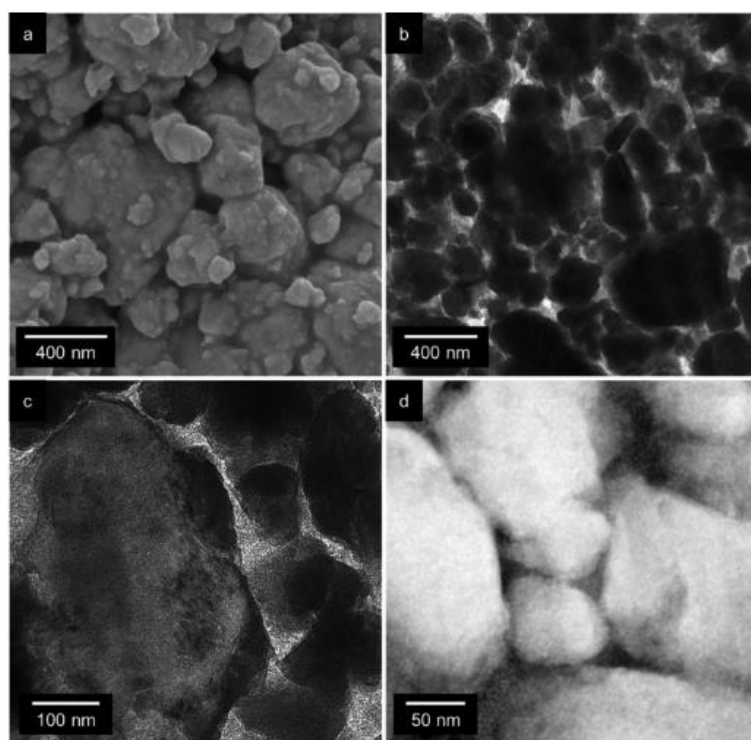


Figure IV.8. Microstructure du LLZO fritté à froid à 120°C. Image de microscopie électronique à balayage (SEM) (a), de microscopie électronique à transmission en champ clair (TEM-BF) (b,c) et champ sombre (HAADF-STEM) (d)[18].

La Figure IV.9 présente la conductivité en fonction de la température pour deux échantillons : l'un avec 7% et l'autre avec 13% en masse de DMF. Une plus grande quantité de DMF semble être bénéfique pour améliorer la conductivité ionique et celle-ci ne semble pas suivre une loi d'Arrhénius (la contribution de chaque matériau n'a pas été explicitée dans cette étude). Par analyse thermogravimétrique, les auteurs ont montré que la majeure partie du DMF s'évapore lors du frittage à 120°C et il subsiste à l'issue du procédé environ 3% en masse de DMF dans l'échantillon. Il n'est pas fait mention de l'influence de la quantité initiale de DMF sur la quantité résiduelle à l'issue du frittage.

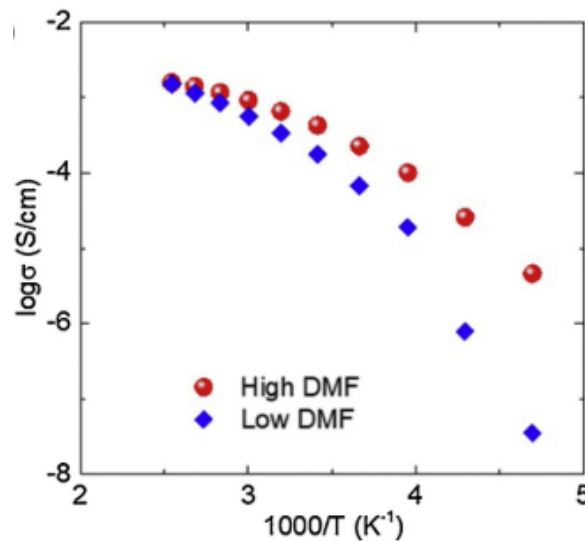


Figure IV.9. Conductivité ionique en fonction de la température selon la quantité de DMF. Les cercles rouges et les losanges bleus représentent la pastille densifiée avec 13% et 7% en masse de DMF respectivement[18].

Les auteurs ont ensuite testé cet électrolyte dans une batterie tout solide constituée d'une électrode positive de LiFePO_4 , d'un électrolyte solide LLZO/PPC/ LiClO_4 (96 :2,6 :1,3) + 13% en masse de DMF et d'une électrode négative de Li_2TiO_3 . Les électrodes contiennent 3,1% en masse de PPC et 1,6% en masse de LiClO_4 . A l'issue du procédé de frittage à froid à 120°C sous 400 MPa pendant 1,5h, ils ont obtenu une cellule présentant *a priori* de bonnes performances électrochimiques (Figure IV.10). Les auteurs présentent une capacité de décharge et une efficacité coulombique au premier cycle de 142 mAh.g^{-1} et 0,55, respectivement.

A partir de ces résultats, la mesure de la capacité de charge au premier cycle donne une valeur de 258 mAh.g^{-1} soit une capacité très largement supérieure à la capacité théorique du LiFePO_4 (170 mAh.g^{-1}). Les profils de charge/décharge donnés Figure IV.10 a) correspondent vraisemblablement au deuxième cycle. On peut faire l'hypothèse qu'une réaction secondaire a eu lieu lors de la première charge et a ainsi conduit à cette capacité très élevée.

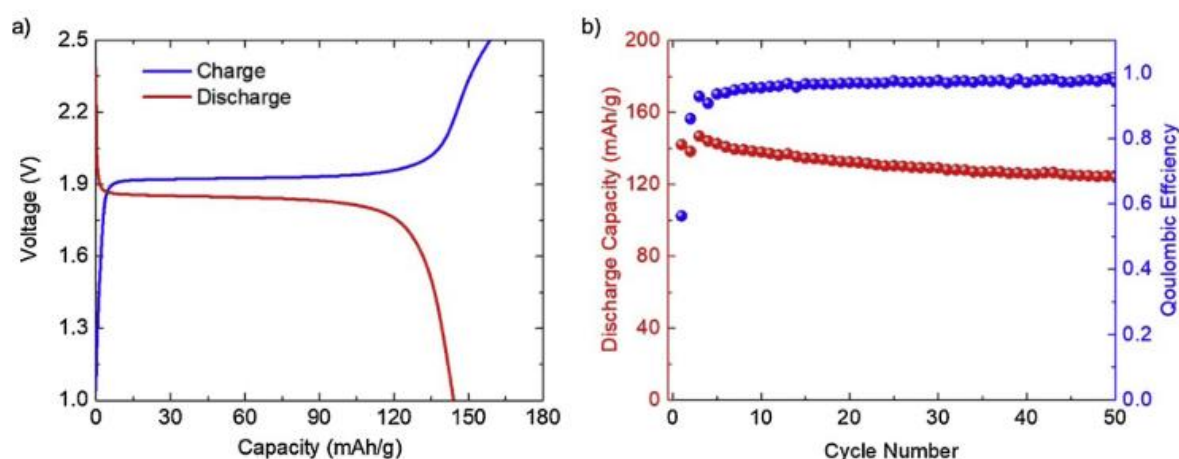


Figure IV.10. (a) Profil de charge/décharge de la cellule LFP/LLZO/LTO densifiée à 120°C pendant 1,5h par le procédé de frittage à froid et (b) capacité de décharge et efficacité coulombique de la cellule à $0,25\text{C}$ à température ambiante. Les auteurs ont montré que la densité relative de l'électrolyte vaut environ 85%. Le grammage des électrodes n'est pas mentionné, ni l'épaisseur.

5. Frittage à froid du LiFePO_4

Le frittage à froid d'une électrode composite (matériau actif, liant, carbone) de LiFePO_4 a été proposé par Seo et co-auteurs en 2017 [5]. Ils ont tout d'abord montré qu'il est possible de densifier par le procédé de frittage à froid le LiFePO_4 seul. En effet, en appliquant une pression de 750 MPa à 240°C pendant 30 min sur une poudre préalablement humidifiée avec 20% en masse d'une solution à 2M de LiOH , une densité relative d'environ 85% a été obtenue (Figure IV.11). Les analyses par diffraction des rayons X montrent que la phase LFP est conservée et qu'il n'y a pas formation d'impureté. Une analyse par microscopie électronique à

transmission confirme le frittage par la formation de jonctions entre grains (Figure IV.12 a) et la formation d'une phase amorphe aux joints de grains, provenant d'une reprécipitation incomplète lors du processus de frittage à froid (Figure IV.12). Le LFP commercial utilisé dans l'article étant enrobé de carbone, il n'est pas fait mention de l'influence de ce carbone dans le mécanisme.

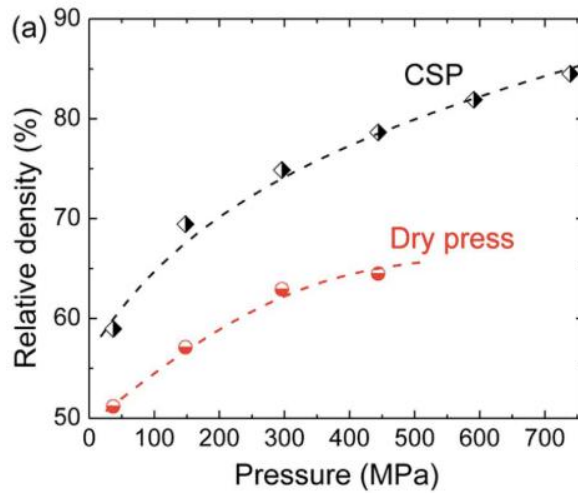


Figure IV.11. Densité relative finale du LiFePO_4 obtenue avec ajout d'une phase liquide (noir) et sans phase liquide (rouge)[5].

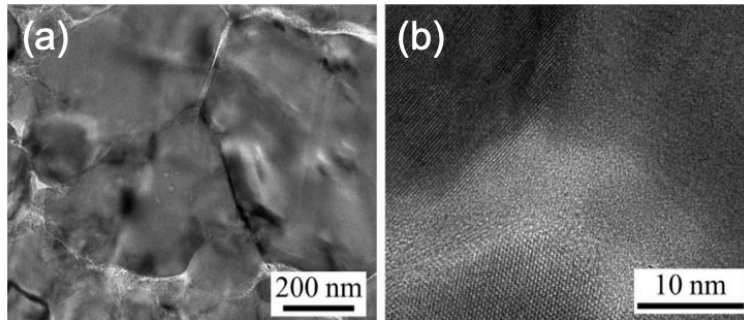


Figure IV.12. Image MET de LiFePO_4 fritté à froid sous 750 MPa à 240°C montrant une structure densifiée avec la formation de jonctions entre grains (a). La présence d'une phase vitreuse à certains joints de grains est confirmée par microscopie électronique à transmission haute résolution (b)[5].

Dans un second temps, les auteurs ont étudié la densification d'une électrode positive composite composée à 80% de LiFePO_4 , 10% de noir de carbone et 10% de PVDF. Les mêmes

conditions de frittage que le LFP seul ont été mises en œuvre. L'électrode obtenue présente une densité relative de 89%. Par comparaison, une électrode composite fabriquée par enduction puis calandrage a une porosité d'environ 30% soit une densité relative de 70%. Le procédé de frittage à froid permet donc de diminuer la porosité de l'électrode. Les propriétés électrochimiques de cette électrode d'une épaisseur de 90 μm ont été testées en demi-bouton avec de l'électrolyte liquide organique et une électrode de lithium comme négative. Les performances à faibles régimes sont similaires à celles reportées dans la littérature[19]. A plus hauts régimes, les performances sont moins bonnes. Les auteurs attribuent cette mauvaise performance à la faible conductivité électronique du LiFePO_4 ainsi qu'à son faible coefficient de diffusion ionique (Figure IV.13). Cependant, il a été montré dans la littérature que les performances à régime à 1C d'une électrode de LiFePO_4 dépendent de son épaisseur [20] et de sa formulation. En particulier le rapport matière active/carbone conducteur joue un rôle primordial [21,22]. Ces résultats laissent penser qu'une meilleure homogénéisation des poudres avant le frittage et/ou une optimisation du rapport matière active/carbone conducteur conduiraient à de meilleures performances en particulier à plus haut régime.

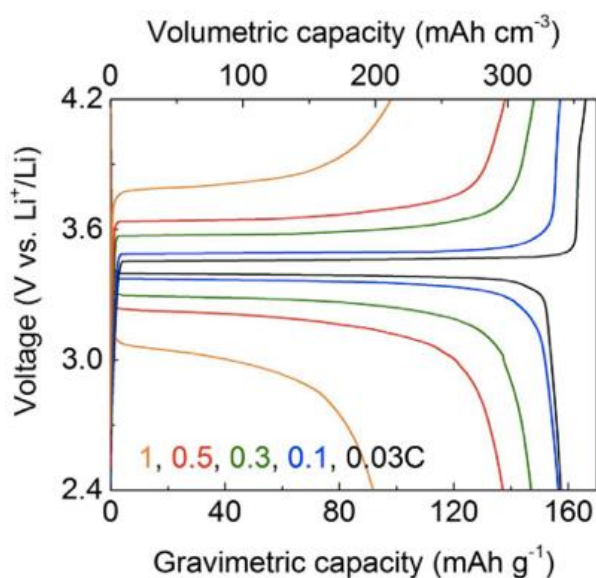


Figure IV.13. Profils de charge/décharge d'une électrode composite LFP/C/PVDF (80 :10 :10) frittée à froid (89% de densité relative) à différentes densités de courant[5]. L'électrode a une épaisseur d'environ 90 μm et le grammage des électrodes n'est pas mentionné.

La même équipe a ensuite fabriqué une électrode positive composite composée de LFP (94% en masse) et de nanofibres de carbone (6% en masse) en combinant le procédé de coulage en bande et le frittage à froid[23]. Un mélange de LFP, de CNF, d'un liant et d'un plastifiant a d'abord été enduit sur du Mylar puis les polymères ont été calcinés à 250°C. L'électrode a ensuite été humidifiée puis frittée à froid avec un collecteur de courant en aluminium à 180°C sous 240 MPa pendant 10 min. On peut supposer la présence d'une couche non négligeable d'alumine sur le collecteur d'aluminium. Une électrode de seulement 33 mm d'épaisseur avec une densité relative de 70% a pu être fabriquée par ce procédé (Figure IV.14). La Figure IV.15 montre que les CNF sont bien repartis entre les grains de le LFP.

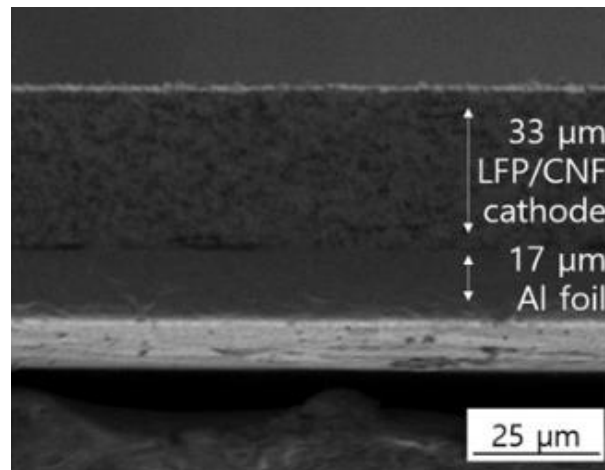


Figure IV.14. Image de microscopie électronique à balayage d'une vue en coupe de l'électrode composite LFP-CNF[23].

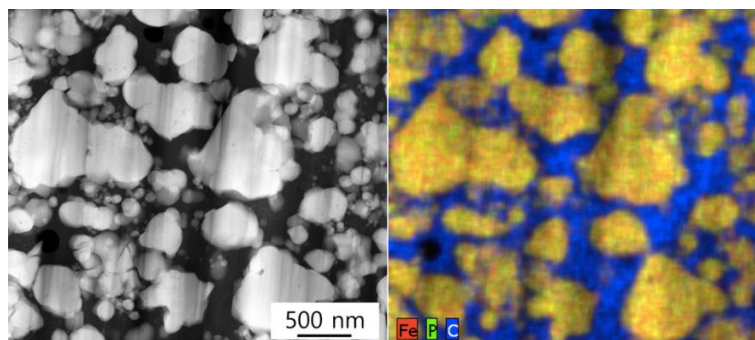


Figure IV.15. Image de Microscopie Électronique à Transmission de l'électrode composite et cartographie de Spectroscopie de Rayon X à Dispersion d'Énergie correspondante[23].

Les performances électrochimiques ont été mesurées en configuration pile bouton avec de l'électrolyte liquide organique. Les profils de charge/décharge sont montrés dans la Figure IV.16. Par comparaison avec la Figure IV.13, les performances de cette électrode sont meilleures à hauts régimes et on peut les attribuer à la plus faible épaisseur de ces électrodes (90 μm vs 33 μm). Le type de carbone conducteur a une influence sur les propriétés électrochimiques, les CNF étant plus conducteurs que le noir de carbone.

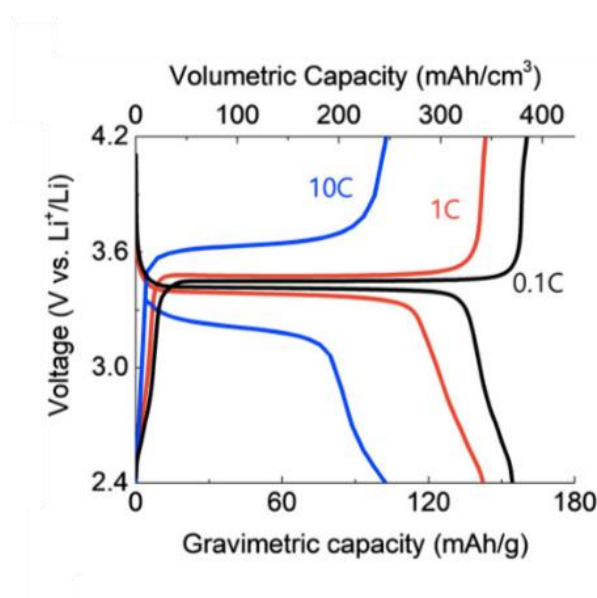


Figure IV.16. Profils de charge/décharge de l'électrode composite LFP-CNF (33 μm) à différentes densités de courant[23]. Le grammage des électrodes n'est pas mentionné.

6. Frittage à froid du V_2O_5

Le V_2O_5 est un oxyde semi-conducteur capable d'intercaler les ions lithium ce qui en fait un potentiel matériau actif pour les électrodes positives des batteries Li-ion. Guo et co-auteurs ont fritté le V_2O_5 par le procédé de frittage à froid en appliquant une pression de 350 MPa à 120°C pendant 20 min et avec de l'eau comme phase liquide[9]. Une densité relative de 90% a pu être obtenue. Une analyse par microscopie électronique à transmission met en évidence des joints de grains cristallins et amorphes (Figure IV.17) ce qui est souvent le cas

avec le procédé de frittage à froid. Des nano cristaux ont également été observés dans la phase amorphe, bien qu'il soit difficile de distinguer clairement des franges de diffraction sur la Figure IV.17 d (cercle jaune).

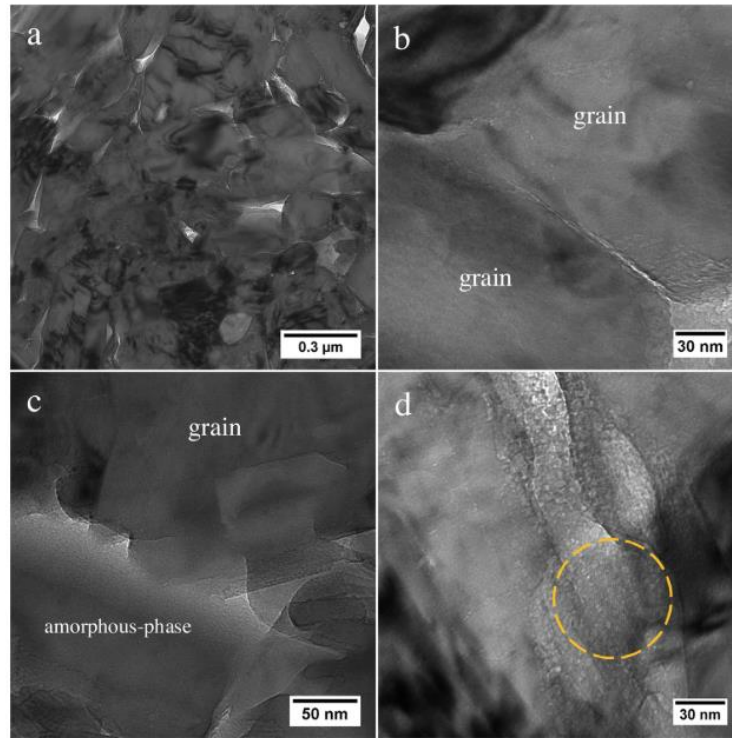


Figure IV.17. Image de microscopie électronique à transmission en champ clair du V_2O_5 fritté à 120°C par le procédé de frittage à froid. Aperçu des joints de grains (a), joints de grains cristallins (b), joints de grains avec phase cristalline/amorphe (c) joints de grains avec phase cristalline/amorphe avec apparition de cristaux nanométriques (cercle jaune) (d)[9].

Cette électrode ne peut être utilisée comme électrode de batterie à cause de la faible conductivité électronique de V_2O_5 . Elle est comprise entre 10^{-5} et $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$. Heidari et co-auteurs ont proposé la densification par le procédé de frittage à froid d'une électrode composite constitué de V_2O_5 (taille de la particule d'environ $1 \mu\text{m}$) et de nanofibres de carbone (CNF). Les conditions mises en œuvre sont identiques à celles présentées précédemment. Ils observent que plus la quantité de CNF augmente, plus la densité relative finale est faible car

les CNF ne participent pas au mécanisme de frittage (Figure IV.18). Cependant, la conductivité électronique augmente avec la quantité de CNF (Figure IV.19).

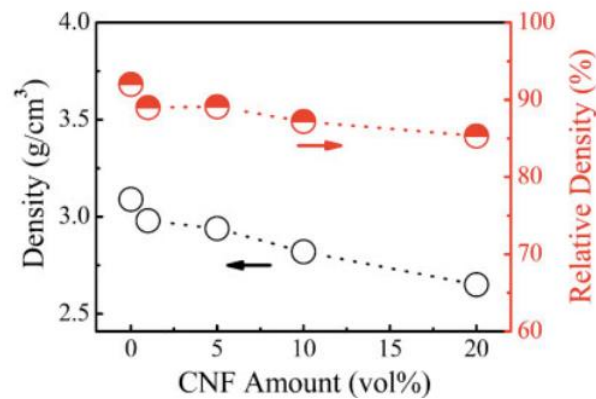


Figure IV.18. Densité finale du composite V_2O_5 -CNF en fonction de la quantité de CNF[9].

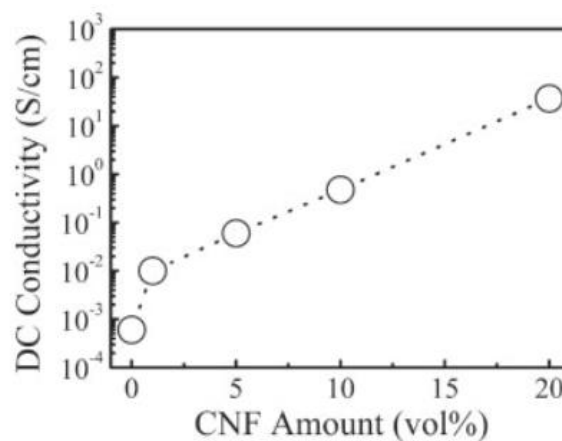


Figure IV.19. Conductivité électronique (mesure en 4 points) des composites V_2O_5 -CNF en fonction de la quantité de CNF[9].

Les performances des électrodes composites ainsi densifiées ont été testées avec de l'électrolyte liquide organique et une électrode de lithium métallique. La Figure IV.20 montre la capacité à différents régimes de décharge pour les différentes compositions d'électrode. Plus la quantité de CNF augmente et plus la capacité expérimentale augmente (la capacité théorique du V_2O_5 entre 2V et 4V étant de 297 mAh.g⁻¹[24]). La capacité est cependant faible à régime

plutôt lent (0,4C), il y a donc une amélioration possible de ce type d'électrode en optimisant le ratio matière active/carbone et en optimisant l'épaisseur de l'électrode.

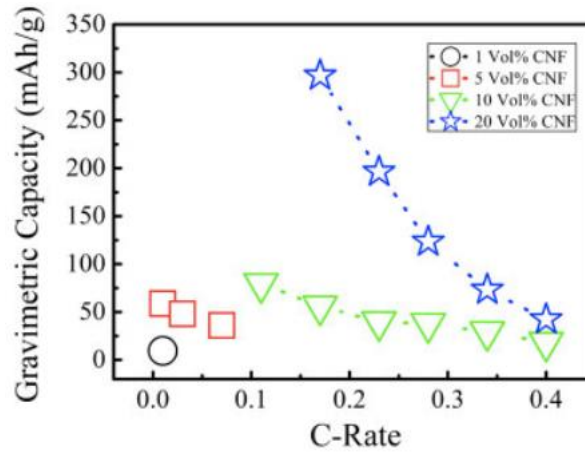


Figure IV.20. Capacité gravimétrique à différents régimes de décharge pour les différentes compositions d'électrode[9].

7. Conclusion

Ce résumé des résultats de la littérature montre que le procédé de frittage à froid permet de densifier à basse température des matériaux prometteurs dans la technologie tout solide tels que le LATP, le LAGP, LLZO, le V_2O_5 et le LFP. Il est ainsi possible de densifier le conducteur ionique LLZO à seulement 120°C sous 400 MPa en 1,5h. La conductivité ionique de ces matériaux frittés à froid est cependant plus faible que celle des matériaux densifiés par frittage conventionnel. Cette différence s'explique par la formation d'une phase vitreuse aux joints de grains. Pour diminuer la résistance aux joints de grains, une solution de LiTFSI ou un électrolyte gel peuvent être utilisés comme additif lors du frittage ce qui conduit à des matériaux avec une conductivité ionique similaire au frittage conventionnel.

Deux matériaux de positive, le LFP et le V_2O_5 , ont été frittés seul ou avec un matériau carboné par ce procédé. Le frittage à froid conduit à une microstructure plus dense que les électrodes de batterie actuelle (80 % vs. 70%) mais les performances électrochimiques sont encore à améliorer notamment en optimisant le procédé et la formulation des électrodes.

Il est donc envisageable de densifier une électrode composite composée de matériau actif, de conducteur ionique et de conducteur électronique via ce procédé de frittage à froid. Afin de valider cette approche, nous étudierons trois propriétés importantes de ces électrodes composites :

- La **microstructure** : la densité de l'électrode à l'issu du frittage à froid doit être la plus élevée possible. La résistance élevée aux joints de grains peut être diminuée par l'ajout d'une solution ou d'un gel contenant un sel de lithium.
- La **structure** : le matériau actif et l'électrolyte solide doivent être chimiquement et thermiquement compatibles dans les conditions de frittage proposées (température $< 200^{\circ}\text{C}$ et à des pressions $> 200\text{ MPa}$).
- Les **performances électrochimiques** : l'électrode positive composite doit à la fois présenter une bonne conductivité ionique mais aussi une bonne conductivité électronique pour avoir de bonnes performances. Dans un premier temps, des cellules LFP/électrolyte/LTO ont été assemblées pour valider le procédé. Dans un second temps, des batteries tout solide avec une électrode négative de lithium ont été fabriquées.

II. Frittage à froid du LLZO

1. Méthode

Le dispositif de frittage à froid utilisé (Figure IV.21) consiste en un cylindre en PEEK dans lequel s'insère un plongeur en acier sur lequel la poudre a été déposée. Le deuxième plongeur est ensuite introduit et l'ensemble est placé dans un collier chauffant. Un disque d'aluminium a été placé entre chaque plongeur et la poudre pour permettre d'enlever la pastille facilement.

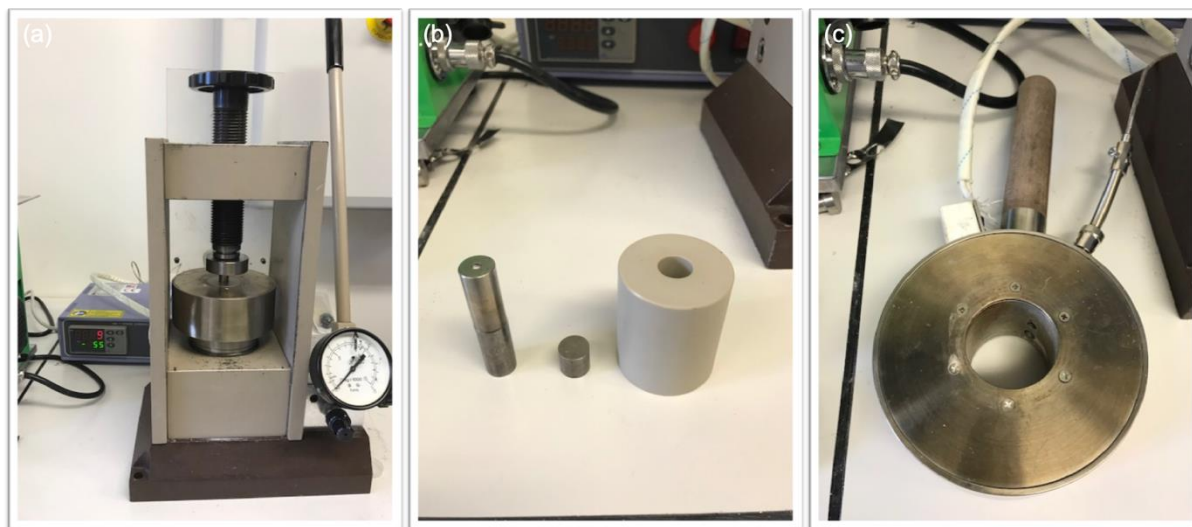


Figure IV.21. Dispositif utilisé pour le frittage à froid. (a) presse hydraulique manuelle et régulateur de température, (b) cylindre en PEEK, plongeur inférieur (petit) et supérieur (grand) et (c) collier chauffant muni d'un thermocouple.

La quantité nécessaire pour effectuer les tests étant importante, il a été choisi dans cette partie de travailler avec de la poudre de LLZO commerciale. La poudre de LLZO commerciale utilisée a pour formule $\text{Li}_{6,25}\text{Al}_{0,25}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (formule donnée par le fabricant MSE supplies) et la morphologie des agrégats est donnée Figure IV.22. La taille des agrégats est d'environ 500 nm. Le LLZO (0,5 g) a été mélangé au mortier en boîte à gant avec une solution de polypropylène carbonate (PPC) et de LiClO_4 dans l'acétonitrile (ACN) (8,7% PPC, 4,3% LiClO_4 et 87% ACN), soit une concentration massique en PPC de $68,5 \text{ g.L}^{-1}$ et en LiClO_4 de $34,25 \text{ g.L}^{-1}$. Le mélange est alors constitué (en masse) de 96% de LLZO, 2,6% de PPC et 1,3% de LiClO_4 . 15% en masse (par rapport à la quantité de LLZO) de N,N-diméthylformamide (DMF) a également été ajouté. L'ensemble a été placé dans le dispositif de frittage à froid et densifié à différentes pressions à 120°C et durant différents temps. La température d'ébullition de l'acétonitrile et du DMF étant respectivement 82°C et 153°C , on peut faire l'hypothèse que tout l'acétonitrile a été évaporé lors du frittage et qu'il peut rester du DMF dans la pastille. Le système PPC/ LiClO_4 /DMF constitue un électrolyte de type gel et la densification à une température aussi basse que 120°C permet de conserver ce gel entre les particules du LLZO.

L'électrolyte hybride ainsi obtenu est majoritairement composé d'inorganique (à plus de 95%)[18].

Les propriétés de conduction ionique ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique en appliquant une perturbation de 10 mV à OCV sur les systèmes « électrode bloquante/électrolyte/électrode bloquante ». Les spectres ont été enregistrés entre 10 MHz et 0,1 Hz. La voltammétrie cyclique a été effectuée entre -0,5 V et 5V versus Li/Li⁺ à une vitesse de scan de 10 mV.s⁻¹.

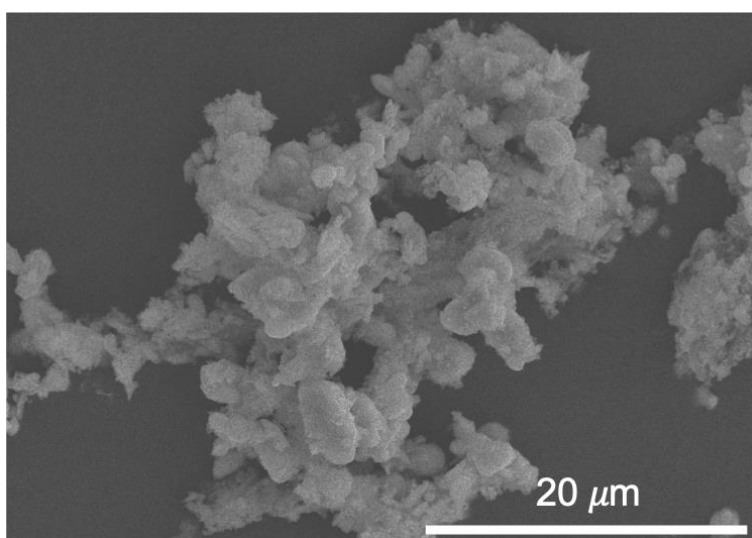


Figure IV.22. Image de microscopie électronique à balayage de la poudre de LLZO utilisée pour le procédé de frittage à froid

2. Résultats et discussion

La Figure IV.23 présente les spectres d'impédance obtenus pour les pastilles densifiées dans différentes conditions. Dans tous les cas, on observe un demi-cercle à haute fréquence avec une résistance faible correspondant à une conductivité ionique de l'ordre de 10⁻⁴ S.cm⁻¹ comme précédemment rapportée[18]. Il est intéressant de noter que la pastille densifiée sous 3,5 tonnes à 120°C pendant seulement 10 min présente la valeur de résistance la plus faible. Une fois enlevée du dispositif de densification, nous constatons la présence d'un liquide sur les disques d'aluminium indiquant que beaucoup de DMF ne s'est pas évaporé ; ainsi la meilleure

conductivité ionique est à relier dans ce système hybride à une proportion en gel plus importante. En séchant à 100°C sous vide pendant une nuit une pastille, frittée à 120° sous 400 MPa pendant 1,5h, le rôle crucial du DMF dans le transport des ions lithium a été montré puisqu'aucun demi-cercle n'a été observé par les mesures de spectroscopie d'impédance (seulement une droite à 0 Ω , non montré).

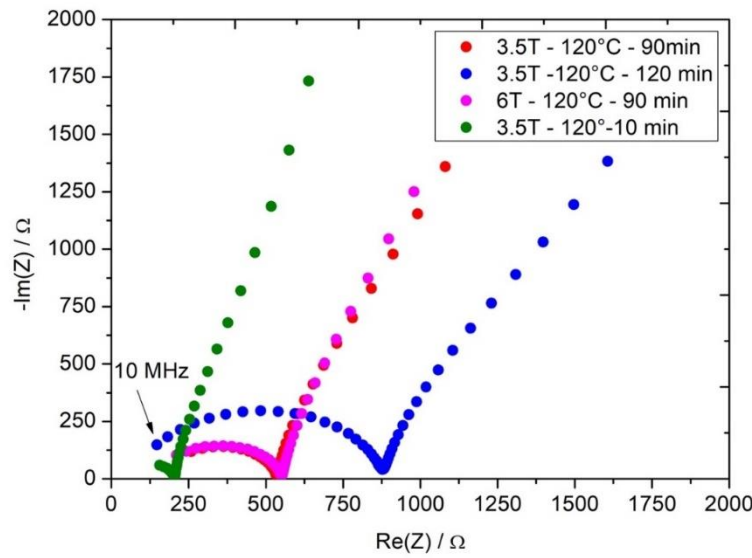


Figure IV.23. Spectres d'impédance à 25°C des pastilles de LLZO frittées dans différentes conditions avec du DMF et une solution de PPC/LiClO₄. Des électrodes d'aluminium ont été utilisées comme électrodes bloquantes. Une perturbation de 10 mV a été appliquée.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre vierge et de la pastille de LLZO frittée à 120°C pendant 90 min sous 6 T sont donnés Figure IV.24. On retrouve la structure cubique du LLZO ; aucune phase secondaire n'est visible à l'issue du frittage à froid. La pastille frittée à froid a une densité relative de 82%. Dans le cas du frittage conventionnel du LLZO étudié dans le chapitre précédent, nous avons vu que des phases secondaires se forment généralement lors du frittage à haute température. Dans le cas du frittage à froid, aucune phase secondaire semble être formée et une température aussi basse que 120°C permet d'envisager le co-frittage d'un électrolyte solide et d'un matériau actif.

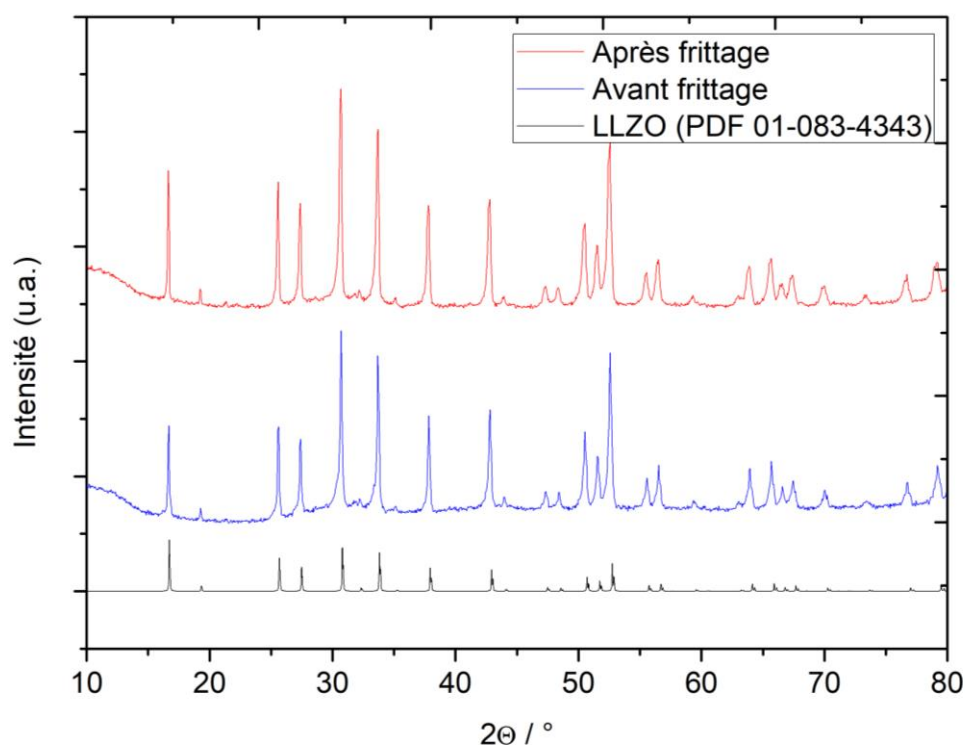


Figure IV.24. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de LLZO initiale (bleu) et d'une pastille de LLZO frittée à l'issue du procédé de frittage à froid (120°C, 1,5h sous 6 T) (rouge).

Afin de mieux comprendre l'influence de chaque composant sur la conduction des ions lithium, une pastille sans PPC/LiClO₄ et avec du DMF a d'abord été frittée à 120°C pendant 90 min sous 400 MPa. La Figure IV.25 montre la microstructure de la pastille. Il semble qu'une partie des particules de LLZO a formé des grains de formes arrondies et on peut observer la jonction entre plusieurs grains indiquant un bon frittage du matériau. L'impédance de cette pastille a été mesurée et le spectre est donné Figure IV.26. A haute fréquence on peut observer un demi-cercle dont la résistance associée donne une conductivité ionique de $7,6 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$. La capacité associée à ce demi-cercle vaut $4 \times 10^{-11} \text{ F}$ et la permittivité relative vaut 82. On peut donc attribuer ce demi-cercle à la réponse du bulk[25]. La traîne observée à plus basse fréquence peut être modélisée par un élément CPE ayant une capacité de $3 \times 10^{-6} \text{ F}$ correspondant ainsi à l'interface entre le matériau et les électrodes bloquantes d'aluminium.

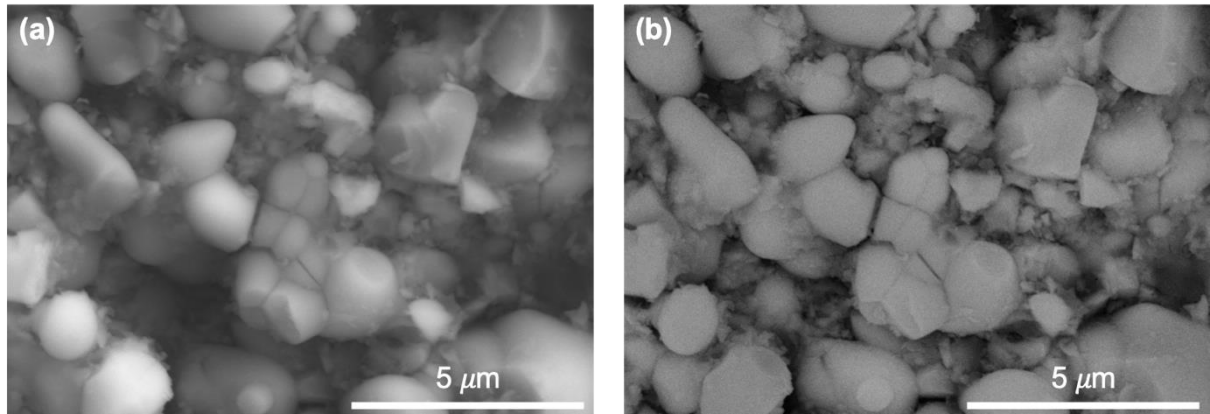


Figure IV.25. Images de microscopie électronique à balayage de la surface d'une pastille de LLZO frittée à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF. Images en (a) électrons secondaires et (b) électrons rétrodiffusés.

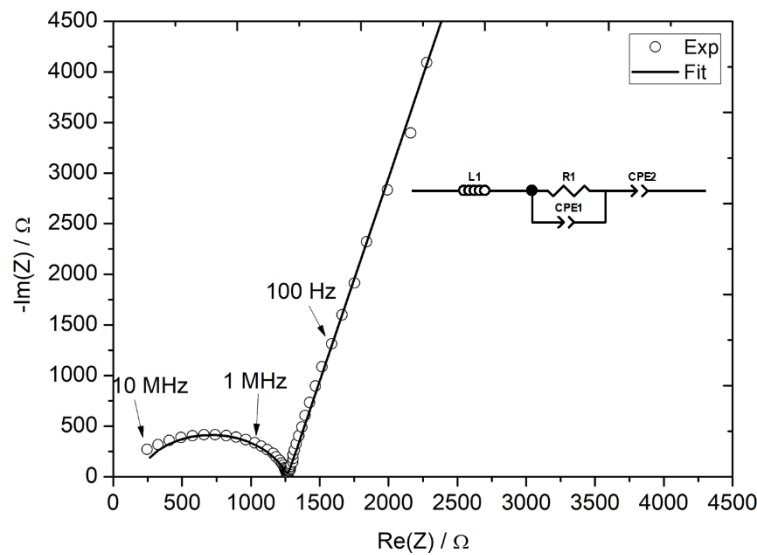


Figure IV.26. Spectre d'impédance à 25°C de la pastille de LLZO frittée à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF. Des électrodes d'aluminium ont été utilisées comme électrodes bloquantes. Une perturbation de 10 mV a été appliquée.

Une pastille hybride LLZO/PPC/LiClO₄/DMF a été frittée dans les mêmes conditions de température et de pression. La Figure IV.27 montre la microstructure obtenue pour cette pastille. On retrouve des grains de forme arrondie et des jonctions entre grain indiquant un bon frittage. Une phase moins dense que le LLZO peut être observée, notamment par différence

entre les clichés en électron secondaire et ceux en électron rétrodiffusé. Cette phase peut correspondre au PPC/LiClO₄ et l'EDX en annexe confirme bien qu'il s'agit d'une phase contenant du chlore. Ainsi le polymère contenant le LiClO₄ se répartit entre les grains de LLZO ; sa présence devrait permettre la conduction du Li⁺ entre les grains de LLZO.

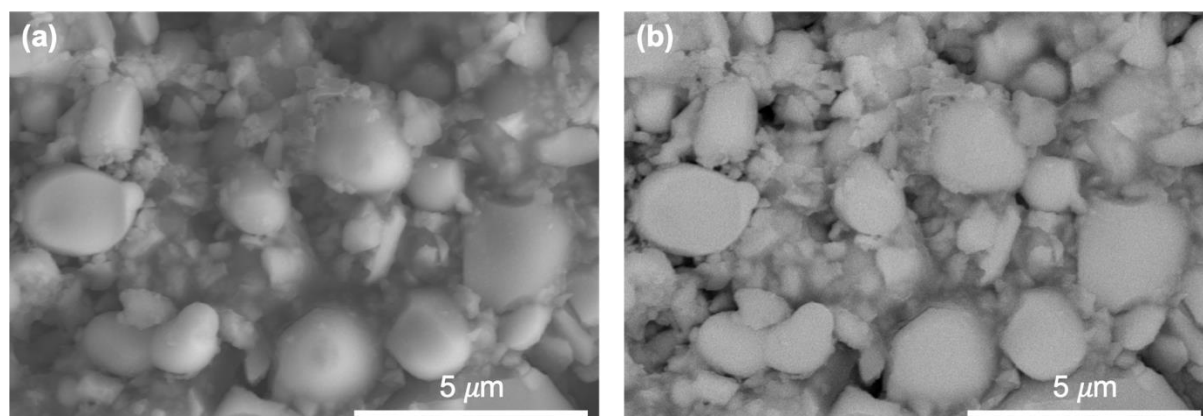


Figure IV.27. Images de microscopie électronique à balayage de la surface d'une pastille de LLZO frittée à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF et une solution de PPC/LiClO₄. Images en (a) électrons secondaires et (b) électrons rétrodiffusés.

Le spectre d'impédance de la pastille est donné Figure IV.28. Un demi-cercle est observé à haute fréquence et une conductivité ionique de $2,2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a été calculée. Alors que dans le cas de la pastille sans PPC/LiClO₄ une traîne a été observée à moyenne et basse fréquence, dans le cas de cette pastille avec PPC/LiClO₄, un large demi-cercle est observé à moyenne fréquence laissant supposer une contribution du système PPC/LiClO₄/DMF. La capacité associée à ce demi-cercle vaut $1 \times 10^{-6} \text{ F}$ et si cette valeur de capacité peut être associée à une réponse de l'interface matériau/électrode, dans ce cas où le demi-cercle apparaît pour l'échantillon dans lequel le PPC/LiClO₄ a été ajouté, ce demi-cercle peut correspondre à l'interface LLZO/gel[26,27] ou à la mobilité ionique dans le PPC. Si on fait l'hypothèse que ce demi-cercle correspond à l'interface LLZO/gel, alors la résistance au transfert d'un ion lithium à l'interface LLZO/polymère vaut 841 Ω . La présence de phases secondaires en surface du LLZO comme le Li₂CO₃ ou d'autres phases formées lors du processus de frittage à froid pourrait expliquer cette valeur relativement élevée de résistance bien qu'aucune phase secondaire n'ait

été identifiée par diffraction des rayons X[28]. Une quantité très faible de ces phases pourrait expliquer qu'elles ne soient pas détectées. Néanmoins, on ne peut pas exclure à ce stade que le deuxième demi-cercle corresponde à la mobilité dans le polymère.

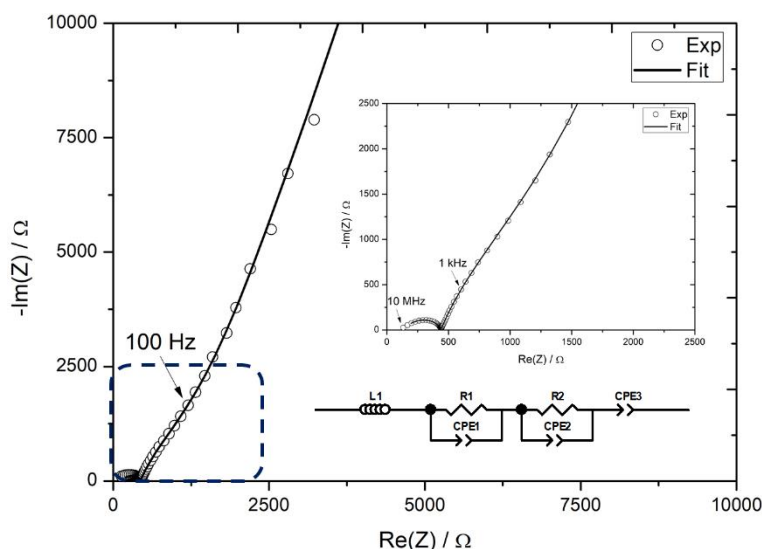


Figure IV.28. Spectre d'impédance à 25°C de la pastille de LLZO frittée à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF et une solution de PPC/LiClO₄. Des électrodes d'aluminium ont été utilisées comme électrodes bloquantes. Une perturbation de 10 mV a été appliquée.

La Figure IV.29a compare les spectres d'impédance obtenus pour les pastilles sans et avec PPC/LiClO₄. L'analyse de la distribution des temps de relaxation est donnée Figure IV.29b. Les deux pics aux temps longs correspondent à la réponse de l'interface matériau/Al. Un seul autre pic a été observé pour la pastille frittée sans PPC/LiClO₄ et ce pic correspond à la conduction des ions lithium dans le LLZO puisqu'on le retrouve à une constante de temps très faible. Le demi-cercle à haute fréquence peut donc définitivement être attribué à une réponse du LLZO. Un pic à une constante de temps similaire a été observé pour la pastille contenant le PPC/LiClO₄ et un autre pic avec une constante de temps plus élevée a été observé ($3,5 \cdot 10^{-5}$ s soit 29 kHz). Cette contribution se traduit par le demi-cercle observé à moyenne fréquence et a été attribuée à la réponse de l'interface LLZO/polymère.

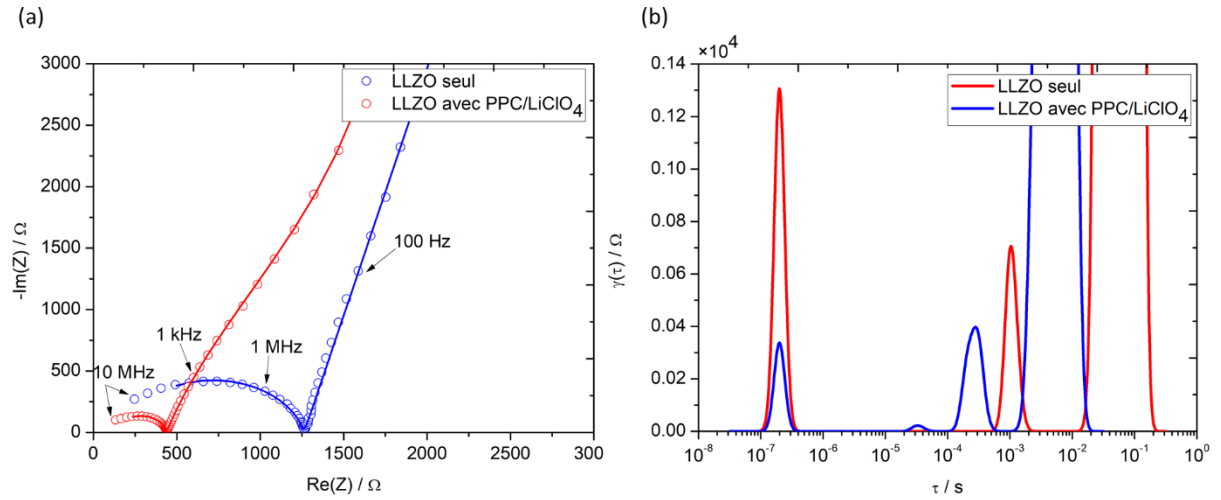


Figure IV.29. (a) Spectres d'impédance à 25°C des pastilles de LLZO frittées avec ou sans PPC/LiClO₄ à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF et (b) distribution des temps de relaxation correspondante. Une perturbation de 10 mV a été appliquée.

La conductivité à différentes températures a été mesurée et les résultats sont présentés Figure IV.30. La conductivité mesurée pendant le chauffage est légèrement différente de celle mesurée pendant le refroidissement. Cela peut être expliqué par la nécessité d'une stabilisation du système après assemblage ou d'une perte de solvant bien que l'évaporation du DMF à 40°C soit limitée. On peut mesurer une énergie d'activation de seulement 0,12 eV. Les valeurs de la capacité correspondant au demi-cercle à haute fréquence et de la permittivité relative sont 4×10^{-11} F et 82, respectivement. Ce demi-cercle correspond bien au « bulk » comme vu précédemment et on peut donc attribuer cette énergie d'activation à la mobilité ionique dans le « bulk ». Une telle énergie d'activation n'a jamais été rapportée pour du LLZO. Il est difficile de comparer ces résultats avec la littérature car la plupart des électrolytes hybrides polymère/LLZO contiennent beaucoup plus de polymère que dans notre cas (ici environ 3% de polymère).

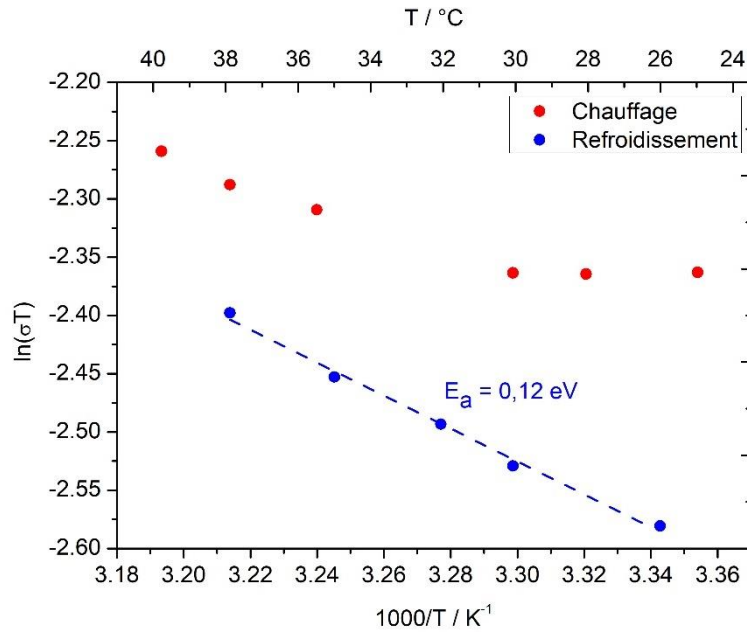


Figure IV.30. Graphe d'Arrhénus de la pastille de LLZO frittée à froid à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF et une solution de PPC/LiClO₄. Des électrodes d'aluminium ont été utilisées comme électrodes bloquantes. Une perturbation de 10 mV a été appliquée. Seule la composante à haute fréquence a été modélisée pour en tirer une conductivité.

Pour confirmer ces résultats, une pastille de LLZO a été densifiée en utilisant un mélange (80 : 20 en masse) des polymères PEGM (poly ethyleneglycol methyl ethermethacrylate)/PEGDM (poly ethyleneglycol dimethacrylate) contenant 20,7% en masse de Lithium 3-[(trifluoromethane)sulfonamidossulfonyl]propyl methacrylate (MTFSILi). Les conditions sont les mêmes que précédemment : 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa. Ce type de polymère conducteur dans lequel l'anion MTFSI⁻ est greffé à la chaîne polymère a permis d'obtenir des conductivités ioniques de l'ordre de 10⁻⁷ S.cm⁻¹ à température ambiante[29]. Des quantités de 2,6% en masse de polymère et de 15% en masse de DMF (lorsqu'il n'y a pas de DMF la résistance des pastilles vaut plusieurs millions d'ohms) ont été utilisées pour comparaison avec les pastilles contenant du PPC. Comme le montre la Figure IV.31, le profil du spectre d'impédance est similaire à celui de la pastille LLZO/PPC/LiClO₄. En effet, on distingue un premier demi-cercle à haute fréquence et un deuxième demi-cercle à plus basse fréquence. Les capacités associées au premier et au deuxième demi-cercle valent respectivement

3×10^{-11} F et 1×10^{-6} F. Comme précédemment, on peut attribuer le premier demi-cercle à la contribution du LLZO et on peut faire l'hypothèse que le deuxième corresponde soit à l'interface LLZO/polymère soit à la contribution du polymère. La modélisation des données acquises à différentes températures a permis de déterminer une énergie d'activation de 0,16 eV pour la contribution 1 et de 0,54 eV pour la contribution 2. On retrouve pour la contribution 1 environ la même énergie d'activation que celle présentée dans la figure précédente et on peut l'attribuer au LLZO. La valeur de l'énergie d'activation de la contribution 2 est similaire à celle d'une membrane du polymère PEGM/PEGDM/MTFSiLi (0,50 eV). Ainsi on peut attribuer ce deuxième demi-cercle à moyenne fréquence à la contribution du polymère et non à l'interface LLZO/polymère. Ainsi on peut calculer une conductivité ionique de $7,8 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ et de $8,9 \times 10^{-7}$ S.cm⁻¹ à 25°C pour le LLZO et pour le polymère, respectivement. La conductivité ionique totale vaut donc $8,7 \times 10^{-6}$ S.cm⁻¹ soit environ un ordre de grandeur plus faible que la pastille contenant du PPC/LiClO₄.

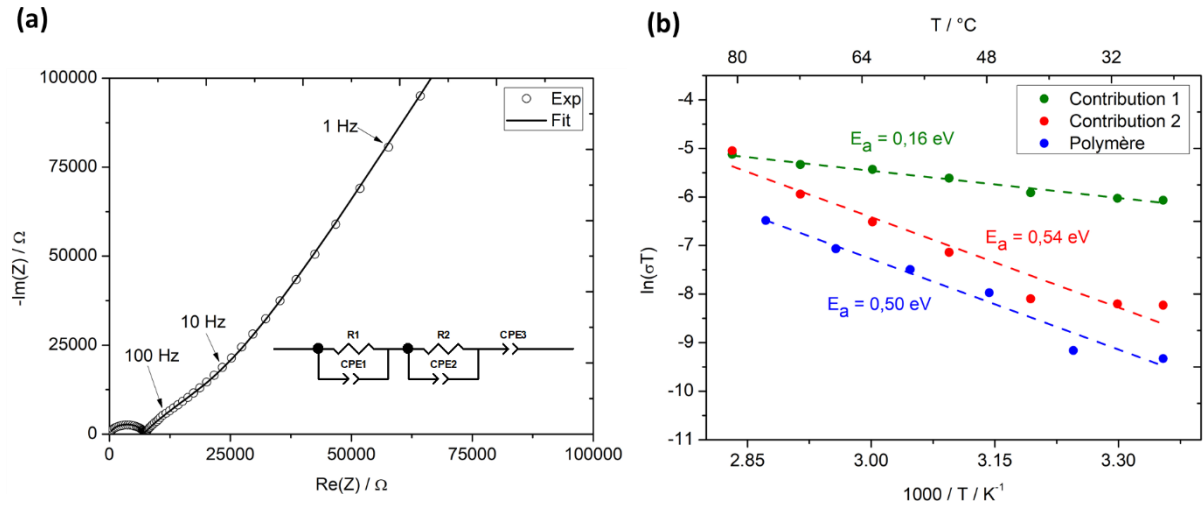


Figure IV.31. Conductivité ionique de la pastille LLZO+PEGM/PEGDM/MTFSiLi. (a) Spectres d'impédance à 25°C de la pastille de LLZO contenant le polymère PEGM/PEGDM/MTFSiLi frittée à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF. (b) Graphe d'Arrhénius correspondant. Les deux contribution (1 et 2) ont pu être modélisées et les conductivités ioniques ont été calculées à partir des valeurs de R1 et de R2. Les points en bleu correspondent à la conductivité d'une membrane de PEGM/PEGDM/MTFSiLi d'une

épaisseur de 100 μm mesurée dans les mêmes conditions. Des électrodes d'aluminium ont été utilisées comme électrodes bloquantes. Une perturbation de 10 mV a été appliquée.

Concernant les pastilles LLZO/PPC/LiClO₄, les spectres infrarouges des différents composés sont donnés Figure IV.32. Sur le spectre de la poudre de LLZO initiale, on retrouve la signature des carbonates de lithium à 1438 cm^{-1} . Il est très difficile de s'affranchir des carbonates de lithium en surface du LLZO et seul un traitement thermique à 400-700°C puis un stockage sous atmosphère inerte permet d'enlever les carbonates de surface[30,31]. Ces carbonates peuvent aider à densifier le LLZO par frittage à froid du fait de leur solubilité ; ils participent dans le mécanisme de dissolution/ précipitation. On peut faire l'hypothèse que la présence de Li₂CO₃ à la surface du LLZO facilite les mécanismes de dissolution/reprécipitation étant donné la solubilisation de Li₂CO₃ dans le DMF[32]. Les pics correspondant aux vibrations en élongation des liaisons C=O et C-O du PPC à 1737 cm^{-1} et 1223 cm^{-1} respectivement sont décalés vers des nombres d'onde plus élevés dans le cas du spectre du gel. Ces liaisons sont donc plus courtes dans le gel que dans le polymère ce qui indique une polarité plus importante. On peut faire l'hypothèse qu'une plus forte polarité des liaisons C=O et C-O entraîne une meilleure mobilité ionique. La signature du DMF à 1659 cm^{-1} a été retrouvée dans le spectre du LLZO fritté à froid avec seulement le DMF et avec le gel bien que dans le spectre de ce dernier l'intensité du pic soit beaucoup plus faible. Le pic à 659 cm^{-1} dans le spectre du DMF correspondant à la vibration du groupe C=O-N et il est divisé en deux pics dans le spectre du PPC/LiClO₄/DMF indiquant une interaction entre les ions, Li⁺ et l'oxygène du groupe, C=O-N[33].

Par analyse thermogravimétrique, la quantité résiduelle de DMF a été évaluée à 3,8% (Figure IV.33). La perte de masse à partir de 330°C est associée à la décomposition du PPC. 8,7% en masse de PPC avait été ajouté au LLZO et une perte de masse de 8,3% a été obtenue par ATG ce qui est en bon accord avec la quantité de PPC théorique. La perte de masse à partir de 600°C peut correspondre à la décarbonatation du LLZO.

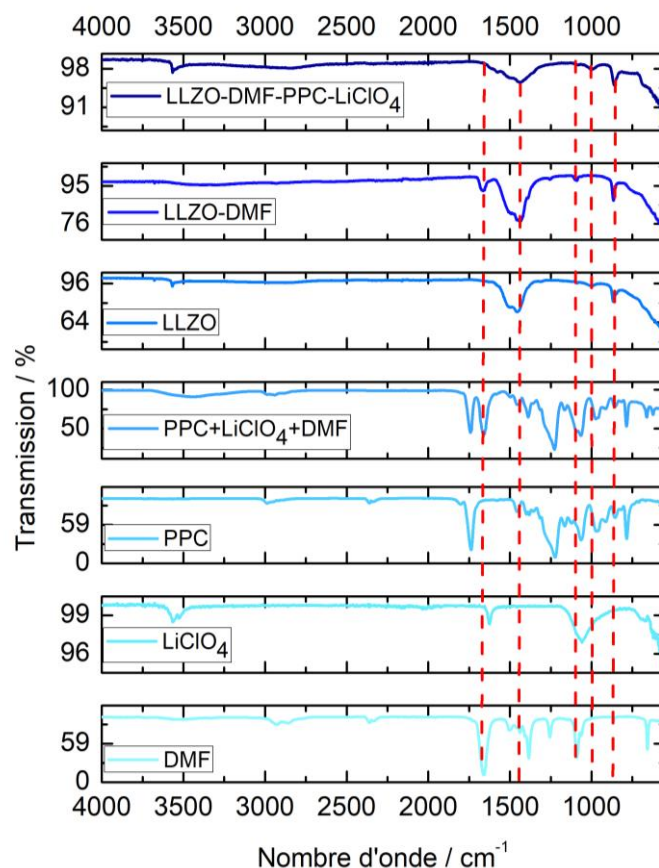


Figure IV.32. De bas en haut : spectres infrarouge du DMF, du LiClO_4 , du PPC, du PPC/ LiClO_4 , du LLZO, du LLZO fritté sans PPC/ LiClO_4 et avec du DMF, du LLZO fritté avec du PPC/ LiClO_4 et avec du DMF.

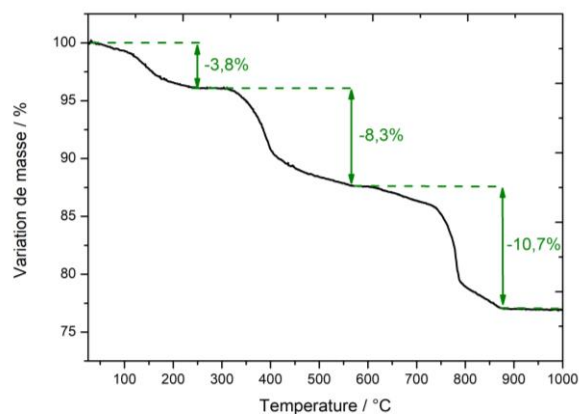


Figure IV.33. Analyse thermogravimétrique du LLZO fritté avec le PPC/ LiClO_4 /DMF à 120°C sous 400 MPa pendant 1,5h (10°C/min, sous air).

Les performances électrochimiques des différents systèmes ont ensuite été évaluées (Figure IV.34). Le pic en fin de réduction à 0 V a été attribué au dépôt de lithium sur l'électrode de travail et le pic large d'oxydation a été attribué à l'oxydation du lithium de l'électrode. Le pic fin en réduction caractérise le fait que la contre électrode de lithium est une source « infinie » de lithium alors que le pic large en oxydation est caractéristique d'une source limitée de lithium. Aucun autre pic n'est observé indiquant que tous les électrolytes présentés sont stables entre - 0,5 V et 5 V versus Li^+/Li à cette vitesse de scan. De plus, aucun changement de couleur du lithium ou de l'électrolyte une fois les cellules démontées n'ont été constaté.

Une cellule symétrique $\text{Li}/\text{LLZO-PPC-LiClO}_4\text{-DMF}/\text{Li}$ a ensuite été assemblée en déposant 3 μL d'électrolyte liquide LP30 (1M LiPF_6 dans EC/DMC) sur chaque électrode de lithium afin d'avoir une bonne résistance interfaciale (Figure IV.35). La cellule a été cyclée à $75 \mu\text{A.cm}^{-2}$ pendant 200h sans qu'aucun court-circuit n'ai été observé. Dans le chapitre précédent, dans le cas d'un frittage conventionnel, une densité de courant critique de $50 \mu\text{A.cm}^{-2}$ a été obtenue. Ces résultats permettent d'envisager l'électrode de lithium métallique dans une batterie assemblée par le procédé de frittage à froid.

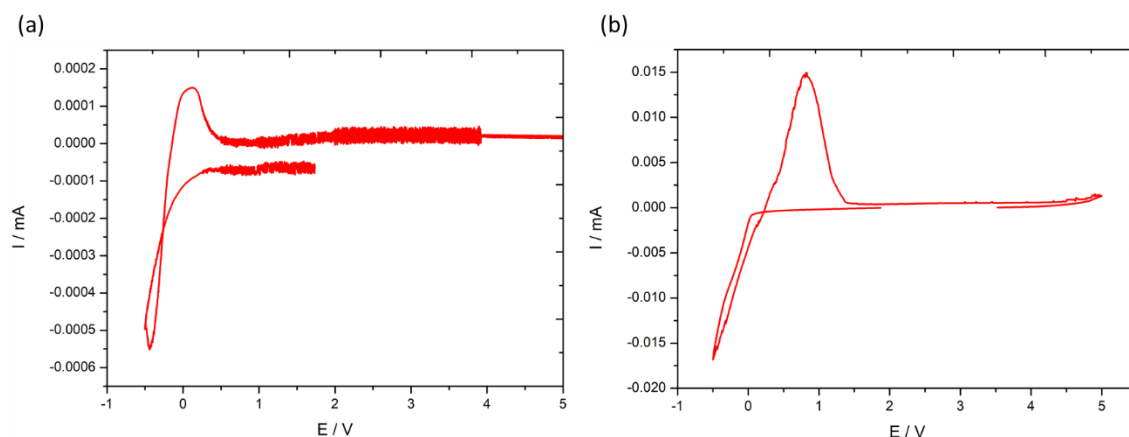


Figure IV.34. Voltammétrie cyclique pour (a) une pastille de LLZO frittée sans PPC/ LiClO_4 et (b) une pastille de LLZO frittée avec du PPC/ LiClO_4 à 10 mV.s^{-1} et à 25°C . L'électrode de travail est une électrode bloquante d'aluminium et une électrode de lithium joue le rôle de contre électrode et d'électrode de référence.

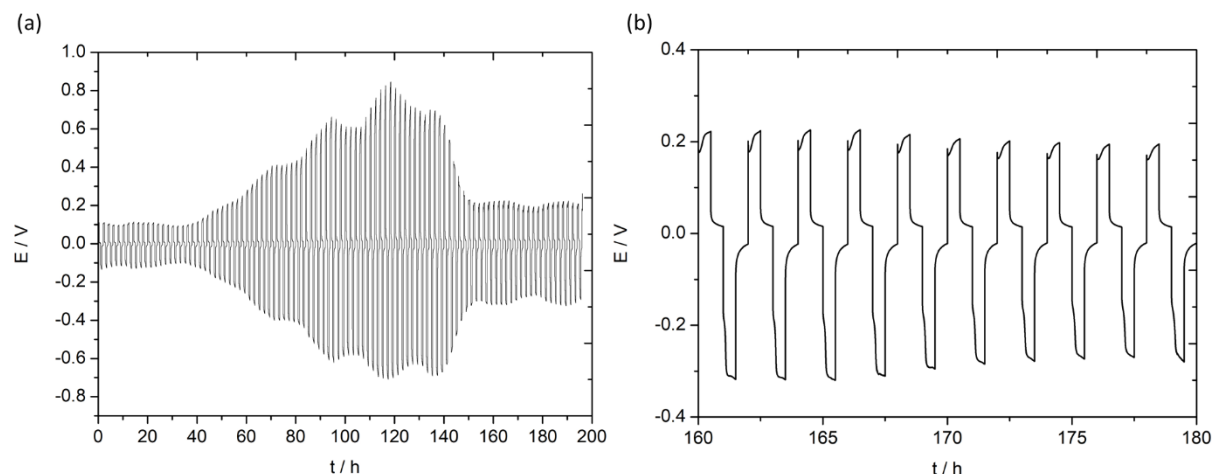


Figure IV.35. Profil de cyclage de la cellule symétrique Li/LP30/LLZO-PPC-LiClO₄-DMF/LP30/Li à un courant de 75 µA.cm⁻² pendant (a) 200h et (b) agrandissement entre 160h et 180h. Une pression de 0,09 MPa a été exercée sur la cellule.

4. Conclusion

Le LLZO peut donc être densifié à une température aussi faible que 120°C sous 400 MPa de pression par le procédé de frittage à froid avec du DMF comme phase liquide. Une conductivité ionique de $7,6 \times 10^{-5}$ S.cm⁻¹ a été obtenue et est similaire à la conductivité d'une pastille de LLZO densifiée à haute température par un procédé de frittage classique. En ajoutant une solution de PPC/LiClO₄/DMF au LLZO, une conductivité ionique de $2,2 \times 10^{-4}$ S.cm⁻¹ a été obtenue à l'issue du frittage. Une température de 120°C permet d'envisager le co-frittage de l'électrolyte solide avec un matériau actif. L'étude des données d'impédance a permis de mettre en évidence le transport des ions lithium entre le LLZO et l'électrolyte organique. Ainsi bien que le procédé de frittage à froid du LLZO ne permette pas d'obtenir des densités relatives supérieures à 90%, la présence d'une faible quantité de polymère permet d'assurer une bonne cohésion de la matière et une bonne conduction ionique. De plus nous avons montré que le remplacement du PPC/LiClO₄ par le polymère PEGM/PEGDM/MTFSiLi permet d'obtenir une conductivité correcte bien qu'inférieure à celle obtenue avec le PPC/LiClO₄. Cela signifie que dans la perspective de fabrication d'une

couche fine d'électrolyte solide à base de LLZO, d'autres polymères que le PPC plus adaptés à l'enduction peuvent être utilisés.

III. Fabrication d'une batterie tout solide LFP/LLZO/LTO par le procédé de frittage à froid

Afin de mettre en place le procédé de frittage à froid pour la densification d'une batterie tout solide, nous avons fait le choix d'utiliser des matériaux actifs dont il a été montré que leur densification est possible par ce procédé de frittage : c'est le cas du LiFePO_4 (LFP) et du $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)[5,34]. Dans ces études un électrolyte liquide organique a été utilisé pour tester les performances du matériau. Dans notre cas, le gel $\text{PPC}/\text{LiClO}_4/\text{DMF}$ et le LLZO joueront le rôle d'électrolyte dans les électrodes et de séparateur/électrolyte respectivement. Bien que le but final de la technologie tout solide soit d'utiliser une électrode négative de lithium métallique, utiliser une électrode négative de LTO permet de s'affranchir dans un premier temps des problèmes d'interfaces liées au lithium pour mettre en place et tester le procédé de frittage à froid. L'utilisation d'un polymère dans les électrodes peut également permettre d'accommoder les variations volumiques liées à l'extraction/insertion du lithium dans le matériau positif (il n'y pas de variation volumique dans le LTO) pour éviter les perte de contact entre les particules[35]. Très peu d'exemples de batterie tout solide avec un électrolyte LLZO sont reportés dans la littérature. On peut ici citer les travaux de Finsterbusch et co-auteurs qui ont fabriqué une batterie tout solide LFP/LLZO/Li par un procédé de frittage conventionnel. 81% de la capacité théorique a été obtenue au premier cycle à 100 °C[36]. Les réactions entre le LLZO et le LFP lors du frittage et la perte de contact lors des cycles de charge/décharge peuvent expliquer ces performances limitées. L'avantage du procédé de frittage à froid est qu'il est possible d'envisager un procédé d'assemblage de batterie continu classique (roll-to-roll). Le séparateur/électrolyte serait le LLZO et un gel pourrait être mélangé aux matériaux positifs et utilisé pour fabriquer les électrodes. Bien que l'équipe de Randall ait montré que le procédé de frittage à froid permet de densifier une batterie tout solide, il demeure des incertitudes sur le procédé (quantité et rôle du DMF, quantité de solvant lors de la fabrication des électrodes, adhésion au collecteur, quantité de matière active, etc).

1. Méthode

Pour réaliser les électrodes de LFP et de LTO, la matière active a été mélangée grâce à un mélangeur à rouleaux avec des nano fibres de carbone (CNF) en proportions 94 : 6 dans une bouteille en Nalgene avec des billes de zircone de 3 mm à une vitesse de 80 rpm pendant une nuit. 5 g d'une solution de PPC/LiClO₄/NMP (3,2 : 1,7 : 95,1) a ensuite été ajoutée à la poudre. Un rapport massique poudre/solvant ou extrait sec de 48% a été utilisé. Cette quantité a été optimisée au cours de nombreux essais car la quantité de solvant ne doit pas être trop faible pour une bonne homogénéisation des particules et ne doit pas être trop élevée pour une bonne adhésion de la matière au collecteur d'aluminium. L'ensemble a été mélangé à 80 rpm durant une nuit. L'encre a ensuite été enduite sur un collecteur de courant d'aluminium puis séchée à 110 °C pendant 1h. Différentes épaisseurs d'électrodes ont été testées par la suite et le grammage des électrodes vaut environ 2 mg.cm⁻². Des électrodes de 13 mm de diamètre ont été découpées et séchées sous vide à 110 °C pendant une nuit.

En boîte à gant, le LLZO (96% en masse) a été mélangé dans un mortier avec une solution de polypropylène carbonate (PPC) et de LiClO₄ dans l'acétonitrile (ACN) (8,7% PPC, 4,3% LiClO₄ et 87% ACN). 13% en masse de N,N-diméthylformamide (DMF) a également été ajoutée. L'électrode négative de LTO a été placée dans le dispositif de frittage à froid puis l'électrolyte LLZO/gel a été introduit sur l'électrode de LTO. Enfin, l'électrode de LFP a été placée face contre l'électrolyte puis, le grand plongeur a été inséré. L'ensemble a été densifié à 120°C sous 400 MPa pendant 1,5h. A l'issue du frittage, le plongeur inférieur a délicatement été retiré et l'empilement a été placé dans une swagelock puis introduit en boîte à gant pour être assemblé.

Les cellules ont été testées en cyclage galvanostatique en mode CC-CV entre 1V et 3V ou 1V et 2,7V selon les cellules (la forte polarisation de certaines cellules a nécessité d'utiliser une tension de coupure de 3V) à un courant correspondant à C/50 soit environ 25 μ A.cm⁻². Les batteries ont été chargées/déchargées jusqu'au potentiel de coupure puis la tension a été maintenue durant 1h ou jusqu'à l'obtention d'un courant résiduel correspondant à un courant de C/100. Ce type de test est bien adapté au batterie Li-ion avec un électrolyte liquide et nous avons par défaut utilisé un test électrique de type CC-CV bien qu'une optimisation du

protocole de test électrique de ce type de batterie tout solide doit être mené mais n'est pas l'objet de ce travail. Les batteries ont toute été testées à 25°C et sous une pression de 0,4 MPa.

2. Résultats et discussion

Le co-frittage à des températures supérieures à 500°C d'un électrolyte solide et d'un matériau positif conduit habituellement à la formation de phases secondaires et dégrade la structure des matériaux[37]. La structure du LLZO, du LFP et du LTO après un frittage froid a été analysée par diffraction des rayons X. Les collecteurs de courant ont été enlevés et chaque face de la pastille de LLZO (côté positif et côté négatif) a été analysée. Comme le montre la Figure IV.36, aucune phase secondaire n'a été observée à l'issue du frittage. Ainsi une température de densification de 120°C et une pression de 400 MPa ne permet pas l'interdiffusion des cations entre les matériaux et les processus de dissolution/précipitation mis en jeu dans le procédé de frittage à froid n'ont pas conduit à la formation de phase secondaire.

La coupe de la cellule a ensuite été observée et les images de microscopie électronique à balayage sont données sur la Figure IV.37. La porosité dans la cellule indique que les électrodes et l'électrolyte n'ont pas été complètement densifiés. Une densité d'environ 75% a été obtenue pour le frittage à froid du LLZO (calculée avec les paramètres géométriques de la pastille). Cependant, la présence du gel PPC/LiClO₄/DMF entre les particules devrait permettre une bonne conduction des ions. Un bon contact entre la matière active des électrodes et le LLZO a été observé laissant supposer un bon transport des ions lithium des électrodes au séparateur.

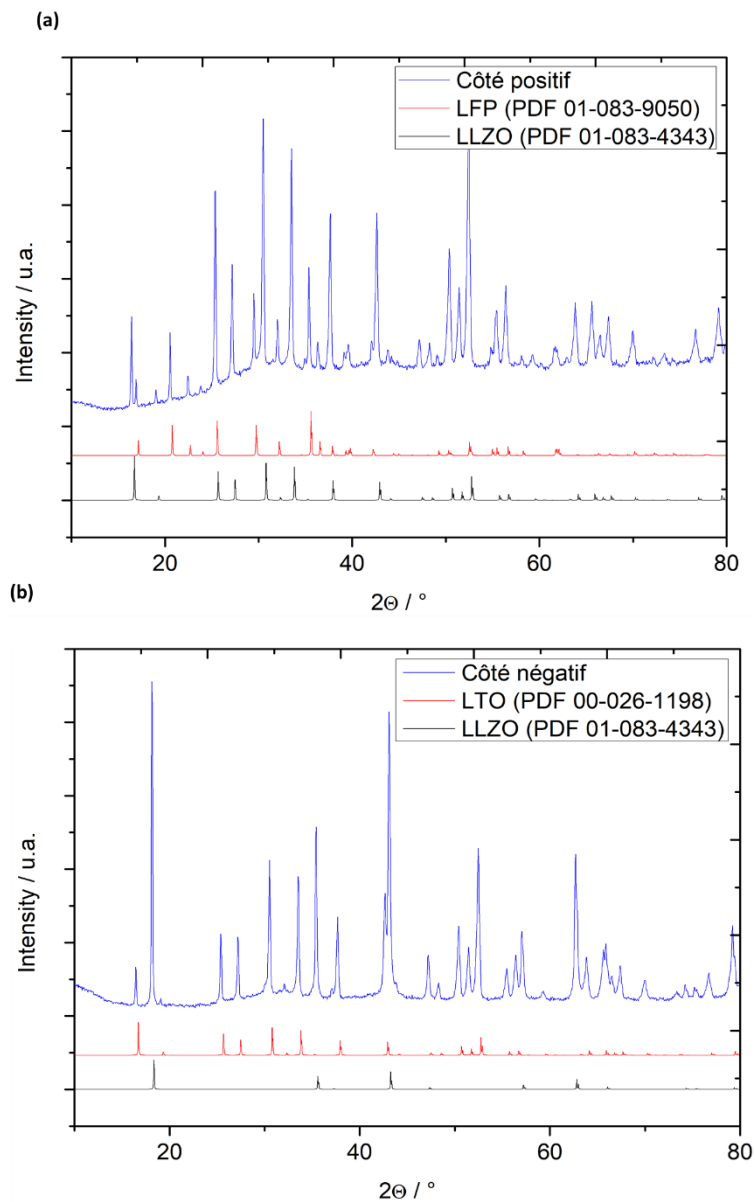


Figure IV.36. Diagramme de diffraction des rayons X du (a) côté de l'électrode positive et (b) côté de l'électrode négative. La simulation des diffractogrammes de chaque matériau (LLZO, LTO, LFP) est donnée comme référence. Les collecteurs de courant ont été enlevés et chaque face de la pastille de LLZO (côté positif et côté négatif) a été analysée. La déformation de ligne de base est due à la fluorescence X du fer.

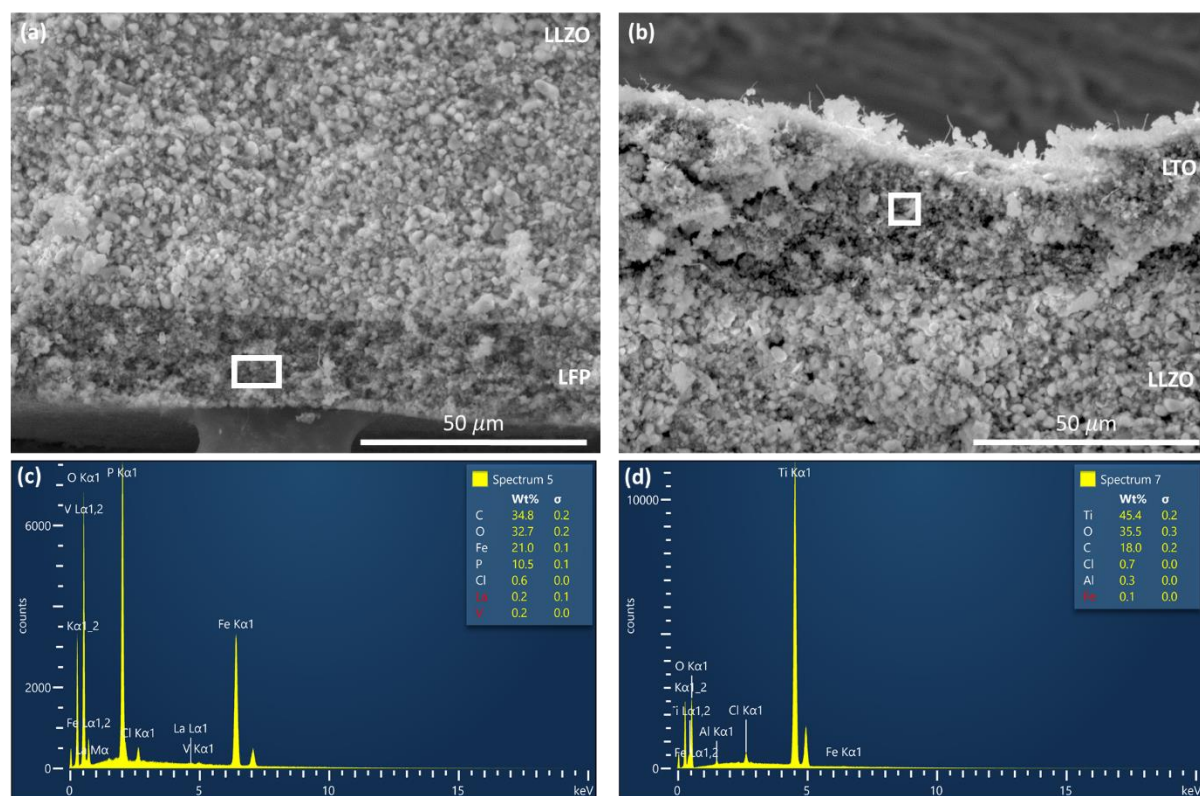


Figure IV.37. Image de microscopie électronique à balayage d'une batterie tout solide LFP/LLZO/LTO. (a) côté positif LFP/LLZO et (b) côté négatif LLZO/LTO. Analyse EDS de l'électrode de (c) LFP et (d) LTO.

La Figure IV.38 présente les résultats électrochimiques obtenus pour une cellule LFP/LLZO/LTO dont les électrodes ont une épaisseur d'environ 55 μm. Le plateau caractéristique d'une cellule LFP/LTO a été observé à environ 1,9 V ainsi qu'une capacité irréversible importante (60 mAh.g⁻¹) de 65% de la capacité théorique du LFP (154 mAh.g⁻¹) a été obtenue à la première charge. Cette irréversibilité associée à la faible capacité du LFP indique que toute la matière active n'est pas accessible ou que des réactions secondaires importantes ont lieu. Plusieurs hypothèses peuvent être faites sur la faible capacité de l'électrode. La première est une mauvaise répartition du carbone assurant la conduction électronique dans l'électrode ; cependant la conductivité électrique des électrodes a été testée par une mesure à 2 points. Une conductivité électrique de 1 mS.cm⁻¹ a été obtenue pour les électrodes. Cette valeur est à comparer à celle obtenue avec des électrodes fabriquées lors d'un

premier essai pour lesquelles l'encre avait été mélangée au mortier. Une conductivité électrique de $5 \times 10^{-3} \text{ mS.cm}^{-1}$ avait alors été obtenue. Ainsi le carbone a bien été reparté de manière homogène lors de la préparation de l'encre par mélange à billes et on peut supposer que les électrons ont accès à toute l'électrode. La deuxième est une mauvaise conduction ionique dans l'électrode. Plus les électrodes sont épaisses et plus ces deux paramètres impacteront les performances de la cellule, car il sera difficile pour les ions lithium et les électrons de la traverser. Ainsi nous pouvons faire l'hypothèse que la microstructure (épaisseur, conductivité électronique et ionique) des électrodes préparées n'est pas optimisée pour avoir de bonnes performances.

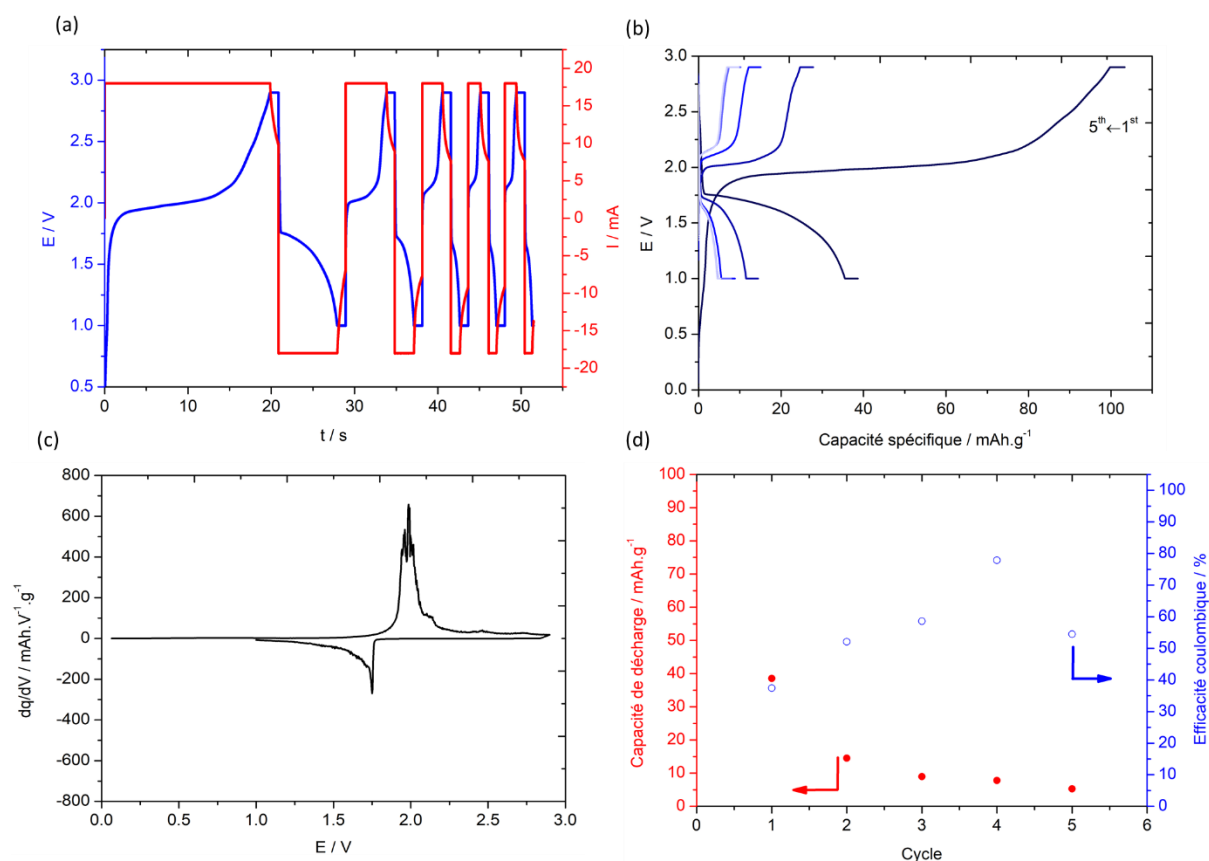


Figure IV.38. (a) Profils du potentiel et du courant au cours du temps, (b) profil des 5 premières charges/décharges, (c) capacité incrémentale du premier cycle en fonction du potentiel et (d) capacité de décharge (rouge) et efficacité coulombique (bleu) d'une cellule LFP/LLZO/LTO dont l'épaisseur des électrodes vaut environ 55 μm .

Des électrodes plus fines ($30\text{ }\mu\text{m}$) de LFP et de LTO avec les rapports matière active/carbone identiques ont ensuite été préparées et testées. La Figure IV.39 regroupe les résultats obtenus pour la batterie assemblée avec ces électrodes. Des plateaux à $0,8\text{ V}$, à $1,5\text{ V}$ et à $2,45\text{ V}$ lors de la première charge ont été observés et ne correspondent pas à la réponse des matériaux. Des plateaux mieux définis qui se traduisent par des pics plus fin sur le graphe de la capacité incrémentale ont été observés pour cette nouvelle batterie intégrant des électrodes plus fines. Cependant, les performances en termes d'efficacité coulombique restent les mêmes. Dans ce cadre-là, l'épaisseur des électrodes ne semble pas jouer un rôle important sur les performances de la cellule.

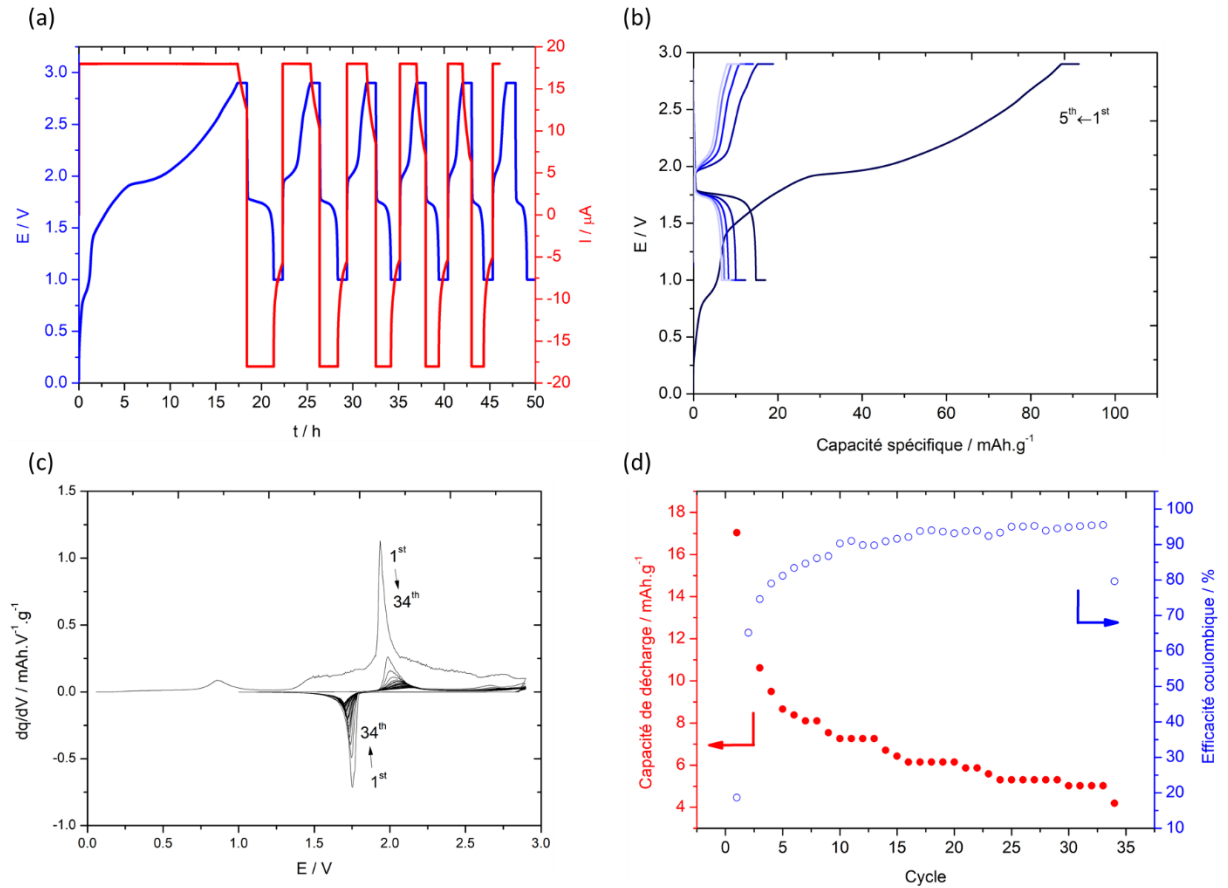


Figure IV.39. (a) Profils du potentiel et du courant au cours du temps, (b) profil des 5 premières charges/décharges, (c) capacité incrémentale du premier cycle en fonction du potentiel et (d) capacité de décharge (rouge) et efficacité coulombique (bleu) d'une cellule avec des électrodes plus fines (environ $30\text{ }\mu\text{m}$).

Le DMF servant de plastifiant lorsqu'il est ajouté à la solution de PPC/LiClO₄ dans l'ACN, une pâte est obtenue lorsque le LLZO est mélangé au mortier avec la solution et avec le DMF. On peut alors imaginer que la quantité de DMF joue un rôle important dans l'obtention d'un empilement compact. Notons ici qu'il est difficile de mesurer la densité totale de l'empilement à cause de la fragilité de l'ensemble. Dans les essais précédents, le DMF avait été ajouté au LLZO et on pouvait faire l'hypothèse qu'il pénétrait les électrodes par infiltration lors de la compaction. Si cette hypothèse est fausse, alors toute la matière de l'électrode n'est pas forcément accessible et la capacité maximale ne peut pas être obtenue. Pour la batterie dont les résultats sont présentés Figure IV.40, 1% en masse de DMF a été rajouté dans chaque électrode (soit une quantité totale de DMF de 15% en masse). Bien que les plateaux à 2V et à 1,75V correspondant aux matériaux soient mieux définis, on retrouve les pics à 0,8 V, à 1,5 V et à 2,45 V lors de la première charge et l'intensité du pic à 2,45 V a augmenté laissant supposer une dégradation du DMF puisque dans cet essai la quantité de DMF a été augmentée de 3 μ L. L'efficacité coulombique au cours des cycles est ainsi inférieure à la batterie précédente et cette batterie souffre d'une grande irréversibilité au premier cycle. On peut donc supposer que la présence de DMF « libre » dans les électrodes doit être évitée pour empêcher d'éventuelles réactions secondaires.

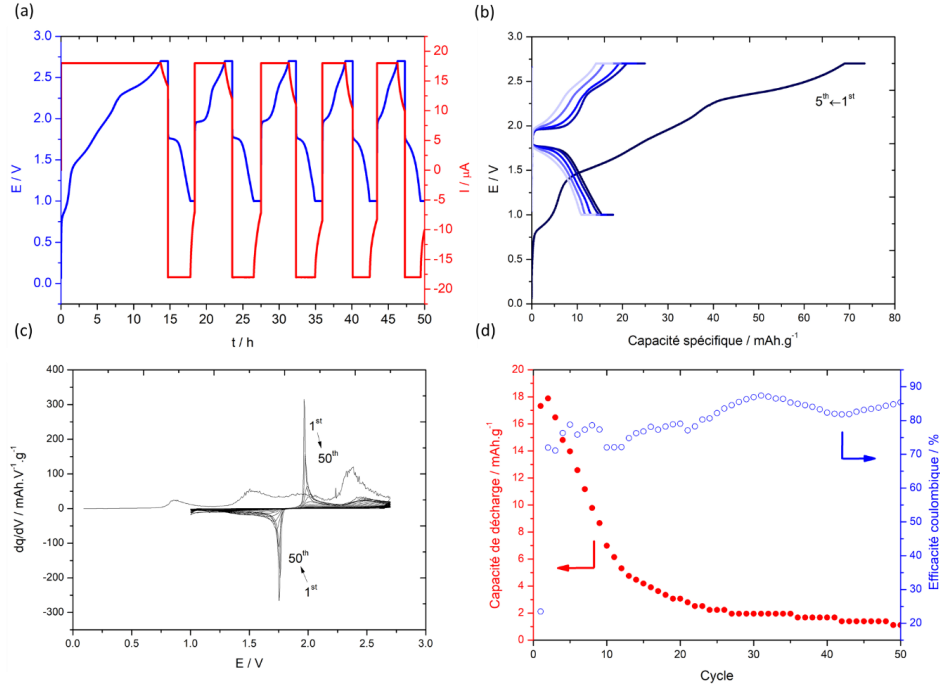


Figure IV.40. (a) Profils du potentiel et du courant au cours du temps, (b) profil des 5 premières charges/décharges, (c) capacité incrémentale du premier cycle en fonction du potentiel et (d) capacité de décharge (rouge) et efficacité coulombique (bleu) d'une cellule assemblée sous argon avec 3 μL de DMF (15% en masse au total) dans les électrodes lors de l'empilement dans le dispositif de frittage à froid.

Pour garder la même quantité de DMF tout en empêchant qu'il soit « libre » dans les électrodes et pour garder la même quantité de PPC/LiClO₄, une solution moins concentrée en PPC/LiClO₄ a été réalisée et un volume plus élevé a été mélangé au LLZO afin d'augmenter la part en ACN (30 g.L⁻¹ en PPC et 15 g.L⁻¹ en LiClO₄). Une même quantité de 13% en masse de DMF a ensuite été ajoutée. Cela permet d'obtenir une pâte très liquide dans un premier temps qui gélifie progressivement lorsque l'ACN s'évapore. On peut supposer qu'en partant d'une pâte très liquide une meilleure homogénéité est obtenue et que le DMF est « lié » au PPC/LiClO₄ dans le gel. Des cellules symétriques matériau actif/électrolyte/matériau actif ont été densifiées à 120°C sous 400 MPa pendant 1,5h afin d'analyser par impédance la contribution des électrodes sur l'impédance totale d'une batterie complète. La Figure IV.41 rassemble les spectres de Nyquist obtenus et les analyses DRT correspondantes. A une constante de temps

faible (10^{-7} s), la réponse de l'électrolyte est observée et elle a été modélisée par une résistance pour les cellules symétriques et par un élément R-CPE pour la batterie. Entre 10 MHz et 100 Hz, deux demi-cercles ont été observés sur les spectres d'impédance et les valeurs de résistances associées sont élevées. Le Tableau IV.2 regroupe les valeurs de résistance et de capacité obtenues par la modélisation pour les différents systèmes. Bien qu'il soit difficile d'attribuer clairement chaque demi-cercle à un phénomène, ils peuvent cependant être attribués aux électrodes puisque la réponse de l'électrolyte apparaît à très haute fréquence. Différents phénomènes peuvent être mis en jeu et se traduire par un demi-cercle : conductivité ionique du PPC/LiClO₄ et du matériau actif, conductivité électronique, transport à l'interface entre le matériau positif et le PPC/LiClO₄ ou encore transport à l'interface entre le matériau positif et le LLZO.

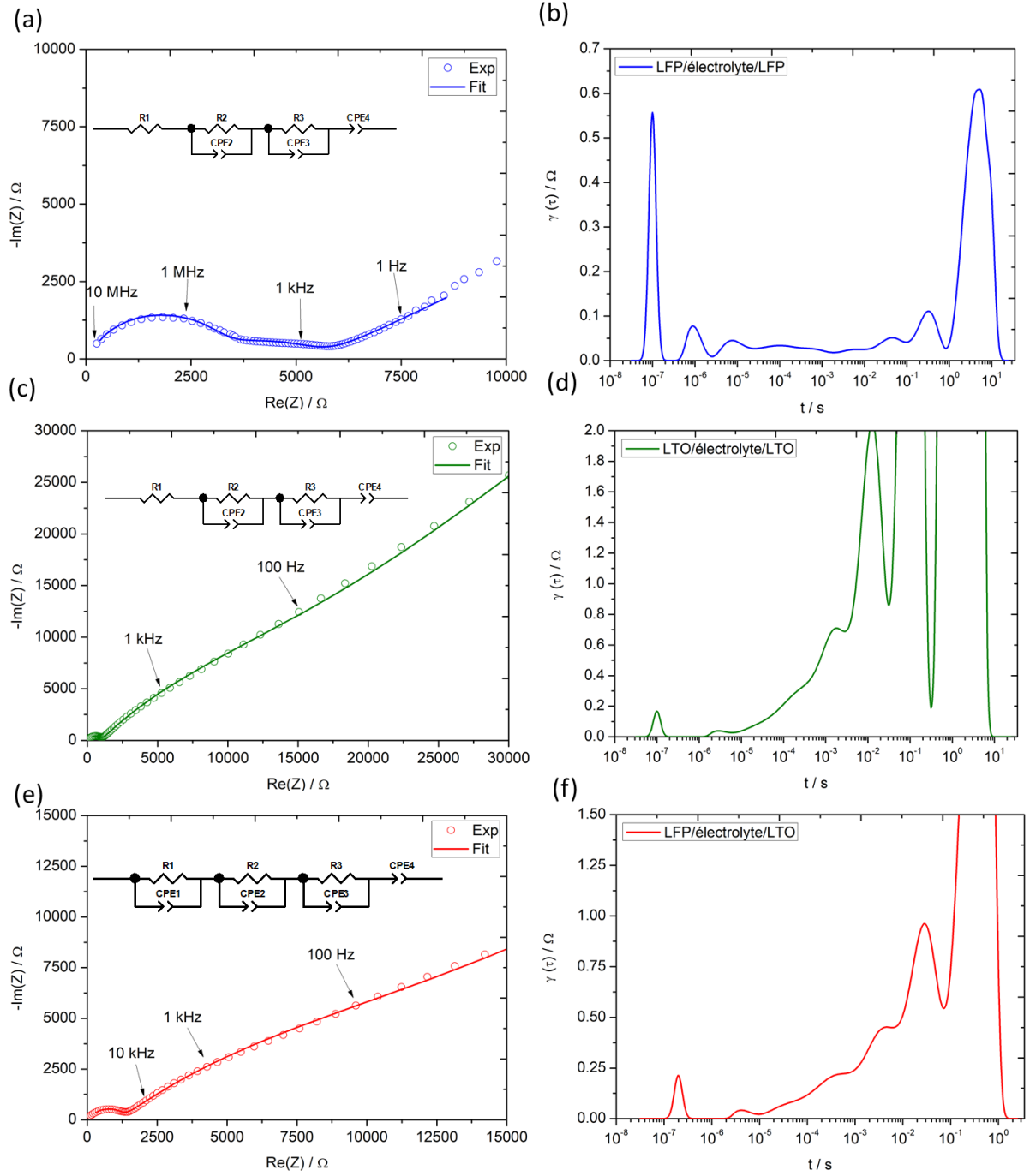


Figure IV.41. Spectres d'impédance à 25°C de la cellule symétrique (a) LFP/électrolyte/LFP, (b) LTO/électrolyte/LTO et (c) de la cellule complète LFP/électrolyte/LTO. Les cellules ont été densifiées à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa pour laquelle une solution moins concentrée en PPC et LiClO_4 a été ajoutée au LLZO. (b, d et f) Distribution des temps de relaxation correspondantes. Une perturbation de 10 mV a été appliquée.

Design	R1 / Ω	C1 / F	R2 / Ω	C2 / F	R3 / Ω	C3 / F	C4 / F
Electrolyte (LLZO+PPC+ LiClO ₄ +DMF)	152	2×10^{-10}	757	1×10^{-6}	NA	5×10^{-6}	NA
LFP/électrolyte/ LFP	90	NA	2838	4×10^{-9}	2759	4×10^{-11}	2×10^{-4}
LTO/électrolyte/ LTO	117	NA	852	7×10^{-11}	10857	3×10^{-11}	2×10^{-6}
LFP/électrolyte/ LTO	126	7×10^{-12}	1043	2×10^{-11}	9391	1×10^{-12}	9×10^{-6}

Tableau IV.2. Valeurs de résistance et de capacité des éléments des circuits équivalents présentés ci-avant.

La Figure IV.42 présente les résultats du cyclage obtenus pour la cellule LFP/électrolyte/LTO. Tout d'abord les plateaux à 0,8 V, à 1,5 V et à 2,45 V observés dans les essais précédents lors de la première charge ne sont pas observés ici. Cela corrobore l'hypothèse que la présence de DMF « libre » est néfaste au bon fonctionnement de la batterie. A partir de 2,25 V versus LTO, on peut observer sur le graphe de la capacité différentielle la présence d'une réaction électrochimique que l'on peut attribuer à la décomposition du DMF[38]. L'irréversibilité lors du premier cycle reste très importante mais la capacité de décharge demeure stable (mais faible) au cours des cycles suivants et une meilleure efficacité coulombique a été obtenue. En considérant les résultats obtenus à l'issue des analyses par spectroscopie d'impédance, la faible capacité à l'issue du premier cycle peut être attribuée à de mauvaises interfaces dans l'électrode. Si les chemins de conduction électronique et ionique sont difficiles, alors toute la matière active n'est pas accessible et seule une partie rentre en jeu dans les réactions électrochimiques de la batterie. Néanmoins, 51% de la capacité de décharge initiale a été obtenue au 40^{ème} cycle. Une dégradation du DMF peut expliquer la faible efficacité coulombique obtenue.

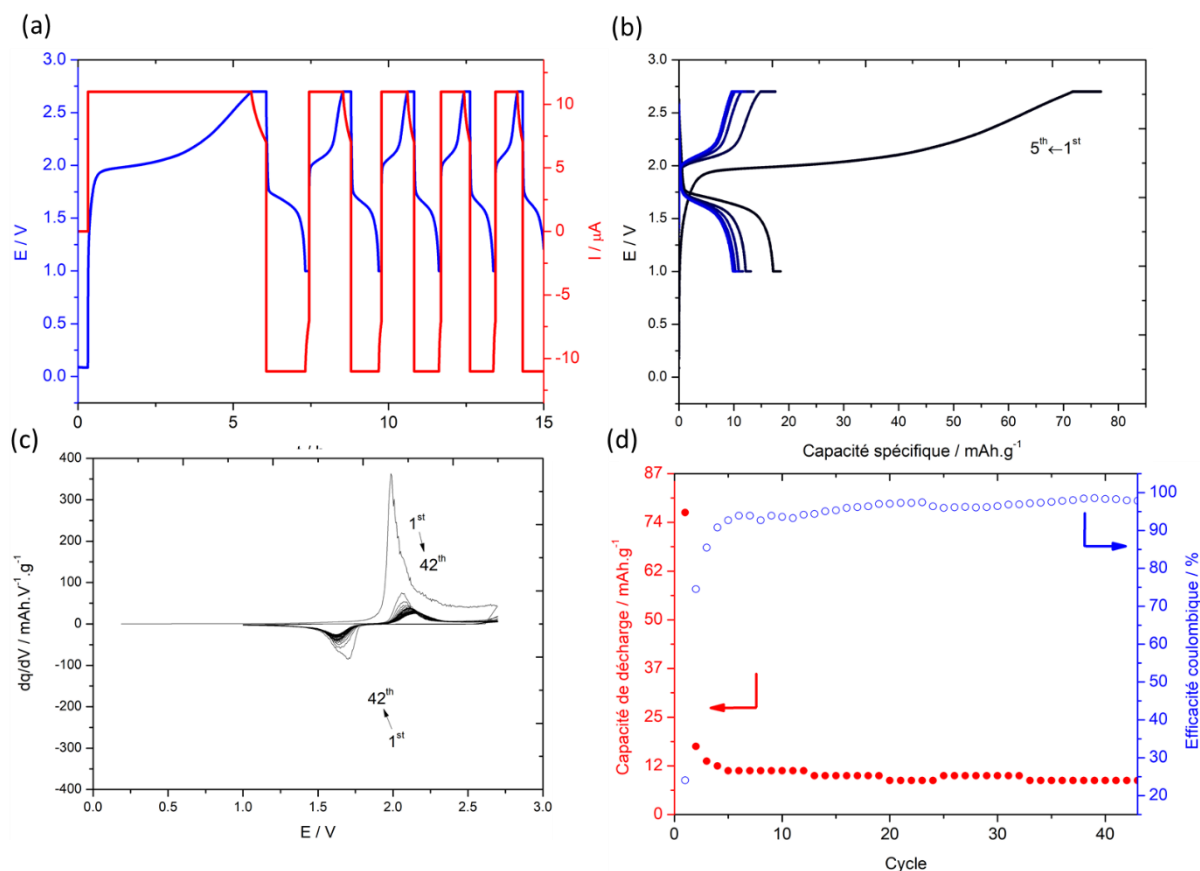


Figure IV.42. (a) Profils du potentiel et du courant au cours du temps, (b) profil des 5 premières charge/décharge, (c) capacité incrémentale du premier cycle en fonction du potentiel et (d) capacité de décharge (rouge) et efficacité coulombique (bleu) d'une cellule assemblée sous argon avec 227 μL d'une solution de PPC/LiClO₄ à 30 g.L⁻¹/15 g.L⁻¹ et 13% en masse de DMF.

La Figure IV.43 compare les spectres d'impédance obtenus avant et après cyclage d'une batterie LFP/électrolyte/LTO. L'impédance augmente d'un facteur 4 après le cyclage et les demi-cercles ont été précédemment attribués aux électrodes. En supposant que le DMF est consommé par une réaction électrochimique irréversible lors du premier cycle, alors il y a une perte de conduction ionique dans l'électrolyte gel et donc une perte de jonction ionique entre les particules solides qui entraîne une augmentation des impédances.

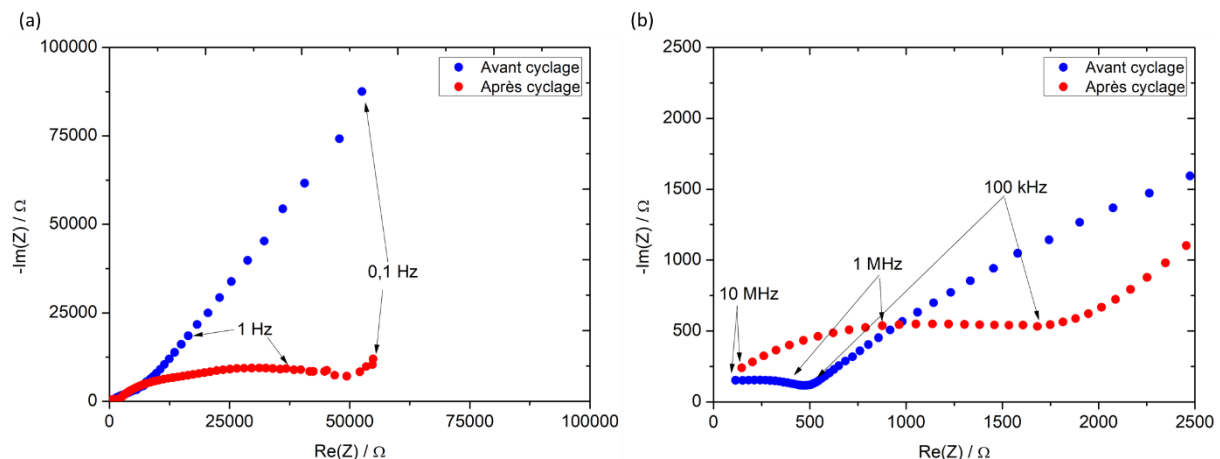


Figure IV.43. (a) Spectres d'impédance à 25°C de la batterie densifiée à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa pour laquelle une solution moins concentrée en PPC et LiClO_4 a été ajoutée au LLZO avant et après cyclage et (b) agrandissement de la partie haute fréquence. Une perturbation de 10 mV a été appliquée.

Pour vérifier l'hypothèse d'une éventuelle mauvaise conduction ionique dans les électrodes, des électrodes composites contenant 30% en masse de LLZO ont été réalisées. La Figure IV.44 présente le profil des 5 premiers cycles de la batterie assemblée avec les électrodes contenant 30% en masse de LLZO. Les performances de cette batterie sont mauvaises par comparaison avec la Figure IV.42 correspondant à une batterie LFP/électrolyte/LTO ne contenant pas de LLZO dans les électrodes. On peut faire l'hypothèse que la présence de LLZO dans les électrodes empêche une bonne percolation des particules réduisant ainsi drastiquement les performances.

La dernière piste à explorer est alors la conductivité électronique des électrodes qui peut être améliorée en utilisant un mélangeur à pale ou un mélangeur planétaire ce qui permet d'obtenir une bonne répartition du carbone et des matériaux actifs dans les électrodes (expériences non réalisées par manque de temps).

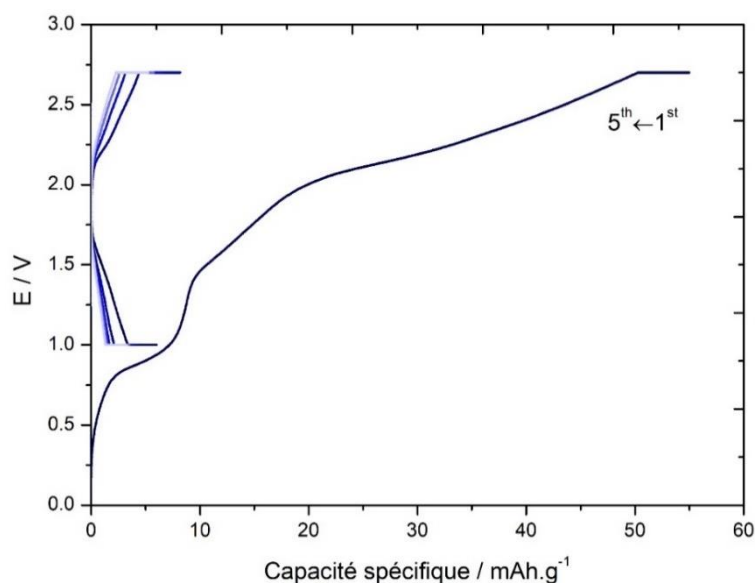


Figure IV.44. Profil des 5 premières charge/décharge d'une batterie LFP-LZO/électrolyte/LTO-LLZO.

3. Conclusion

Bien que les performances des batteries LFP/électrolyte/LTO densifiées par le procédé de frittage à froid soient à améliorer, nous avons réussi avec succès à implémenter ce nouveau procédé de frittage pour la fabrication de batterie tout solide. A la vue de ces résultats, plusieurs hypothèses quant aux performances limitées peuvent être faites notamment sur la conductivité électronique des électrodes. L'utilisation d'un mélangeur planétaire ou d'un mélangeur à pales dans l'élaboration de l'encre pourrait permettre également une meilleure homogénéité de l'électrode et l'augmentation du taux de carbone pourrait améliorer la conductivité électronique. Utiliser une plus grande quantité de PPC/LiClO₄ pourrait permettre de meilleurs chemins de diffusion dans l'électrode. Une analyse approfondie de la microstructure de l'électrode par microscopie est nécessaire pour obtenir des informations sur la présence éventuelle de pores. La mesure de la tortuosité des électrodes composites doit être réalisée afin de déterminer la porosité des électrodes[39,40].

L'utilisation d'une électrode négative de LTO n'est pas le meilleur choix pour obtenir une densité d'énergie élevée mais son utilisation a permis de mettre en place le procédé de frittage à froid en évitant les problèmes liés à l'électrode de lithium.

IV. Perspectives : fabrication d'une batterie tout solide LFP/LLZO/Li par le procédé de frittage à froid

Dans la partie III nous avons vu que le procédé de frittage à froid permet de densifier une batterie tout solide composée d'une électrode positive de LFP, d'un électrolyte solide LLZO/PPC/LiClO₄ et d'une électrode négative de LTO. Bien que l'utilisation d'une électrode négative de LTO permet de s'affranchir des problèmes liés à l'utilisation d'une électrode négative de lithium, la densité d'énergie de ce design n'est pas optimal. L'électrode de lithium métallique permet d'augmenter cette densité d'énergie. Cependant, son intégration dans le procédé de frittage à froid est complexe car sous l'application d'une pression de l'ordre du MPa, le lithium flue[41]. Nous avons vu dans le chapitre II que l'alliage entre le lithium et l'aluminium permet de diminuer la résistance à l'interface avec l'électrolyte solide et permet d'augmenter la densité de courant critique. Les équipes de Samsung ont publié en 2020 une étude sur l'utilisation de l'électrode positive (LiNi_{0,9}Mn_{0,05}Co_{0,05}O₂), d'une épaisseur de 120 µm avec une capacité surfacique de 6,8 mAh.cm⁻², comme source de lithium dans une batterie avec un électrolyte de type argyrodite. Ainsi initialement il n'y a pas de lithium métallique à l'électrode négative. Celle-ci est constituée d'un mélange de noir de carbone, de nanoparticules d'argent et d'un polymère (PVdF). Lors de la première charge, le lithium se dépose sur le collecteur négatif après avoir fait un alliage avec l'argent. Les performances de la batterie (design pouch) présentée dans cette étude sont spectaculaires (une densité d'énergie de 900 Wh.L⁻¹ et une efficacité coulombique de 99,8% après 1000 cycles) et de telles performances pour une batterie tout solide n'ont jamais été reportées[42]. Des travaux récents ont montré la possibilité d'envisager des batteries avec un électrolyte LLZO initialement sans lithium. La batterie composée d'une électrode positive composite (LiNi_xCo_yAl_zO₂/PEO/LiTFSI) d'une capacité surfacique de 3 mAh.cm⁻² et d'un collecteur de courant négatif de cuivre a montré une capacité de 0,8 mAh.cm⁻² sur les premiers cycles et une efficacité coulombique d'environ 100% sur 50 cycles[43].

On peut ainsi envisager de remplacer l'électrode négative de LTO par une électrode négative lithiée *in situ* lors de la première charge. Ce type de design permet d'éviter l'utilisation de lithium métallique dans le procédé et permet également de maximiser la densité d'énergie. Différents essais ont donc été menés : sur un collecteur d'acier ou de cuivre, avec ou sans

couche d'aluminium, ou encore avec une électrode négative composée de noir de carbone et de nanoparticules d'argent.

1. Méthode

Pour les essais avec une fine couche d'aluminium sur le collecteur d'acier 304, 10 nm d'aluminium ont été déposés au métalliseur. Pour préparer les électrodes composites Ag/C, une solution de PPC/LiClO₄ (rapport massique 1 :2) dans la NMP (rapport massique 4 : 96) a été préparée. Les nanoparticules d'argent (<100 nm) et le noir de carbone ont été mélangés (rapport massique 1 : 3) au mortier puis la solution de PPC/LiClO₄ a été ajoutée. La pâte a été mélangée pendant 30 min puis enduite sur un collecteur de courant d'acier 304 ou de cuivre. Les électrodes ont été séchées à 110°C à l'étuve puis découpées. L'épaisseur de ces électrodes vaut environ 20 µm. Les électrodes positives de LFP de 30 µm (voir partie II), les électrodes Ag/C et les collecteurs d'acier ont été séchés sous vide à 110°C pendant une nuit avant d'être introduit en boîte à gant. Les batteries ont été assemblées selon la procédure explicitée dans la partie II (120°C, 400 MPa et 1,5h). Les batteries ont toute été testées à 25°C et sous une pression de 0,4 MPa.

2. Résultats et discussion

Une cellule LFP/électrolyte/Acier et une cellule LFP/électrolyte/Al-Acier ont été assemblées et densifiées selon le protocole de frittage à froid et les résultats de la première charge (*i.e.* de la lithiation de l'électrode négative) sont présentés Figure IV.45. Nous constatons que le potentiel passe par un maximum à environ 10 µAh.cm⁻² pour la cellule avec le collecteur d'acier et à environ 22 µAh.cm⁻² avec le collecteur Al/Acier respectivement. Puis, il a été observé que le potentiel se stabilise et on peut ainsi mesurer la surtension nécessaire à la nucléation du lithium[44]. Des surtensions de 20 mV et de 113 mV ont été mesurées pour le collecteur d'acier et pour le collecteur Al/acier respectivement. Il est intéressant de noter que la surtension de la cellule avec le collecteur Al/acier est environ 6 fois plus élevée que celle avec le collecteur d'acier. Bien que Lee et co-auteurs avaient proposé qu'une couche d'un métal

faisant un alliage avec le lithium permettrait de diminuer la surtension à l'électrode, il semblerait ici que cette diminution de la surtension dépende du métal employé pour faire l'alliage avec le lithium[42]. Une surtension aussi faible que 20 mV a été reportée par Wang et co-auteurs bien qu'ils aient utilisé un collecteur de nickel et une pression de 4MPa[43]. Ces résultats préliminaires montrent que l'acier 304 est un candidat potentiel comme collecteur de courant dans des designs « sans anode » puisque qu'à une pression de 0,4 MPa et à 25°C ce collecteur permet d'obtenir une surtension aussi faible que 20 mV. Cependant, l'apparition de dendrites a été observée à partir de 32 h ($228 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$) pour la cellule avec le collecteur d'acier et à partir de 12h ($84 \mu\text{Ah.cm}^{-2}$) pour la cellule avec le collecteur Al/acier.

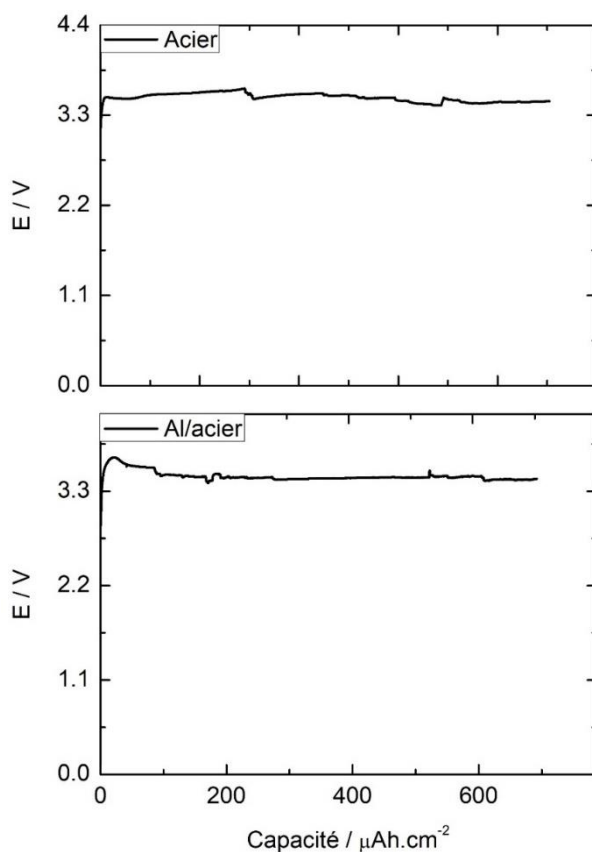


Figure IV.45. Profils de charge d'une batterie « sans lithium » avec (a) un collecteur d'acier 304 et (b) un collecteur d'acier 304 sur lequel 10 nm d'aluminium a été déposé. L'électrode positive est une électrode de LFP. Une densité de courant de $25 \mu\text{A.cm}^{-2}$ a été utilisée.

Nous avons vu précédemment que des résultats très intéressants ont été obtenus en utilisant une électrode négative composite nanoparticules d'argent/carbone[42]. Une batterie

respectant le même schéma que dans la partie II a été assemblée pour étudier la faisabilité de l'implémentation de cette électrode négative dans le procédé de frittage à froid pour la fabrication d'une batterie tout solide. La Figure IV.46 présente les résultats obtenus en cyclage et en spectroscopie d'impédance pour la batterie LFP/LLZO/AgC. Le profil de la première charge est similaire aux profils présentés Figure IV.40 et Figure IV.44. Les spectres d'impédance au cours du cyclage sont différents de l'impédance initiale et celle-ci a beaucoup augmentée.

A l'issue de la première charge, le système est devenu plus résistif ($40\text{ k}\Omega$) indiquant que soit des réactions parasites ont eu lieu aux électrodes, soit qu'une perte de contact entre les particules s'est produite. Le profil du potentiel (plusieurs plateaux à des potentiels ne correspondant pas au LFP) indique que des réactions parasites ont eu lieu lors de la première charge et les produits de décompositions peuvent être résistif et ainsi empêcher le transport des ions lithium dans la batterie.

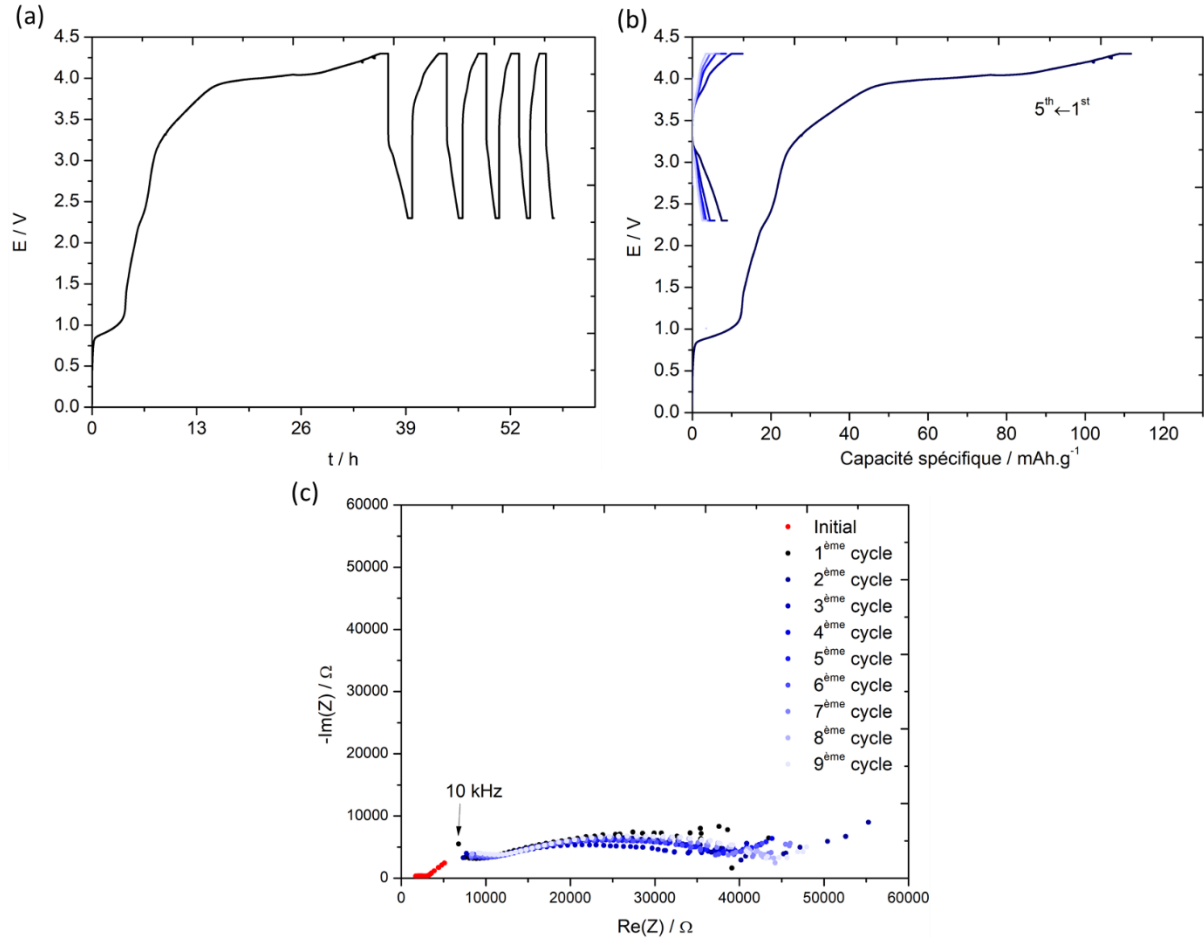


Figure IV.46. Résultats des tests électriques d'une batterie LFP/LLZO/AgC. (a) Profil du potentiel au cours du temps, (b) profil du potentiel au cours des 5 premières charge/décharge et (c) spectres d'impédance de la batterie à la fin de chaque cycle de charge/décharge.

V. Conclusion

Il a été montré dans la littérature que le frittage à froid permet de densifier des matériaux à des températures largement inférieures aux températures utilisées dans un frittage conventionnel. Ce procédé de frittage permet la densification de l'électrolyte solide LLZO et une conductivité ionique de $2,2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ a été obtenue en utilisant une solution de PPC/LiClO₄ comme additif et du DMF comme phase liquide. Ce mélange entre le polymère, le sel et le DMF permet une bonne conduction ionique entre les particules. Les voltampérométries cycliques ont montré que l'électrolyte solide hybride LLZO/PPC/LiClO₄

est stable sur une large fenêtre de potentiel (de -0,5V jusqu'à 5V versus Li/Li⁺) et les phénomènes de dépôt et de redissolution du lithium ont été mis en évidence.

La densification d'une batterie tout solide par le procédé de frittage à froid nécessite l'intégration d'électrodes composites dans le système et ces électrodes doivent être densifiées au même titre que le séparateur LLZO/PPC/LiClO₄. Ces électrodes, composées d'un matériau actif, de carbone et du PPC/LiClO₄, n'ont pas montrées de réactivité chimique avec le LLZO lors du frittage. Une faible température de 120°C a été utilisée pour densifier la batterie LFP/LLZO/LTO en appliquant une pression de 400 MPa pendant 1,5h. Une bonne adhésion entre les électrodes et le séparateur a été observée par microscopie. L'optimisation de la quantité de solvant utilisée lors du frittage a permis d'améliorer les performances électrochimiques. Ces performances restent cependant limitées à cause de la large irréversibilité lors du premier cycle qui peut être attribuée à des réactions secondaires dont les produits, résistifs, augmentent significativement l'impédance totale des cellules.

Plusieurs pistes sont à envisager pour améliorer les performances de ces batteries. La première est de densifier la batterie en optimisant la quantité de DMF qui pourrait être à l'origine de ces réactions parasites en séchant la batterie après frittage ou en faisant un palier à plus haute température lors du frittage pour évaporer plus de DMF[38,45]. Un solvant de type carbonate (comme le carbonate de diméthyle ou le carbonate d'éthylène) stable dans la gamme de potentiel d'une batterie LFP/LTO pourrait aussi être utilisé[46]. Le procédé de fabrication des électrodes doit encore être amélioré pour obtenir des électrodes avec une répartition du carbone et du matériau actif homogène. L'utilisation d'un mélangeur planétaire ou à pale est alors requis. Dans cette étude nous n'avons pas exploré l'équilibre en masse active des électrodes et ce paramètre peut influencer les performances (nous avons utilisé un rapport négative/positive de 1,1).

L'optimisation de la fabrication d'une batterie LFP/LLZO/LTO est une étape nécessaire avant l'utilisation de lithium comme électrode négative, notamment dans un design « sans anode » compatible avec le procédé de frittage à froid.

Bibliographie

- [1] L. Miara, A. Windmüller, C.L. Tsai, W.D. Richards, Q. Ma, S. Uhlenbruck, O. Guillon, G. Ceder, About the Compatibility between High Voltage Spinel Cathode Materials and Solid Oxide Electrolytes as a Function of Temperature, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 8 (2016) 26842–26850. doi:10.1021/acsami.6b09059.
- [2] N. Yamasaki, K. Yanagisawa, M. Nishioka, S. Kanahara, A hydrothermal hot-pressing method: Apparatus and application, *J. Mater. Sci. Lett.* 5 (1986) 355–356. doi:10.1007/BF01748104.
- [3] C.A. Randall, J. Guo, A. Baker, M. Lanagan, H. Guo, *Us* 2017/0088471 a1, 1 (2017). doi:10.1016/j.(73).
- [4] J. Guo, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, E.R. Kupp, G.L. Messing, C.A. Randall, Cold Sintering: A Paradigm Shift for Processing and Integration of Ceramics, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 55 (2016) 11457–11461. doi:10.1002/anie.201605443.
- [5] J.H. Seo, J. Guo, H. Guo, K. Verlinde, D.S.B. Heidary, R. Rajagopalan, C.A. Randall, Cold sintering of a Li-ion cathode: LiFePO₄-composite with high volumetric capacity, *Ceram. Int.* 43 (2017) 15370–15374. doi:10.1016/j.ceramint.2017.08.077.
- [6] S.S. Berbano, J. Guo, H. Guo, M.T. Lanagan, C.A. Randall, Cold sintering process of Li_{1.5}Al_{0.5}Ge_{1.5}(PO₄)₃ solid electrolyte, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2123–2135. doi:10.1111/jace.14727.
- [7] J. Guo, S.S. Berbano, H. Guo, A.L. Baker, M.T. Lanagan, C.A. Randall, Cold Sintering Process of Composites: Bridging the Processing Temperature Gap of Ceramic and Polymer Materials, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 7115–7121. doi:10.1002/adfm.201602489.
- [8] S. Funahashi, J. Guo, H. Guo, K. Wang, A.L. Baker, K. Shiratsuyu, C.A. Randall, Demonstration of the cold sintering process study for the densification and grain growth of ZnO ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 546–553. doi:10.1111/jace.14617.
- [9] J. Guo, H. Guo, D.S.B. Heidary, S. Funahashi, C.A. Randall, Semiconducting properties of cold sintered V₂O₅ ceramics and Co-sintered V₂O₅-PEDOT:PSS composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 1529–1534. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2016.11.021.
- [10] J. Guo, N. Pfeiffenberger, A. Beese, A. Rhoades, L. Gao, A. Baker, K. Wang, A. Bolvari,

- C.A. Randall, Cold Sintering Na₂Mo₂O₇ Ceramic with Poly(ether imide) (PEI) Polymer to Realize High-Performance Composites and Integrated Multilayer Circuits, *ACS Appl. Nano Mater.* 1 (2018) 3837–3844. doi:10.1021/acsanm.8b00609.
- [11] H. Guo, A. Baker, J. Guo, C.A. Randall, Cold Sintering Process: A Novel Technique for Low-Temperature Ceramic Processing of Ferroelectrics, *J. Am. Ceram. Soc.* 99 (2016) 3489–3507. doi:10.1111/jace.14554.
- [12] J.P. Maria, X. Kang, R.D. Floyd, E.C. Dickey, H. Guo, J. Guo, A. Baker, S. Funihashi, C.A. Randall, Cold sintering: Current status and prospects, *J. Mater. Res.* 32 (2017) 3205–3218. doi:10.1557/jmr.2017.262.
- [13] C.J. Leo, B.V.R. Chowdari, G.V.S. Rao, J.L. Souquet, Lithium conducting glass ceramic with Nasicon structure, *Mater. Res. Bull.* 37 (2002) 1419–1430. doi:10.1016/S0025-5408(02)00793-6.
- [14] W. Lee, C.K. Lyon, J.H. Seo, R. Lopez-Hallman, Y. Leng, C.Y. Wang, M.A. Hickner, C.A. Randall, E.D. Gomez, Ceramic–Salt Composite Electrolytes from Cold Sintering, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019) 1–8. doi:10.1002/adfm.201807872.
- [15] W. Xia, B. Xu, H. Duan, X. Tang, Y. Guo, H. Kang, H. Li, H. Liu, Reaction mechanisms of lithium garnet pellets in ambient air: The effect of humidity and CO₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 100 (2017) 2832–2839. doi:10.1111/jace.14865.
- [16] R. Baskaran, S. Selvasekarapandian, G. Hirankumar, M.S. Bhuvaneswari, Vibrational, ac impedance and dielectric spectroscopic studies of poly(vinylacetate)-N,N-dimethylformamide-LiClO₄ polymer gel electrolytes, *J. Power Sources.* 134 (2004) 235–240. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.02.025.
- [17] G. Hirankumar, N. Mehta, Effect of incorporation of different plasticizers on structural and ion transport properties of PVA-LiClO₄ based electrolytes, *Heliyon.* 4 (2018). doi:10.1016/j.heliyon.2018.e00992.
- [18] J.H. Seo, H. Nakaya, Y. Takeuchi, Z. Fan, H. Hikosaka, R. Rajagopalan, E.D. Gomez, M. Iwasaki, C.A. Randall, Broad temperature dependence, high conductivity, and structure-property relations of cold sintering of LLZO-based composite electrolytes, *J. Eur. Ceram. Soc.* 40 (2020) 6241–6248. doi:10.1016/j.jeurceramsoc.2020.06.050.
- [19] H. Zheng, L. Chai, X. Song, V. Battaglia, Electrochemical cycling behavior of LiFePO₄ cathode charged with different upper voltage limits, *Electrochim. Acta.* 62 (2012) 256–

262. doi:10.1016/j.electacta.2011.12.019.
- [20] H. Zheng, J. Li, X. Song, G. Liu, V.S. Battaglia, A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes, *Electrochim. Acta.* 71 (2012) 258–265. doi:10.1016/j.electacta.2012.03.161.
 - [21] C. Liu, F. Xu, X. Cheng, J. Tong, Y. Liu, Z. Chen, C. Lao, J. Ma, Comparative study on the electrochemical performance of LiFePO₄ cathodes fabricated by low temperature 3D printing, direct ink writing and conventional roller coating process, *Ceram. Int.* 45 (2019) 14188–14197. doi:10.1016/j.ceramint.2019.04.124.
 - [22] G. Guzmán, J. Vazquez-Arenas, G. Ramos-Sánchez, M. Bautista-Ramírez, I. González, Improved performance of LiFePO₄ cathode for Li-ion batteries through percolation studies, *Electrochim. Acta.* 247 (2017) 451–459. doi:10.1016/j.electacta.2017.06.172.
 - [23] J.H. Seo, K. Verlinde, J. Guo, D.S.B. Heidary, R. Rajagopalan, T.E. Mallouk, C.A. Randall, Cold sintering approach to fabrication of high rate performance binderless LiFePO₄ cathode with high volumetric capacity, *Scr. Mater.* 146 (2018) 267–271. doi:10.1016/j.scriptamat.2017.12.005.
 - [24] X.F. Zhang, K.X. Wang, X. Wei, J.S. Chen, Carbon-coated V₂O₅ nanocrystals as high performance cathode material for lithium ion batteries, *Chem. Mater.* 23 (2011) 5290–5292. doi:10.1021/cm202812z.
 - [25] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy, *Adv. Mater.* 2 (1990) 132–138. doi:10.1002/adma.19900020304.
 - [26] F.J. Simon, M. Hanauer, A. Henss, F.H. Richter, J. Janek, Properties of the Interphase Formed between Argyrodite-Type Li₆PS₅Cl and Polymer-Based PEO₁₀:LiTFSI, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 11 (2019) 42186–42196. doi:10.1021/acsami.9b14506.
 - [27] F. Langer, M.S. Palagonia, I. Bardenhagen, J. Glenneberg, F. La Mantia, R. Kun, Impedance Spectroscopy Analysis of the Lithium Ion Transport through the Li₇La₃Zr₂O₁₂/P(EO)₂₀Li Interface, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A2298–A2303. doi:10.1149/2.0381712jes.
 - [28] A. Gupta, J. Sakamoto, Controlling ionic transport through the PEO-LITFSi/LLZto interface, *Electrochem. Soc. Interface.* 28 (2019) 63–69. doi:10.1149/2.F06192if.
 - [29] M. Piszcz, O. Garcia-Calvo, U. Oteo, J.M. Lopez del Amo, C. Li, L.M. Rodriguez-Martinez, H. Ben Youcef, N. Lago, J. Thielen, M. Armand, New Single Ion Conducting

- Blend Based on PEO and PA-LiTFSI, *Electrochim. Acta.* 255 (2017) 48–54. doi:10.1016/j.electacta.2017.09.139.
- [30] M. Keller, G.B. Appetecchi, G.T. Kim, V. Sharova, M. Schneider, J. Schuhmacher, A. Roters, S. Passerini, Electrochemical performance of a solvent-free hybrid ceramic-polymer electrolyte based on $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ in $\text{P}(\text{EO})_{15}\text{LiTFSI}$, *J. Power Sources.* 353 (2017) 287–297. doi:10.1016/j.jpowsour.2017.04.014.
- [31] A.A. Delluva, J. Kulberg-savercool, A. Holewinski, Decomposition of Trace Li_2CO_3 During Charging Leads to Cathode Interface Degradation with the Solid Electrolyte LLZO, *Adv. Funct. Mater.* 2103716 (2021) 3–9. doi:10.1002/adfm.202103716.
- [32] J.A. Cella, S.W. Bacon, Preparation of Dialkyl Carbonates via the Phase-Transfer-Catalyzed Alkylation of Alkali Metal Carbonate and Bicarbonate Salts, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1122–1125. doi:10.1021/jo00180a033.
- [33] M.M.E. Jacob, A.K. Arof, FTIR studies of DMF plasticized polyvinylidene fluoride based polymer electrolytes, *Electrochim. Acta.* 45 (2000) 1701–1706. doi:10.1016/S0013-4686(99)00316-3.
- [34] J.H. Seo, K. Verlinde, R. Rajagopalan, E.D. Gomez, T.E. Mallouk, C.A. Randall, Cold sintering process for fabrication of a high volumetric capacity $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 250 (2019) 114435. doi:10.1016/j.mseb.2019.114435.
- [35] R. Koerver, W. Zhang, L. De Biasi, S. Schweidler, A.O. Kondrakov, S. Kolling, T. Brezesinski, P. Hartmann, W.G. Zeier, J. Janek, Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials-on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries, *Energy Environ. Sci.* 11 (2018) 2142–2158. doi:10.1039/c8ee00907d.
- [36] M. Finsterbusch, T. Danner, C.L. Tsai, S. Uhlenbruck, A. Latz, O. Guillon, High Capacity Garnet-Based All-Solid-State Lithium Batteries: Fabrication and 3D-Microstructure Resolved Modeling, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 10 (2018) 22329–22339. doi:10.1021/acsami.8b06705.
- [37] M. Gellert, E. Dashjav, D. Grüner, Q. Ma, F. Tietz, Compatibility study of oxide and olivine cathode materials with lithium aluminum titanium phosphate, *Ionics (Kiel).* 24 (2018) 1001–1006. doi:10.1007/s11581-017-2276-6.
- [38] X. Zhang, J. Han, X. Niu, C. Xin, C. Xue, S. Wang, Y. Shen, L. Zhang, L. Li, C. Nan,

- High Cycling Stability for Solid-State Li Metal Batteries via Regulating Solvation Effect in Poly(Vinylidene Fluoride)-Based Electrolytes, *Batter. Supercaps.* 3 (2020) 876–883. doi:10.1002/batt.202000081.
- [39] I. V. Thorat, D.E. Stephenson, N.A. Zacharias, K. Zaghib, J.N. Harb, D.R. Wheeler, Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials, *J. Power Sources.* 188 (2009) 592–600. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.12.032.
- [40] D. Hlushkou, A.E. Reising, N. Kaiser, S. Spannenberger, S. Schlabach, Y. Kato, B. Roling, U. Tallarek, The influence of void space on ion transport in a composite cathode for all-solid-state batteries, *J. Power Sources.* 396 (2018) 363–370. doi:10.1016/j.jpowsour.2018.06.041.
- [41] A. Masias, N. Felten, R. Garcia-Mendez, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, Elastic, plastic, and creep mechanical properties of lithium metal, *J. Mater. Sci.* 54 (2019) 2585–2600. doi:10.1007/s10853-018-2971-3.
- [42] Y.G. Lee, S. Fujiki, C. Jung, N. Suzuki, N. Yashiro, R. Omoda, D.S. Ko, T. Shiratsuchi, T. Sugimoto, S. Ryu, J.H. Ku, T. Watanabe, Y. Park, Y. Aihara, D. Im, I.T. Han, High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes, *Nat. Energy.* 5 (2020) 299–308. doi:10.1038/s41560-020-0575-z.
- [43] M.J. Wang, E. Carmona, A. Gupta, P. Albertus, J. Sakamoto, Enabling “lithium-free” manufacturing of pure lithium metal solid-state batteries through in situ plating, *Nat. Commun.* 11 (2020) 1–9. doi:10.1038/s41467-020-19004-4.
- [44] T. Krauskopf, R. Dippel, H. Hartmann, K. Peppler, B. Mogwitz, F.H. Richter, W.G. Zeier, J. Janek, Lithium-Metal Growth Kinetics on LLZO Garnet-Type Solid Electrolytes, *Joule.* 3 (2019) 2030–2049. doi:10.1016/j.joule.2019.06.013.
- [45] S.I. Tobishima, M. Arakawa, J.I. Yamaki, Electrolytic properties of LiClO₄-propylene carbonate mixed with amide-solvents for lithium batteries, *Electrochim. Acta.* 33 (1988) 239–244. doi:10.1016/0013-4686(88)80009-4.
- [46] A. Ghosh, F. Ghamouss, Role of Electrolytes in the Stability and Safety of Lithium Titanate-Based Batteries, *Front. Mater.* 7 (2020) 1–11. doi:10.3389/fmats.2020.00186.

Conclusion générale

Les batteries lithium tout solide sont considérées comme la prochaine génération de batterie. La sécurité apportée par l'électrolyte solide ininflammable et l'augmentation de la densité d'énergie par comparaison avec la technologie Li-ion rendent la technologie tout solide très attractive pour les industriels. Malgré l'enthousiasme autour de cette technologie, de nombreux verrous technologiques restent encore à lever. L'enjeu est d'assurer une bonne interface entre l'électrolyte solide et l'électrode de lithium mais aussi de maintenir une bonne cohésion entre les différentes particules dans l'électrode positive composite pendant le cyclage de la batterie. Une mauvaise interface entre l'électrolyte solide et le lithium conduit à la formation de dendrites qui mènent à la formation de « court-circuit » lorsque les deux électrodes sont reliées par ces excroissances de lithium. Un autre enjeu majeur est le procédé de fabrication des batteries tout solide. Si les électrolytes de type sulfures ou polymères sont relativement facile à intégrer dans un procédé de type « roll-to-roll », il est bien plus compliqué d'intégrer les électrolytes de type oxyde dans ce procédé à cause de leur dureté. De plus, l'obtention de couches denses d'électrolytes oxydes passe par une densification à haute température et ce type de frittage « conventionnel » n'est pas compatible avec la fabrication d'électrode positive composite à cause de l'instabilité chimique à ces températures des matériaux actifs utilisés dans l'électrode.

Le premier axe de cette étude a porté sur l'augmentation de la densité de courant critique atteignable dans des cellules symétriques par la modification des certains paramètres comme la microstructure, l'interface avec le lithium ou encore la pression exercée. Dans un premier temps l'électrolyte solide LLZO a été synthétisé avec succès par voie citrate-nitrate et cet électrolyte a été densifié par un frittage conventionnel à haute température. La microstructure de l'électrolyte a été modifiée en ajoutant un fondant, Li_3BO_3 , lors du frittage. Les propriétés de conduction des différentes pastilles ont été caractérisées et étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique combinée à une analyse de la distribution des temps de relaxation. La taille plus petite des grains de LLZO des pastilles obtenues avec le fondant a

permis d'obtenir une bonne conductivité ionique malgré la présence de plusieurs phases secondaires aux joints de grains et d'une conductivité électronique supérieure de deux ordres de grandeurs. Nous avons montré que la présence de ces phases n'a pas d'influence sur la valeur de densité de courant critique. Par modification du protocole de polissage, la rugosité et la quantité de carbonate de lithium en surface des pastilles de LLZO a été modifiée et une faible rugosité conduit à une plus faible valeur de résistance à l'interface avec le lithium. De plus, l'introduction d'une fine couche d'aluminium entre le LLZO et le lithium permet de diminuer la résistance interfaciale et d'augmenter la valeur de densité de courant critique à $100 \mu\text{A.cm}^{-2}$. La mesure du coefficient de diffusion du lithium ^7Li par RMN PGSE a permis de confirmer que la diffusion du lithium est plus rapide dans l'électrolyte que dans l'électrode de lithium. Nous pensons que la présence d'une fine couche d'aluminium faisant un alliage avec le lithium ou d'alumine constitue une « zone tampon » à l'interface dont le coefficient de diffusion du lithium est intermédiaire entre le Li dans le lithium et le Li dans l'électrolyte solide. Par ailleurs, nous avons montré qu'une pression exercée sur les cellules, même faible, modifie l'interface entre l'électrolyte solide et le lithium même dans le cas d'électrolyte à base d'oxyde ; une amélioration de l'ASR est observée lorsque la pression est augmentée. Une ASR aussi faible que $5 \Omega.\text{cm}^2$ a été obtenue et une densité de courant critique de $350 \mu\text{A.cm}^{-2}$ a ainsi été atteinte. La pression entraîne une réorganisation rapide de la surface de l'électrode de lithium ce qui évite une distribution hétérogène des courants à l'interface électrolyte/Li à l'origine de la formation des dendrites. Il apparaît à l'issue de cette étude que le paramètre influençant majoritairement la formation des dendrites est l'interface entre le LLZO et le lithium.

Alors que les performances des cellules symétriques sont améliorées lorsque la pression exercée sur celles-ci est augmentée, il est difficile d'atteindre des pressions supérieures à 1 MPa dans un module de batterie. Néanmoins, l'utilisation d'une couche intermédiaire d'un métal ou d'autres composés peut permettre la diminution de la résistance interfaciale tout en exerçant une pression raisonnable sur les cellules. Une meilleure homogénéité du flux d'ions Li^+ et de la distribution du courant à l'interface peuvent être obtenues grâce à la combinaison de cette couche intermédiaire et d'une pression modérée. Les mesures des coefficients de diffusion du lithium dans le lithium et du lithium dans la couche intermédiaire devront être faites pour confirmer cette hypothèse. Bien que ce travail et des études récentes aient permis de mieux comprendre les mécanismes et les facteurs influençant la formation de dendrites, des calculs

théoriques sur le flux des ions lithium et sur la distribution du courant à l'interface et dans l'électrode sont nécessaires.

Le deuxième axe de ce travail a porté sur l'étude, la mise en place et l'optimisation d'un procédé de frittage permettant une densification à basse température (120 °C) : le frittage à froid. Ce procédé de frittage met en jeu des processus de dissolution/précipitation semblables à ceux rencontrés dans le frittage solvothermal (dans un dispositif fermé) à la différence que le dispositif utilisé pour fritter à froid est ouvert. Les processus de dissolution/précipitation sont rendus possible par l'ajout d'une phase liquide qui s'évapore en partie lors du frittage et par l'application d'une pression de plusieurs centaines de MPa. Nous avons montré que l'électrolyte solide LLZO peut être densifié en ajoutant du DMF comme phase liquide. La conductivité mesurée sur l'électrolyte peut être améliorée par l'ajout d'environ 4% en masse d'un mélange polymère/sel de lithium. Ainsi, une conductivité de $2,2 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ peut être obtenue à 25°C. Ensuite nous avons montré qu'une température aussi faible que 120°C permet de co-fritter le LLZO et un matériau d'électrode sans la formation de phase secondaire. Afin de s'affranchir dans un premier temps des problèmes liés à l'utilisation d'une électrode de lithium, nous avons réussi à densifier des batteries « tout solide » avec la composition suivante LFP/LLZO/LTO. Bien que les performances électrochimiques soient à améliorer, ces batteries ont pu être cyclées et 51% de la capacité initiale a été obtenue au 40^{ème} cycle, ce qui montre que ce type de batterie peut être densifié par le procédé de frittage à froid. Le lithium ne peut pas directement être utilisé comme électrode dans le procédé de frittage à froid car il flue à la pression exercée, pour densifier l'assemblage (300 MPa). Cependant, le lithium peut être déposé lors de la première charge en utilisant l'électrode positive comme source de lithium. Les résultats obtenus dans la première partie de ce travail ont permis de mettre en évidence l'importance de l'interface entre le LLZO et le lithium. Ainsi, le collecteur sur lequel se dépose le lithium aura une grande importance. Nous avons montré que le lithium se dépose plus facilement sur un collecteur d'acier 304 pur plutôt que sur un collecteur d'acier 304 enduit d'une fine couche d'aluminium.

Les résultats très prometteurs obtenus seront à améliorer par l'optimisation de différents paramètres. Bien que le DMF soit utile pour une bonne densification, sa quantité résiduelle à l'issue du frittage à froid de la batterie peut jouer un rôle néfaste dans les performances électrochimiques. Des essais dans lesquels la quantité résiduelle de DMF sera contrôlée devront être effectués pour comprendre pourquoi les performances que nous avons

obtenues ne sont pas optimales. D'autres alternatives de solvant plus volatiles pourraient également être envisagées comme phase liquide lors du procédé de frittage à froid. Pour faciliter les processus de densification lors du frittage à froid, la structuration des particules est une piste à envisager. Aussi, pour densifier les électrodes, les matériaux actifs pourraient être enduit d'un sel de lithium qui fond lors du frittage. Le procédé de frittage à froid ne permet pas encore d'envisager un assemblage LFP/LLZO/Li ex-situ et pour travailler avec une électrode de Li métallique, il faut envisager sa formation in situ. Dans ce cadre, nous pourrions mettre à profit notre connaissance de l'interface Li/électrolyte acquise lors de ce travail de thèse.

La bataille de la batterie tout solide, menée par les grands industriels du secteur, pousse inévitablement les équipes de recherche du monde entier dans une course effrénée aux résultats et aux « innovations », parfois au détriment de la compréhension des systèmes étudiés. Au cours de ce travail, nous nous sommes efforcés de discuter les résultats obtenus et de remettre en question nos mécanismes de réflexion, parfois trop habitués aux problématiques de la technologie Li-ion. Grâce à cela nous pensons, modestement, que le travail exposé ici a permis une meilleure compréhension de l'interface entre le LLZO et le lithium.

Annexe 1

Mesure du coefficient de diffusion des ions Li^+ par RMN

1. Principe

Le principe exposé ci-après est adapté du livre « La RMN, concepts, méthodes et applications », 2^e édition, aux éditions Dunod. On peut réaliser la mesure du coefficient de diffusion par RMN du ^7Li par la méthode « pulsed-gradient spin-echo » (PGSE). Cette méthode, proposée par Stejskal et Tanner en 1965, permet de mesurer la migration d'espèce mobile. Cette mesure repose sur le fait qu'un champ magnétique inhomogène conduit à l'atténuation d'un écho de spin. L'écho de spin apparaît lorsqu'un spin soumis à une impulsion à $\pi/2$ (impulsion transversale maximale) revient de son état initial après cette impulsion (il est refocalisé). Tout effet de déplacement résultant de l'inhomogénéité du champ a été annihilé. Les signaux décroissent exponentiellement selon une constante de temps qui n'est pas la même que le temps de relaxation transversale à cause de l'inhomogénéité du champ. On peut appliquer un gradient de champ magnétique uniforme pour la mesure de coefficients de diffusion translationnelle. Les séquences d'écho ont pour but de s'affranchir des inhomogénéités du champ en refocalisant le spin. Si durant la refocalisation les espèces sont en mouvement de translation alors il en résulte une atténuation du signal caractérisée par un coefficient de diffusion D . La méthode des gradients pulsés (Figure 1)

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left(-D(\gamma\delta g)^2\left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right)$$
 où I_0 est l'intensité du signal à gradient nul et γ le rapport gyromagnétique du noyau ^7Li , δ la durée du gradient de champ d'une amplitude g et Δ l'intervalle entre deux pulses de gradient.

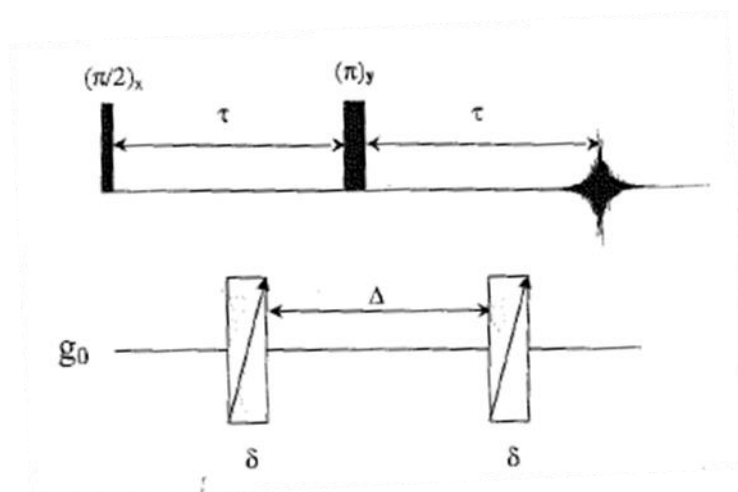


Figure A.1.1. Séquence d'écho avec gradient de champ.

2. Mesures des temps de relaxation T1 et T2

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre Bruker AV^{III} 300 (300.13MHz pour ^1H et 116.64MHz pour ^7Li) équipé d'une sonde DIFF30 (gradient z / max=1200G/cm) avec insert $^7\text{Li}/^2\text{D}$. Sonde DIFF30 5mm avec insert $^7\text{Li}/^2\text{D}$ / P1~5.7 μs @ PLW1=60W / Séquences (bibliothèque Bruker) : t1ir pour T₁ et cpmg pour T₂.

La sonde "fort gradient" (DIFF30) utilisant des courants intenses (jusqu'à 40A) pour générer les impulsions gradient, son fourreau de gradient est refroidi par une circulation d'eau à ~25°C. Il en résulte que même avec un flux d'air (540L/h) à 89°C, qui correspond à la température maximale autorisée pour la sonde, l'échantillon n'atteint que 74°C au maximum. L'augmentation du flux d'air à 810L/h, permet juste de gagner 1 degré. La température effective au niveau de l'échantillon a été mesurée avec le tube test "Glycol 80% dans DMSO-d6".

Temp. Régulation (°C)	Temp. Echantillon (°C)
89.0	74.0
83.0	69.3
77.0	65.5
72.0	62.4

L'échantillon de LLZO a été mesuré à $T_{\text{ech.}} = 74.0, 70.0, 65.0$ et $60.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$, soit pour des T_{reg} de $89.0, 83.7, 76.2$ et 67.8°C .

T ($^\circ\text{C}$)	T_1^{Int} (ms)	T_2^{Int} (ms)	T_1^{Aire} (ms)	T_2^{Aire} (ms)	T_{2A}^{Aire} (ms)	T_{2B}^{Aire} (ms)
60.0	222	0.87	233	0.77	0.98 (60%)	0.20 (40%)
65.0	201	1.00	211	0.88	1.10 (60%)	0.20 (40%)
70.0	181	1.01	189	0.84	1.16 (50%)	0.17 (50%)
74.0	170	1.17	177	1.00	1.32 (50%)	0.20 (50%)

- T^{Int} et T^{Aire} correspondent aux valeurs obtenues en utilisant la hauteur du signal ou l'aire du signal.
- La précision, estimée avec plusieurs mesures, est de $\pm 5\text{ms}$ ($\sim 2\%$) pour les T_1 et de $\pm 0.05\text{ms}$ ($\sim 5\%$) pour les T_2 .
- Les décroissances des mesures de T_2 s'ajustent mieux avec 2 temps de relaxation transversale en proportion comparable (cf figure ci-dessous).

Les valeurs observées sont comparables, mais pas identiques, à celles reportées par K. Hayamizu.¹ Nos valeurs de T_1 sont $\sim 1,5$ fois plus grandes et nos valeurs de $T_2 \sim 2$ fois plus petites.

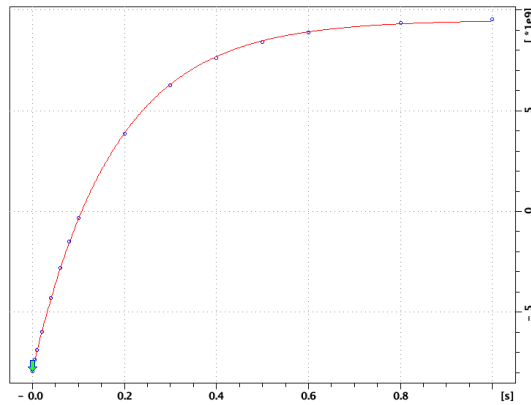


Figure A.1.2. Exemple d'ajustement pour une mesure de T_1 . Une seule valeur de T_1 suffit pour bien rendre compte des points expérimentaux.

¹ K. Hayamizu et al. *Solid State NMR* 2015, 70, 21-27.

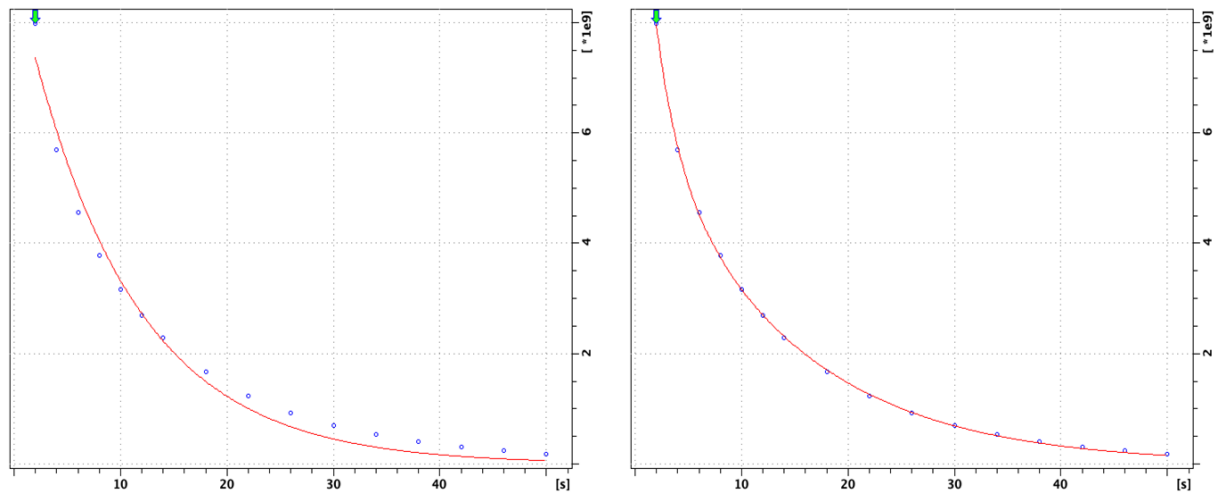
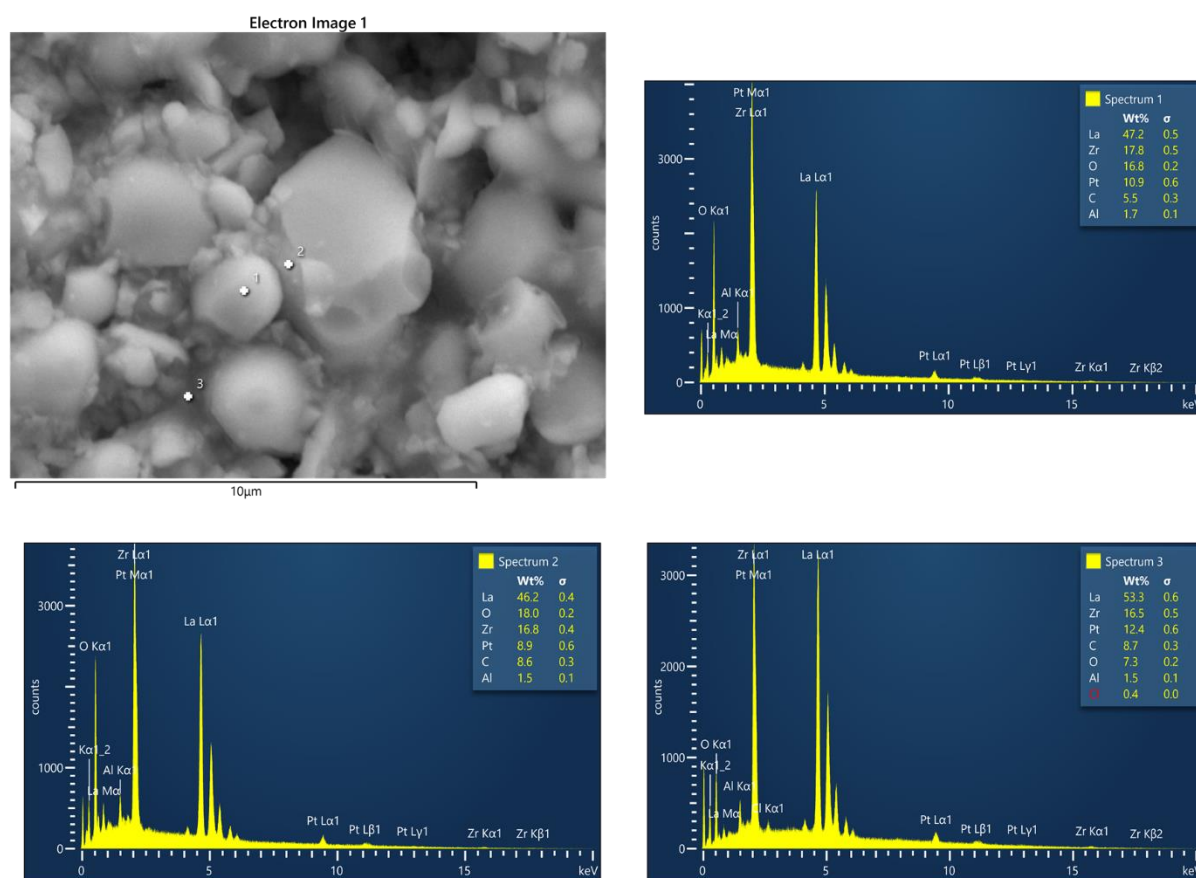


Figure A.1.3. Exemples d'ajustement pour une mesure de T_2 . Une seule valeur de T_2 ne suffit pas pour bien rendre compte des points expérimentaux (à gauche). Deux valeurs de T_2 sont nécessaires pour obtenir un bon fit (à droite). Note : l'échelle des abscisses ne correspond pas à des secondes.

Annexe 2

Analyse EDX Figure III.27

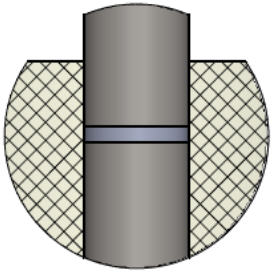
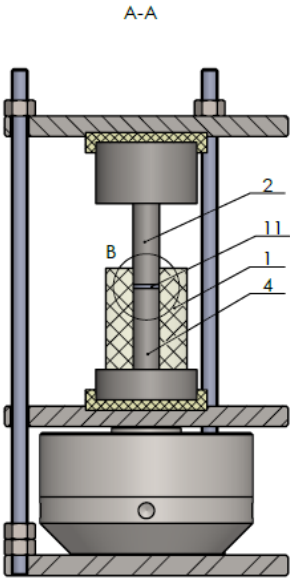
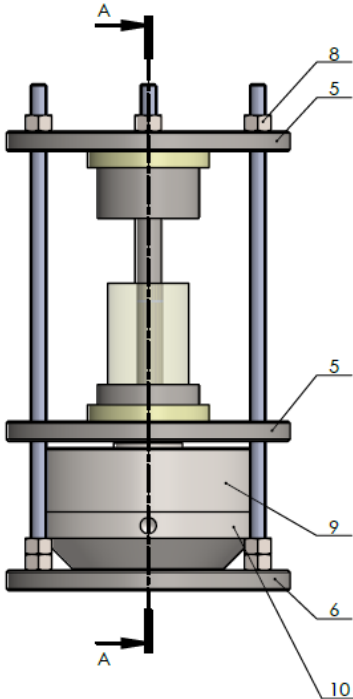
Figure A.2.1 Analyse EDX de la pastille LLZO/PPC/LiClO₄.

Spectrum Label	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3
C	21.12	29.12	38.69
O	48.61	45.76	24.23
Al	2.98	2.31	2.99
Cl			0.53
Zr	9.02	7.47	9.66
La	15.69	13.49	20.5
Pt	2.59	1.85	3.41
Total	100	100	100

Tableau A.2.1. Pourcentage atomique correspondant. Le chlore détecté sur le spectre 3 peut correspondre au LiClO_4 ainsi localisé entre les grains de LLZO.

Annexe 3

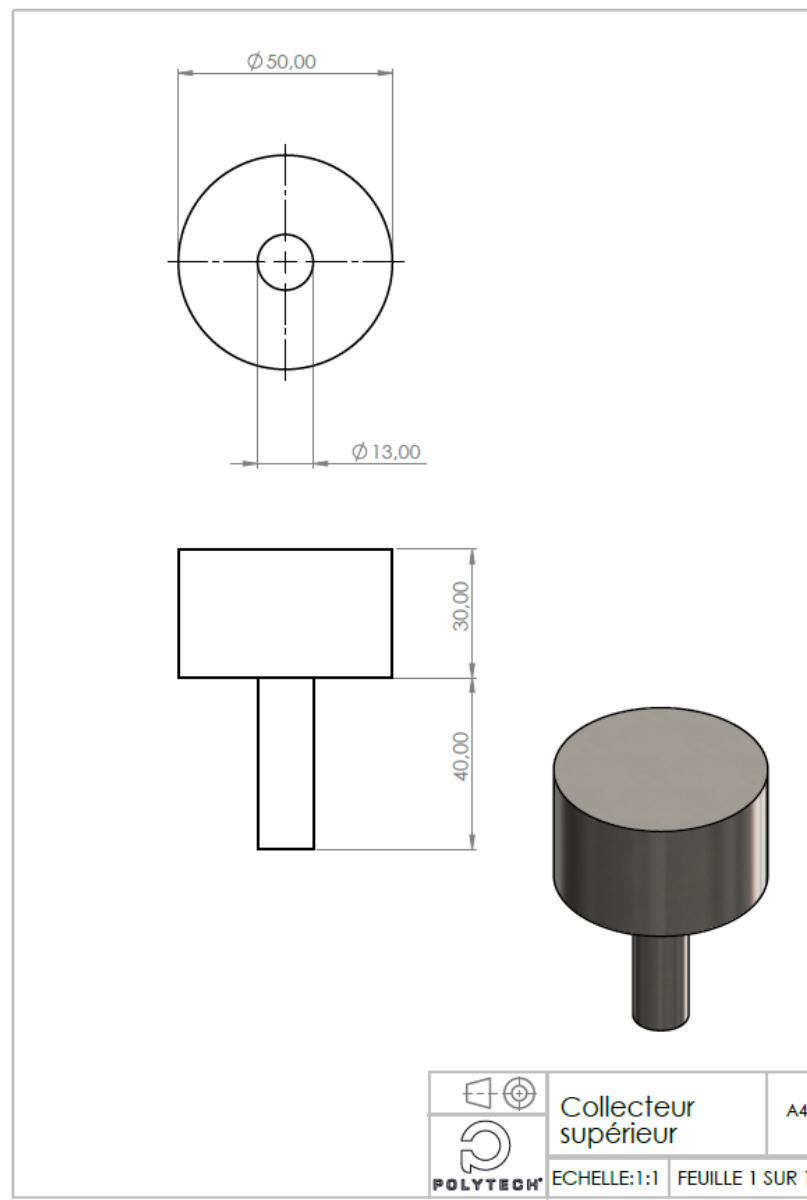
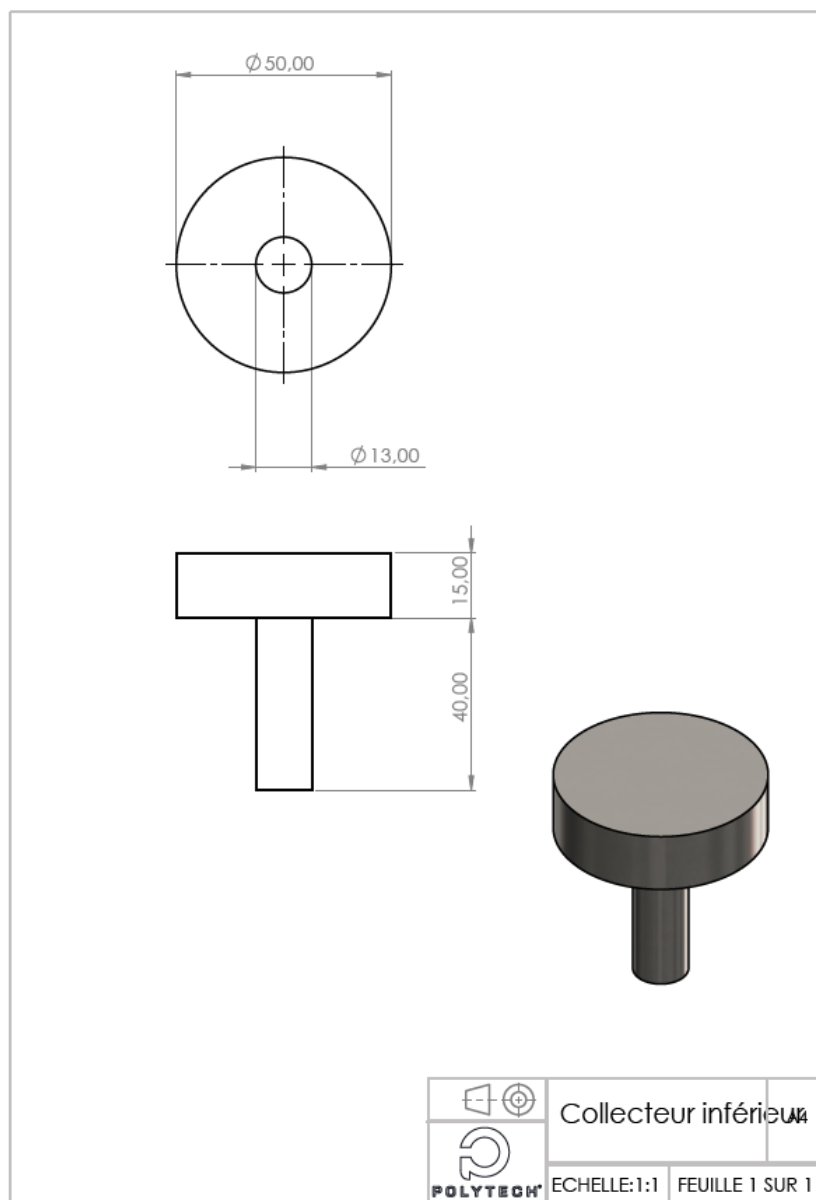
Dispositif de test sous pression

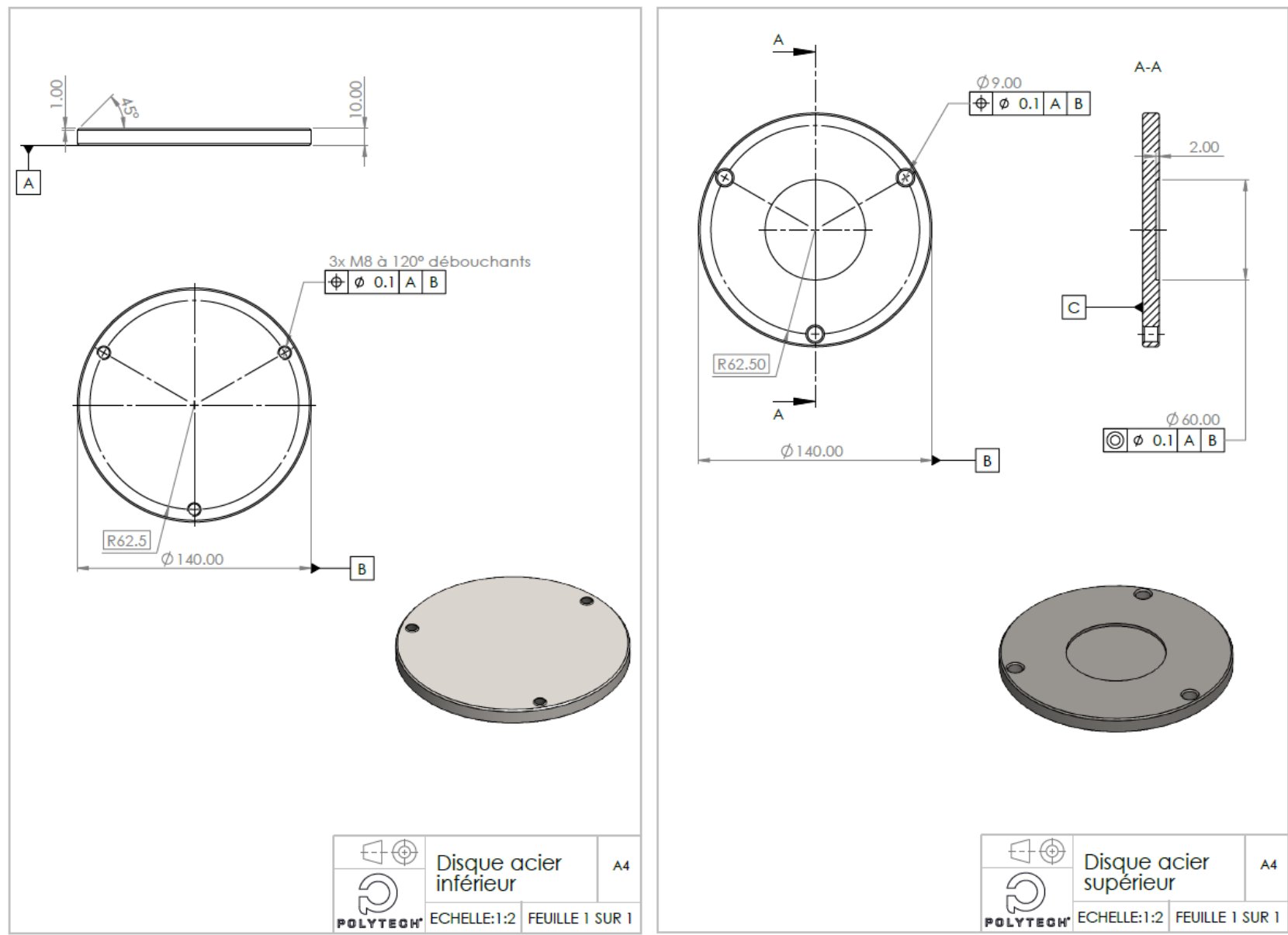


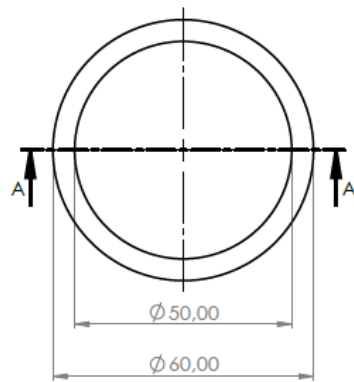
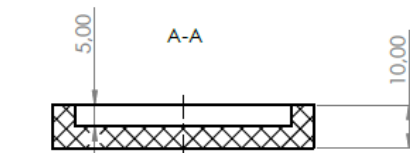
DÉTAIL B
ECHELLE 2 : 1

11	1	échantillon	
10	1	Base capteur	
9	1	Capteur	
8	9	Ecrou M8	ISO - 4034 - M8 - N
7	3	Tige filetée M8	
6	1	Disque acier inférieur	taraudé
5	2	Disque acier supérieur	percé
4	1	Collecteur inférieur	Acier
3	2	Disque isolant	PEEK
2	1	Collecteur supérieur	Acier
1	1	Moule isolant	PEEK
Rep	Nb	Désignation	Observations

POLYTECH Sorbonne		A3	Echelle 1:2	Date :
	Cellule_de_mesure		Classe :	Nom :
			N°	

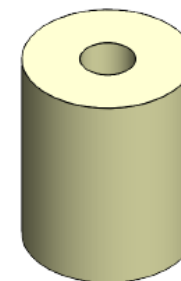
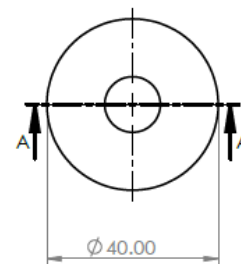
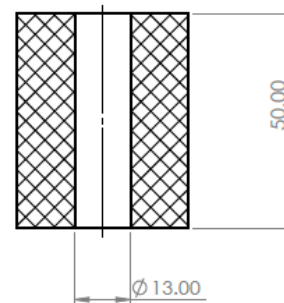






	Disque isolant		A4
	ECHELLE:1:1	FEUILLE 1 SUR 1	

A-A



	Moule isolant		A4
	ECHELLE:1:1	FEUILLE 1 SUR 1	

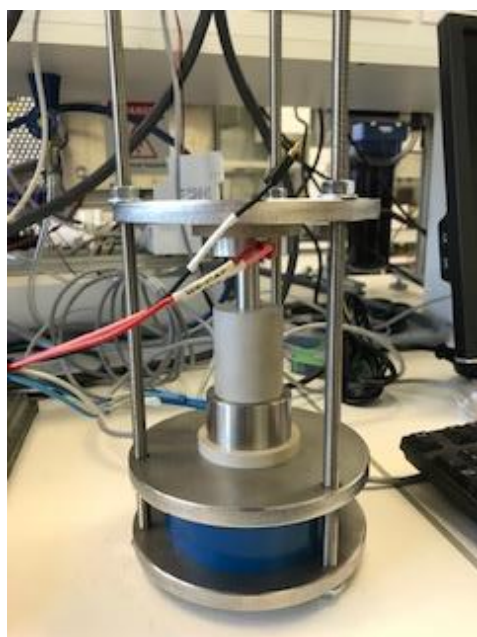
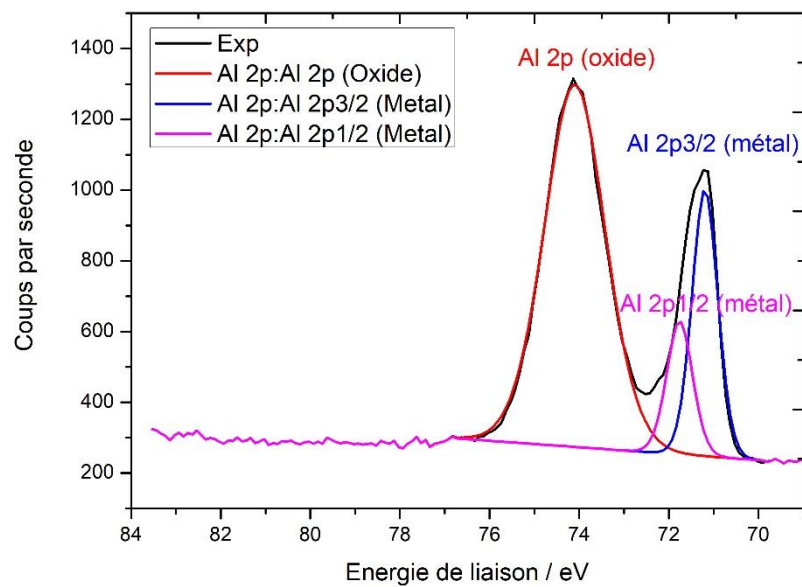


Figure A.3.1. Dispositif de test sous pression. Le capteur de pression (en bleu sur l'image) est situé à la base du dispositif.

Annexe 4

Analyse XPS de la couche d'aluminium sur le LLZO



La présence d'Al métal est bien confirmée par l'analyse XPS. L'exposition à l'air durant les différentes manipulations de la pastille avec la couche de 10 nm d'aluminium conduit à la formation d'alumine en surface.

Liste des tableaux

Tableau I.1. Comparaison des méthodes densification.....	24
Tableau II.1. Valeurs de capacités et leur possible interprétation	50
Tableau III.1. Conditions de synthèse des phases LLZO et Influence sur la conductivité ionique mesurée à température ambiante.	62
Tableau III.2. Comparaison de valeurs d'ASR et de CCD de la littérature.....	70
Tableau III.4. Paramètres de la modélisation des données d'impédance	97
Tableau III.5. Tableau récapitulatif des valeurs d'ASR et de CCD	112
Tableau IV.1. Comparaison entre le procédé de frittage à froid et le frittage conventionnel... ..	125
Tableau IV.2. Valeurs de résistance et de capacité	169
Tableau A.2.1 Pourcentage atomique des différents éléments.	197

Liste des figures

Figure I.1. Schéma d'une batterie Li-ion.....	9
Figure I.2. Performances de différentes classes d'électrolyte solides	11
Figure I.3. Batterie tout solide LFP/PEO-LiTFSI/Li	14
Figure I.4. Profil de charge/décharge des batterie NMC622/LiIn.....	16
Figure I.5. Dépôt et dissolution stable du lithium à l'électrode composite AgC.....	17
Figure I.6. Test de capacité selon la vitesse de décharge de la batterie tout solide présentée par Samsung à 60 °C.	18
Figure I.7. Performances électrochimiques de la batterie LFP:KB:PVDdF:LiTFSI /LLZTO/Li	19
Figure I.8. Image MEB de la structure double-couche de LLZO-Ta.....	20
Figure I.9. Performances de la batterie LCO/LLZO/Li.....	20
Figure I.10. Schéma de la batterie fabriquée par Han et co-auteurs et capacité au cours du cyclage	21
Figure I.11. Stabilité entre le LiCoO ₂ et le LLZO en température.....	22
Figure I.12. Performances de la batterie LCO/LLZO/Li.....	23
Figure II.1. Relation entre un signal alternatif de courant ou de potentiel à une fréquence ω	37
Figure II.2. Relation entre le potentiel et le courant à travers une résistance.	37
Figure II.3. Graphe de Nyquist d'un circuit RC en parallèle avec R=1000 Ω et C=1 μ F.	40
Figure II.4. Graphe de Nyquist pour (a) la phase β -PbF ₂ et (b) circuit équivalent composé de deux R-CPE en série.....	42
Figure II.5 : Courbe de Lissajou d'une expérience linéaire	43
Figure II.6. (a) Spectres d'impédance de deux éléments RC en série apparaissant comme un demi-cercle asymétrique dans la représentation de Nyquist et (b) distribution des temps de relaxation correspondant montrant que deux processus distincts sont impliqués.	46
Figure II.7. Dépendance à la fréquence de la conductivité de saut pour différent profils d'énergie potentielle.....	48
Figure II.8. Circuit équivalent pour un électrolyte céramique modélisant l'impédance du bulk, des joints de grains et de l'électrode	50
Tableau II.1. Valeurs de capacités et leur possible interprétation d'après Irvine et co-auteurs	50
Figure II.9. Spectre de Nyquist de Ca ₁₂ Al ₁₄ O ₃₃ à 512°C	50
Figure III.1. a) Structure cristalline du Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ cubique et polyèdre de coordination autour des sites Li1 et Li2 b) chemin 3D de diffusion du lithium dans le Li ₇ La ₃ Zr ₂ O ₁₂ cubique.	59
Figure III.2. Diagramme de phase pour le matériau de formule Li _{7-3x} Al _x La ₃ Zr ₂ O ₁₂	61
Tableau III.1. Conditions de synthèse des phases LLZO et Influence sur la conductivité ionique mesurée à température ambiante.	62
Figure III.3. Images de microscopie électronique à balayage de l'interface LLZO/Li métal sans le dépôt d'Al ₂ O ₃ par ALD.....	64

Figure III.4. Comparaison du lithium fondu sur une surface de LLZO sans couche d'aluminium et avec	65
Figure III.5. Images de microscopie électronique à balayage de l'interface LLZO/Li métal après que la pastille ait été frottée dans le lithium (a) ou que le lithium ait été déposé puis fondu à la surface de la pastille (b).	65
Figure III.6. Image de microscopie électronique à balayage de la structure en toile formée par la croissance des dendrites de lithium (en clair)	67
Figure III.7. Densité de courant critique en fonction de la résistance surfacique spécifique.	68
Figure III.8. Illustration de l'interface entre le lithium en gris foncé et le LLZO en gris clair	69
Tableau III.2. Comparaison de valeurs d'ASR et de CCD de la littérature.....	70
Figure III.9. Évolution du potentiel à une densité de courant de $200 \mu\text{A.cm}^{-2}$ au cours de la diminution de la pression de l'empilement	72
Figure III.10. Images de microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires de la poudre de LLZO synthétisée par la voie citrate-nitrate à 900°C sous air.	77
Figure III.11. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de LLZO synthétisée ...	77
Figure III.12. Affinement par la méthode de Le Bail de la poudre de LLZO synthétisée....	78
Figure III.13. Diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de LLZO synthétisée (rouge), de la pastille de LLZO contenant 0% de LBO (bleu) et contenant 5% de LBO (rose).	79
Figure III.14. Affinement par la méthode de Le Bail de LLZO fritté sans Li_3BO_3	80
Figure III.15. Affinement par la méthode de Le Bail de LLZO fritté avec 5% de Li_3BO_3 ...	80
Figure III.16. Images de microscopie électronique à balayage avec les électrons rétrodiffusés de la surface polie d'une pastille frittée à 1150°C pendant 12h de LLZO contenant a) 0% Li_3BO_3 et b) 5% Li_3BO_3	82
Figure III.17. Cartographie élémentaire obtenue par spectroscopie à dispersion d'énergie d'une pastille polie de LLZO fritté à 1150°C pendant 12h sans Li_3BO_3	82
Figure III.18. Cartographie élémentaire obtenue par spectroscopie à dispersion d'énergie d'une pastille polie de LLZO fritté à 1150°C pendant 12h avec 5% de Li_3BO_3	83
Figure III.19. Cartographie élémentaire obtenue par microsonde électronique d'une pastille polie de LLZO fritté à 1150°C pendant 12h avec 5% de Li_3BO_3	83
Figure III.20. Résiduels de la partie réelle (bleu) et imaginaire (rouge) correspondants aux données d'impédance à 25°C d'une cellule Au/LLZO/Au sous l'application d'une perturbation de (a) 10mV et (b) 50 mV en fonction de la fréquence.	85
Figure III.21. a) Spectre d'impédance de 10 MHz à 100 Hz d'une pastille de LLZO fritté sans Li_3BO_3 et le circuit équivalent correspondant obtenu à 25°C avec des électrodes bloquantes d'or.....	85
Figure III.22. a) Spectres d'impédance d'une pastille de LLZO fritté sans Li_3BO_3 et le circuit équivalent correspondant obtenu à 25°C avec des électrodes bloquantes Au (cercles rouges) et non bloquantes constituées de l'alliage lithium-or (cercles bleus).....	87
Figure III.24. Tracé d'Arrhénius correspondant à la conductivité ionique en fonction de la température d'une pastille de LLZO fritté à 1150°C pendant 12 h sans Li_3BO_3	88
Figure III.25. Spectres d'impédance obtenus pour une pastille de LLZO frittée à 1150°C pendant 12 h sans Li_3BO_3 (cercles rouges) et avec 5% de Li_3BO_3 (cercles bleus) en utilisant des électrodes bloquantes d'or et en appliquant une perturbation d'une amplitude de 50 mV. ...	89

Figure III.27. Analyse de la distribution des temps de relaxation pour une pastille de LLZO frittée avec 5% de Li_3BO_3 à différentes températures entre 30°C et 60°C.	90
Figure III.28. Image de microscopie électronique à balayage de la jonction entre trois grain à la surface d'une pastille de LLZO avec 5% de LBO.	91
Figure III.29. Tracé d'Arrhénius correspondant à la conductivité ionique en fonction de la température d'une pastille de LLZO frittée avec 5% de Li_3BO_3 . Les données correspondantes au bulk et aux joints de grain sont données en rouge et en bleu respectivement.	92
Figure III.30. Spectre d'impédance de 10 MHz à 0,1 Hz de la pastille de LLZO contenant 5% en masse de LBO. Une perturbation de 50 mV a été appliquée et des électrodes d'or constituent les électrodes bloquantes.	93
Figure III.31. Polarisation DC à 22°C d'une pastille de LLZO frittée a) sans Li_3BO_3 b) avec 5% de Li_3BO_3 . Des électrodes bloquantes d'or ont été appliquées sur chaque face des pastilles et une tension de polarisation de 200 mV a été utilisée.	94
Figure III.32. Photographie d'une face d'une pastille de LLZO recouverte de lithium.	95
Figure III.33. Images de microscopie électronique à balayage des interfaces a) 0% Li_3BO_3 -LLZO Li et b) 5% Li_3BO_3 -LLZO Li.	95
Figure III.34. Spectres d'impédance à 25°C en utilisant des électrodes non bloquantes de lithium d'une pastille de LLZO frittée a) sans Li_3BO_3 b) avec 5% de Li_3BO_3	96
Tableau III.3. Paramètres de la modélisation des données d'impédance présentées Figure III.34.	97
Figure III.35. Spectres d'impédance à 25°C d'une pastille de LLZO avec 5% de LBO poli jusqu'à 10,3 μm (bleu) et 3 μm (rouge) avec des électrodes de lithium. Une perturbation de 10mV a été appliquée au système.	98
Figure III.36. Paramètres de la modélisation des données d'impédance présentées Figure III.35.	98
Figure III.37. Dépendance de la résistance de transfert de charge R_{CT} de l'interface LLZO/Li d'une pastille contenant 5% de LBO polie à 3 μm	99
Figure III.38. Images de microscopie électronique à balayage de l'interface a) 0% Li_3BO_3 -LLZO Li-Al et b) 5% Li_3BO_3 -LLZO Li-Al.	100
Figure III.39. Spectre d'impédance à 25°C en utilisant les électrodes non bloquantes Li-Al d'une pastille de LLZO frittée avec 5% de Li_3BO_3 et en exerçant une pression de 0,09 MPa à l'aide d'un ressort.	101
Figure III.40. Cyclage galvanostatique des cellules symétriques sous 0,09 MPa a) Li 0% Li_3BO_3 -LLZO Li, b) Li 5% Li_3BO_3 -LLZO Li et c) Li-Al 5% Li_3BO_3 -LLZO Li-Al à 25°C et à différentes densités de courant.	102
Figure III.41. Image de microscopie électronique à balayage de l'interface LLZO/Li-Al après le test de détermination du CCD.	103
Figure III.42. Spectres d'impédance à 25°C de la cellule symétrique Li-Al 5% Li_3BO_3 -LLZO Li-Al sous 0,09 MPa avant le test de détermination du CCD et après à différents temps	103
Figure III.43. a) Coefficient de diffusion des ions lithium en fonction de la température pour un temps de diffusion de 200 ms b) graphe d'Arrhénius du coefficient de diffusion calculés sur les intensités pour un temps de diffusion de 200 ms et c) évolution de la distance moyenne explorée (RMS) en fonction de la température pour un temps de diffusion de 200 ms.	105

Figure III.44. Spectre d'impédance de la cellule symétrique Li-Al 5% Li ₃ BO ₃ -LLZO Li-Al sous 0,4 MPa à 25°C.....	107
Figure III.45. Cyclage galvanostatique d'une cellule symétrique Li-Al 5% Li ₃ BO ₃ -LLZO Li-Al sous 0,4 MPa à 22°C et à différentes densités de courant. a) totalité du cyclage b) début du cyclage et c) agrandissement montrant le courant à partir duquel nous avons estimé qu'un court-circuit doux est apparu soit 350 μ A.cm ⁻²	107
Figure III.46. Spectre d'impédance à 25°C en utilisant les électrodes non bloquantes Li-Al d'une pastille de LLZO fritté avec 5% de Li ₃ BO ₃ avant (bleu) et après (rouge) le test de détermination de la densité de courant critique	108
Figure III.47. Cyclage galvanostatique à une densité de courant de 50 μ A.cm ⁻² et à 22°C des cellules symétriques Li-Al 5% Li ₃ BO ₃ -LLZO Li-Al à différentes pressions. a) sous une pression de 0,09 MPa, b) agrandissement du moment à partir duquel un court-circuit doux a été observé, c) sous une pression de 0,4 MPa et d) agrandissement du moment auquel une diminution de la polarisation a été observée.....	109
Figure IV.1. Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de la microstructure de pastilles de Li ₂ MoO ₄ (A), de Na ₂ Mo ₂ O ₇ (B), de LAGP (C), de 95LAGP-5PVDF-HFP (D) et de LiFePO ₄ (vue en coupe) (E)	126
Figure IV.2. Mécanisme du procédé de frittage à froid proposé d'après.....	127
Figure IV.3. Schéma d'illustration de la microstructure et des principaux mécanismes impliqués dans le procédé de frittage à froid	128
Figure IV.4. Influence de la température sur la densité relative finale du LAGP pour une pression fixée à 400 MPa pendant 20 min.	129
Figure IV.5. Graphique d'Arrhénius du LAGP fritté à froid avec de l'éthanol (bleu clair) ou de l'eau (rose) comme phase liquide, du LAGP fritté à froid avec de l'éthanol ayant subi un post traitement à 650°C (noir), du LAGP vitreux obtenu à 1450°C puis trempé (rouge), du LAGP vitreux ayant subi un post traitement à 600°C (gris) ou à 800°C (vert clair) et du composite LAGP-PVDF fritté à froid et mouillé d'électrolyte liquide organique.....	130
Figure IV.6. Schéma du procédé de frittage à froid des composites céramique-sel de lithium	131
Figure IV.7. Densité relative et conductivité ionique à 20°C des composites frittés à froid LAGP-LiTFSI (a) et LATP-LiTFSI (b) en fonction de la quantité de LiTFSI. Log(sT)= f(1/T) pour des composites frittés à froid LAGP- LiTFSI (c) et LATP-LiTFSI (d).	132
Figure IV.8. Microstructure du LLZO fritté à froid à 120°C.	133
Figure IV.9. Conductivité ionique en fonction de la température selon la quantité de DMF.	134
Figure IV.10. (a) Profil de charge/décharge de la cellule LFP/LLZO/LTO densifiée à 120°C pendant 1,5h par le procédé de frittage à froid et (b) capacité de décharge et efficacité coulombique de la cellule à 0,25C à température ambiante.....	135
Figure IV.11. Densité relative finale du LiFePO ₄ obtenue avec ajout d'une phase liquide (noir) et sans phase liquide (rouge)	136
Figure IV.12. Image MET de LiFePO ₄ fritté à froid sous 750 MPa à 240°C montrant une structure densifiée avec la formation de jonctions entre grains	136
Figure IV.13. Profils de charge/décharge d'une électrode composite LFP/C/PVDF (80 :10 :10) frittée à froid (89% de densité relative) à différentes densités de courant	137

Figure IV.14. Image de microscopie électronique à balayage d'une vue en coupe de l'électrode composite LFP-CNF.....	138
Figure IV.15. Image de Microscopie Électronique à Transmission de l'électrode composite et cartographie de Spectroscopie de Rayon X à Dispersion d'Énergie correspondante	138
Figure IV.16. Profils de charge/décharge de l'électrode composite LFP-CNF (33 μm) à différentes densités de courant.....	139
Figure IV.17. Image de microscopie électronique à transmission en champ clair du V_2O_5 fritté à 120°C par le procédé de frittage à froid. Aperçu des joints de grains (a), joints de grains cristallins (b), joints de grains avec phase cristalline/amorphe (c) joints de grains avec phase cristalline/amorphe avec apparition de cristaux nanométriques (cercle jaune) (d)	140
Figure IV.18. Densité finale du composite V_2O_5 -CNF en fonction de la quantité de CNF	141
Figure IV.19. Conductivité électronique (mesure en 4 points) des composites V_2O_5 -CNF en fonction de la quantité de CNF	141
Figure IV.20. Capacité gravimétrique à différents régimes de décharge pour les différentes compositions d'électrode	142
Figure IV.21. Dispositif utilisé pour le frittage à froid. (a) presse hydraulique manuelle et régulateur de température, (b) cylindre en PEEK, plongeur inférieur (petit) et supérieur (grand) et (c) collier chauffant muni d'un thermocouple.	144
Figure IV.22. Image de microscopie électronique à balayage de la poudre de LLZO utilisée pour le procédé de frittage à froid	145
Figure IV.23. Spectres d'impédance à 25°C des pastilles de LLZO frittées dans différentes conditions avec du DMF et une solution de PPC/ LiClO_4	146
Figure IV.24. Diagrammes de diffraction des rayons X de la poudre de LLZO initiale (bleu) et d'une pastille de LLZO frittée à l'issue du procédé de frittage à froid	147
Figure IV.25. Images de microscopie électronique à balayage de la surface d'une pastille de LLZO frittée à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF. Images en (a) électrons secondaires et (b) électrons rétrodiffusés.	148
Figure IV.26. Spectre d'impédance à 25°C de la pastille de LLZO frittée à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF.....	148
Figure IV.27. Images de microscopie électronique à balayage de la surface d'une pastille de LLZO frittée à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF et une solution de PPC/ LiClO_4 . Images en (a) électrons secondaires et (b) électrons rétrodiffusés.....	149
Figure IV.28. Spectre d'impédance à 25°C de la pastille de LLZO frittée à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF et une solution de PPC/ LiClO_4	150
Figure IV.29. (a) Spectres d'impédance à 25°C des pastilles de LLZO frittées avec ou sans PPC/ LiClO_4 à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF et (b) distribution des temps de relaxation correspondante. Une perturbation de 10 mV a été appliquée.	151
Figure IV.30. Graphe d'Arrhénius de la pastille de LLZO frittée à froid à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF et une solution de PPC/ LiClO_4	152
Figure IV.31. Conductivité ionique de la pastille LLZO+PEGM/PEGDM/MTFSiLi. (a) Spectres d'impédance à 25°C de la pastille de LLZO contenant le polymère PEGM/PEGDM/MTFSiLi frittée à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa avec du DMF.....	153
Figure IV.32. De bas en haut : spectres infrarouge du DMF, du LiClO_4 , du PPC, du PPC/ LiClO_4 , du LLZO, du LLZO fritté sans PPC/ LiClO_4 et avec du DMF, du LLZO fritté avec du PPC/ LiClO_4 et avec du DMF.....	155

Figure IV.33. Analyse thermogravimétrique du LLZO fritté avec le PPC/LiClO ₄ /DMF à 120°C sous 400 MPa pendant 1,5h (10°C/min, sous air).....	155
Figure IV.34. Voltammétrie cyclique pour (a) une pastille de LLZO frittée sans PPC/LiClO ₄ et (b) une pastille de LLZO frittée avec du PPC/LiClO ₄ à 10 mV.s ⁻¹ et à 25°C.....	156
Figure IV.35. Profil de cyclage de la cellule symétrique Li/LP30/LLZO-PPC-LiClO ₄ -DMF/LP30/Li à un courant de 75 µA.cm ⁻² pendant (a) 200h et (b) agrandissement entre 160h et 180h. Une pression de 0,09 MPa a été exercée sur la cellule.	157
Figure IV.36. Diagramme de diffraction des rayons X du (a) côté de l'électrode positive et (b) côté de l'électrode négative.....	161
Figure IV.37. Image de microscopie électronique à balayage d'une batterie tout solide LFP/LLZO/LTO. (a) côté positif LFP/LLZO et (b) côté négatif LLZO/LTO. Analyse EDS de l'électrode de (c) LFP et (d) LTO.....	162
Figure IV.38. (a) Profils du potentiel et du courant au cours du temps, (b) profil des 5 premières charges/décharges, (c) capacité incrémentale du premier cycle en fonction du potentiel et (d) capacité de décharge (rouge) et efficacité coulombique (bleu) d'une cellule LFP/LLZO/LTO dont l'épaisseur des électrodes vaut environ 55 µm.....	163
Figure IV.39. (a) Profils du potentiel et du courant au cours du temps, (b) profil des 5 premières charges/décharges, (c) capacité incrémentale du premier cycle en fonction du potentiel et (d) capacité de décharge (rouge) et efficacité coulombique (bleu) d'une cellule avec des électrodes plus fines (environ 30 µm).	164
Figure IV.40. (a) Profils du potentiel et du courant au cours du temps, (b) profil des 5 premières charges/décharges, (c) capacité incrémentale du premier cycle en fonction du potentiel et (d) capacité de décharge (rouge) et efficacité coulombique (bleu) d'une cellule assemblée sous argon avec 3 µL de DMF (15% en masse au total) dans les électrodes lors de l'empilement dans le dispositif de frittage à froid.....	166
Figure IV.41. Spectres d'impédance à 25°C de la cellule symétrique (a) LFP/électrolyte/LFP, (b) LTO/électrolyte/LTO et (c) de la cellule complète LFP/électrolyte/LTO.....	168
Tableau IV.2. Valeurs de résistance et de capacité des éléments des circuits équivalents présentés ci-avant.	169
Figure IV.42. (a) Profils du potentiel et du courant au cours du temps, (b) profil des 5 premières charge/décharge, (c) capacité incrémentale du premier cycle en fonction du potentiel et (d) capacité de décharge (rouge) et efficacité coulombique (bleu) d'une cellule assemblée sous argon avec 227 µL d'une solution de PPC/LiClO ₄ à 30 g.L ⁻¹ /15 g.L ⁻¹ et 13% en masse de DMF.	170
Figure IV.43. (a) Spectres d'impédance à 25°C de la batterie densifiée à 120°C pendant 1,5h sous 400 MPa pour laquelle une solution moins concentrée en PPC et LiClO ₄ a été ajoutée au LLZO avant et après cyclage et (b) agrandissement de la partie haute fréquence.	171
Figure IV.44. Profil des 5 premières charge/décharge d'une batterie LFP-LZO/électrolyte/LTO-LLZO.	172
Figure IV.45. Profils de charge d'une batterie « sans lithium » avec (a) un collecteur d'acier 304 et (b) un collecteur d'acier 304 sur lequel 10 nm d'aluminium a été déposé..	175
Figure IV.46. Résultats des tests électriques d'une batterie LFP/LLZO/AgC.	177
Figure A.1.1. Séquence d'écho avec gradient de champ	193
Figure A.1.2. Exemple d'ajustement pour une mesure de T ₁ . Une seule valeur de T ₁ suffit pour bien rendre compte des points expérimentaux.	194

Figure A.1.3. Exemples d'ajustement pour une mesure de T_2 . Une seule valeur de T_2 ne suffit pas pour bien rendre compte des points expérimentaux (à gauche). Deux valeurs de T_2 sont nécessaires pour obtenir un bon fit (à droite).....	195
Figure A.2.1 Analyse EDX de la pastille LLZO/PPC/ LiClO_4	196
Figure A.3.1 Dispositif de test sous pression. Le capteur de pression (en bleu sur l'image) est situé à la base du dispositif.	203

