Étude de la stabilité des interfaces dans les batteries tout-solide au lithium

Cédric Barcha

▶ **To cite this version:**

Cédric Barcha. Étude de la stabilité des interfaces dans les batteries tout-solide au lithium. Matériaux. Université de Picardie Jules Verne, 2021. Français. NNT : 2021AMIE0095 . tel-03945249

HAL Id: tel-03945249
https://theses.hal.science/tel-03945249

Submitted on 18 Jan 2023

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

Mention Chimie
Spécialité Chimie et Electrochimie des Solides

présentée à ***l'Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)***

de l'Université de Picardie Jules Verne

par

Cédric BARCHA

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

Étude de la stabilité des interfaces dans les batteries tout-solide au lithium

Soutenue le 17 Décembre 2021, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M^me^ A. Pradel, Directrice de recherche, ICGM	**Présidente / Examinatrice**
M^r^ F. Cuevas, Directeur de recherche, ICMPE	**Rapporteur**
M^r^ F. Le Cras, Directeur de recherche CEA, LITEN / ICMCB	**Rapporteur**
M^r^ D. Guyomard, Directeur de recherche émérite, IMN	**Examinateur**
M^r^ R. Dedryvere, Professeur des universités, UPPA / IPREM	**Examinateur**
M^r^ C. Masquelier, Professeur des universités, UPJV / LRCS	**Directeur de thèse**
M^r^ V. Seznec, Maître de conférences, UPJV / LRCS	**Co-encadrant**
M^me^ N. Delpuech, Ingénieure, Groupe Renault	**Co-encadrante**
M^r^ L. Madec, Chargé de recherche, UPPA / IPREM	**Membre invité**

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été réalisés conjointement au **Laboratoire de Réactivité et Chimie du Solide** (LRCS ; Amiens), à **l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux** (IPREM ; Pau), et ont été financés par le **Groupe RENAULT** (thèse Cifre). Je tiens donc tout d'abord à remercier ces trois organismes, ainsi que l'**ANRT**, le **RS2E**, le **CNRS**, et l'**UPJV** pour le financement et/ou la réalisation de ce sujet de thèse.

Je remercie également les membres du jury, Mme Annie Pradel, Mr Dominique Guyomard, Mr Frédéric Le Cras, et Mr Fermin Cuevas pour avoir accepté de juger mes travaux de recherche en tant que rapporteurs et examinateurs. Les discussions lors de la soutenance de thèse furent très intéressantes et enrichissantes, merci à vous 4.

Je tiens sincèrement à exprimer toute ma gratitude envers tous mes encadrants, Christian Masquelier (directeur de thèse ; LRCS), Vincent Seznec (encadrant ; LRCS), Nathalie Delpuech (encadrante ; Groupe RENAULT), Rémi Dedryvere (encadrant ; IPREM) et Lénaïc Madec (encadrant ; IPREM), pour m'avoir offert la possibilité de réaliser cette belle thèse sous votre responsabilité, et pour votre aide et apprentissage durant ces 3 années, avec un beau résultat à la clé, ce fut un plaisir de travailler avec vous. Merci aussi pour vos précieux conseils de présentation, en effet en repensant à mon tout premier meeting ASSB de 2018 (avec mes fameux « screen-shot » lors de ma toute première réunion, qui m'ont valu des remarques « un peu animées »), et la présentation finale de soutenance de thèse de 2021, il y eut pas mal de progrès en 3 ans que je vous dois à tous, comme on dit c'est en tombant qu'on apprend à se relever, donc merci à vous tous.

Je tiens aussi à remercier le frérot, mon collègue et ami proche Xavier Randrema, qui à de nombreuses reprises durant ces 3 années m'a aidé et soutenu, et sans qui cette expérience aurait été totalement différente, sans oublier « La ChouCh » alias Mehdi Chouchane, et « Le Big O » alias Oier Arcelus, de loin les 3 meilleures rencontres durant cette thèse. On se reverra tous pour sûr que ce soit en Amérique du Nord, en Espagne ou ailleurs encore.

Je remercie aussi « les anciens » de la team ASSB et amis, qui m'ont tous un moment ou un autre aidé, que ce soit « Le Big T » aka Théodosios Famprikis, « Lord Kudu » aka Ulas Kudu, et « El Colonel » aka Ronan Le Ruyet.

Bien sûr, cette expérience n'aurait pas été la même sans un bon collègue de bureau, alors merci à toi Mr Bolmont pour ton soutien, les nombreux services rendus, et les bons moments passés dans notre bureau (oui je crois qu'à un moment ou un autre les bureaux à côté du nôtre ont dû nous prendre pour des fous, mais ce n'est pas grave, « on assume tout…ou presque »).

Merci aussi à François Rabuel et Tristan Lombard pour leurs aides, conseils, et nombreux services rendus en ASSB, sans oublier les salutations matinales de François, ça va me faire bizarre maintenant de ne plus avoir de bleu au bras le matin (il n'est pas méchant en vrai, je vous rassure). Et bien sûr parler de ces deux-là, sans parler de JB (Mr Chabert), Mr Rabette, ainsi que Mariana et son rire légendaire qui s'entend à des kilomètres à la ronde, serait une erreur fatale, alors merci aussi à vous 3 pour les bons moments passés ensemble.

Merci aussi à toute la team Renault, pour votre accueil au sein du groupe, votre aide et votre soutien durant ces 3 années (Pierre Tran-Van, Mohamed Chakir, Tomohiro Mitsuyama et toute l'équipe DEA-IREB Battery Innovation).

Je remercie également tout le personnel de l'IPREM, qui m'aura très chaleureusement accueilli et aidé durant les quelques séjours réalisés sur ces 3 années (Julien, Jef, Laure, Nicolas, Youn, Mathieu, Yann, JB, Gab, Christopher, Cécile, Dominique…) merci à tous, j'en garderai un très bon souvenir.

Cette thèse a aussi été marquée par de nombreuses collaborations, dont une qui me tient particulièrement à cœur concernant le projet de cellule operando ASSB pour de la diffraction de neutrons, avec Emmanuelle Suard de l'ILL. Merci à toi Emmanuelle pour ta gentillesse et ton aide durant cette étude qui s'est avérée plus compliquée que prévu, mais qui nous a quand même donné de beaux résultats.

La liste est longue mais je remercie aussi toutes les personnes avec qui j'ai pu collaborer durant cette étude (Mathieu Morcrette, Virginie, Arash, Jean Noël, Carine, Claude, Junghan, Sylvie et Alexis, Raphaël, Maxime Hallot et Christophe Lethien de l'IEMN).

Trois ans de thèse au LRCS, c'est aussi et surtout pleins de belles rencontres de doctorants et postdoctorants venant des quatre coins du monde, alors merci à toute la team doc et postdoc du LRCS, pour les nombreuses sorties et soirées passés ensemble, que ce soit aux QG « Le Delirum

Café » et « My Goodness » les jeudis soirs, ou encore les célébrations en tout genre chez les uns et les autres, je n'oublierai pas ces 3 années en grande partie grâce à vous tous (Scott, Mariana, Arina, Sema, Abbos, Laurita, Eunike, Adolfo, Junghan, Zeliang, Sorina, Roberto etc etc la liste est beaucoup trop longue).

Et plus globalement, je remercie tout le personnel du LRCS, permanent et non permanent.

Photo LRCS 2021 (merci à tous !!!)

J'ai aussi une pensée toute particulière pour Anouk Galtayries de Chimie Paris Tech et Annie Brossas de l'UPMC Paris 6, sans qui je n'aurais pas pu trouver ce sujet de thèse. Merci aussi à vous deux pour votre soutien durant le M2 et votre aide lors de la recherche de thèse.

Enfin, merci à ma famille et amis pour votre soutien durant ces 3 ans.

Glossaire

ACN : Acétonitrile

« Annealed » : Recuit (faisant référence au recuit de l'argyrodite après broyage)

ALD : Atomic Layer Deposition

ASSB: All-Solid-State-Batter(y)(ies) (Batterie(s) tout-solide)

ATG : Analyse thermogravimétrique

« Ball-Milled » : Broyage (argyrodite broyée) à bille

« Coating » : Revêtement ; « Coated » : Revêtu ; « Crack » : Fissure

DFT : Density-Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la densité)

DMC : Dimethyl Carbonate (carbonate de diméthyle)

DME : Diméthyl glycol, dit aussi éthylène glycol diméthyl éther

DRX : Diffraction des Rayons X

DSC : Differential Scanning Calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)

Ea : Énergie d'Activation

EC : Ethylene Carbonate (carbonate d'éthylène)

EDX : Energie Dispersive de rayons X

EtOH : Ethanol

« Fast-Charging » : Chargement rapide

LCO : $LiCoO_2$ (oxyde mixte de cobalt et de lithium)

LP30 : 1,2 M $LiPF_6$ dans EC/DMC

$LiPF_6$: Lithium hexafluorophosphate

$Li_{(M)}$: Lithium métallique ; Li_2S : Sulfure de lithium ; LiCl : Chlorure de lithium

Li_6PS_5Cl : Argyrodite

LTO : $Li_4Ti_5O_{12}$ (titanate de lithium)

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

NMC : $LiNi_xMn_yCo_zO_2$ (oxyde mixte de nickel, manganèse, cobalt et de lithium)

PEO : Poly(oxyéthylène)

rpm : Rotation per minute (tour / rotation par minute)

SEI : Solid Electrolyte Interphase (Interphase entre l'électrode négative et l'électrolyte)

« Stacking » : Empilement

THF : Tétrahydrofurane

VGCF : Vapor Grown Carbon Fiber (Nanofibre de carbone)

XPS : X-ray photoelectron spectrometry (Spectrométrie photoélectronique X)

WLTP : Worldwide Harmonized Light-Duty Vehicles Test Procedure

Sommaire

Chapitre 0 : Place du stockage énergétique dans l'urgence climatique 1

Chapitre I : État de l'art 11

1. Introduction 11
2. La batterie lithium-ion 11
3. Le véhicule électrique 18
4. Limitations du Li-ion 22
5. La batterie tout-solide 24
   5.1. Électrolytes solides 27
      5.1.1. Électrolytes solides polymères 28
      5.1.2. Électrolytes solides inorganiques : le cas des oxydes et des phosphates 28
         i. La famille des Grenats 28
         ii. Les LISICON 30
         iii. Les Pérovskites 30
         iv. Les NASICON 31
         v. Les LIPON 32
      5.1.3. Électrolytes solides inorganiques : le cas des sulfures 32
         i. Les Thio-LISICON 32
         ii. LGPS : le matériau qui a relancé le tout-solide inorganique 33
         iii. Binaire Li_2S-P_2S_5 34
         iv. La famille des argyrodites 35
   5.2. Différents types de batteries tout-solide 37
   5.3. Procédés de fabrication 38
   5.4. Engouement (buzz !!) autour de la technologie « tout-solide » 42
   5.5. Faisabilité de la technologie 45
      5.5.1. Densité d'énergie 45
      5.5.2. Le recyclage 46
      5.5.3. De nombreux challenges à relever 48
      5.5.4. Importance des techniques de caractérisation par operando 50
6. Objectifs de thèse 51

Chapitre II : Étude de Li_6PS_5Cl en tant qu'électrolyte pour batterie tout-solide 53
1. Introduction 53
2. Étude bibliographique autour de l'argyrodite 53
2.1. Cristallographie : Li_6PS_5Cl 53
2.2. Synthèses de l'argyrodite 54
2.2.1. Synthèses par voie sèche 54
i. Première synthèse d'argyrodite de lithium par Deiseroth 55
ii. Mécanosynthèse et traitement thermique 55
iii. Impact de la trempe / refroidissement rapide après recuit 57
iv. Frittage 57
2.2.2. Synthèse par voie liquide 60
i. Dissolution – précipitation 61
ii. Procédé en solution 61
2.3. Stratégies de substitutions 63
2.3.1. Introduction de lacunes sur le sous-réseau lithium 63
2.3.2. Dopage de la structure argyrodite 66
3. Stabilité de Li_6PS_5Cl 69
3.1. Synthèse et caractérisations de l'argyrodite 69
3.1.1. Caractérisation par Diffraction de Rayons X 70
3.1.2. Caractérisation par spectroscopie RAMAN 72
3.1.3. Caractérisation par Spectroscopie de Photoélectrons (XPS) 74
3.1.4. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage 76
3.1.5. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique 77
i. Impact de la pression de fabrication des pastilles 80
ii. Impact de la pression exercée durant la mesure 81
iii. Impact de la température et des électrodes utilisées 85
3.1.6. Conclusion 87
3.2. Stabilité électrochimique de l'argyrodite Li_6PS_5Cl 88
3.2.1. Stabilité électrochimique en potentiel : de 0 à 5V vs Li^+/Li 88
i. Étude par voltammétrie cyclique 89
ii. Étude par cyclage électrochimique galvanostatique 90
iii. Impact de la densité de courant 91
iv. Impact de l'additif carboné 93
v. Impact de la pression durant le cyclage électrochimique 95
3.2.2. Conclusion 98

3.3. Stabilité de l'interface lithium / Li_6PS_5Cl 99
3.3.1. Stabilité mécanique de l'interface lithium / Li_6PS_5Cl 100
i. Impact de la pression sur l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl 101
ii. Impact de la densité de courant à pression fixe 106
iii. Conclusion 109
3.3.2. Stabilité chimique de l'interface lithium / Li_6PS_5Cl 110
i. Interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl : décomposition à courant nul 113
ii. Interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl : décomposition sous courant 114
iii. Impact de la densité de courant sur la dégradation chimique 116
iv. Conclusion 119
4. L'argyrodite en batterie tout-solide 120
4.1. Batterie tout-solide à l'échelle du laboratoire 121
4.1.1. Stabilité mécanique en configuration ASSB 122
i. Impact de la pression appliquée durant cyclage 122
ii. Impact de la pression de fabrication 125
4.1.2. Stabilité structurale de la phase Li_6PS_5Cl en configuration ASSB 129
i. Diffraction de rayons X operando 129
ii. Test de validité de cellule operando pour diffraction de neutrons 132
4.1.3. Stabilité chimique de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl en configuration ASSB 134
4.1.4. Conclusion 136
5. Conclusion générale 136

Chapitre III : Protection de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique 139
1. Introduction 139
2. Stratégies de stabilisation de l'interface $Li_{(M)}$ / électrolyte solide 139
2.1. Utilisation d'alliages 139
2.2. Utilisation d'interphases polymères 140
2.3. Formulation d'électrolytes hybrides (polymère / inorganique) 141
2.4. Dopage de l'argyrodite 144
2.5. Dépôts d'interphases par CVD / PVD/ ALD 145
2.6. Utilisation de composés binaires de lithium 145
2.7. Stratégies utilisées pour cette étude 146
3. Protection de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique : dépôt de LiCl et Li_2S à la surface du lithium métallique 147
3.1. Dip-coating de LiCl et Li_2S 147
3.1.1. Sélection des solvants 147
3.1.2. Procédé de dépôt 148
3.2. Slow-Evaporation Process 151
3.2.1. Impact de la concentration : tests sans pression durant cyclage 153
3.2.2. Impact de la concentration : tests avec pression durant cyclage 158
i. Cas du lithium métallique revêtu par Li_2S 158
ii. Cas du lithium métallique revêtu par LiCl 159
3.2.3. Stabilité chimique et électrochimique du dépôt de LiCl 165
i. Cellules symétriques à courant nul 168
ii. Cellules symétriques cyclées 171
iii. Test en batteries tout-solide 175
3.3. Conclusion 179
4. Atomic Layer Deposition de Li_3PO_4 et Al_2O_3 181
4.1. Principe de l'Atomic Layer Deposition 181
4.2. Dépôt de Al_2O_3 et Li_3PO_4 sur $Li_{(M)}$ 184
4.3. Dépôt de Al_2O_3 et Li_3PO_4 sur des pastilles d'argyrodites 187
i. Cellules symétriques à courant nul 194
ii. Cellules symétriques cyclées 196
4.4. Conclusion 198

Conclusion générale 199
1. Stabilité mécanique de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl : impact de la pression 199
2. Stabilité électrochimique de Li_6PS_5Cl 200
3. Stabilité structurale de Li_6PS_5Cl 201
4. Stabilité chimique de Li_6PS_5Cl vis-à-vis du $Li_{(M)}$ 201
4.1. Réduction de l'argyrodite versus $Li_{(M)}$ 201
4.2. Stratégies de protection de l'argyrodite vis-à-vis du lithium 202
5. Un peu de réalisme 202

Annexes 207

Bibliographie 215

Chapitre 0 : Place du stockage énergétique dans l'urgence climatique

Les problèmes actuels liés au réchauffement climatique nous obligent à revoir nos modes de production et de consommation d'énergie. En effet, la hausse des températures mondiale se fait de plus en plus ressentir, avec une augmentation importante et constante depuis les années 1970. Les données clés montrent une augmentation de la température mondiale de + 1,1 °C sur la période 1900 - 2019 (**Figure 0.1.a**), ainsi qu'une évolution des émissions mondiales de CO_2 de + 67% sur la période 1990 - 2018 [1]. L'été 2021 (juillet et août) s'est avéré être un véritable signal d'alerte, en raison des nombreux grands incendies à travers la planète (Californie, Sibérie, Turquie, Grèce…) et qui ont à leur tour provoqué des émissions de CO_2 records en 2 mois (**Figure 0.1.b**) [2].

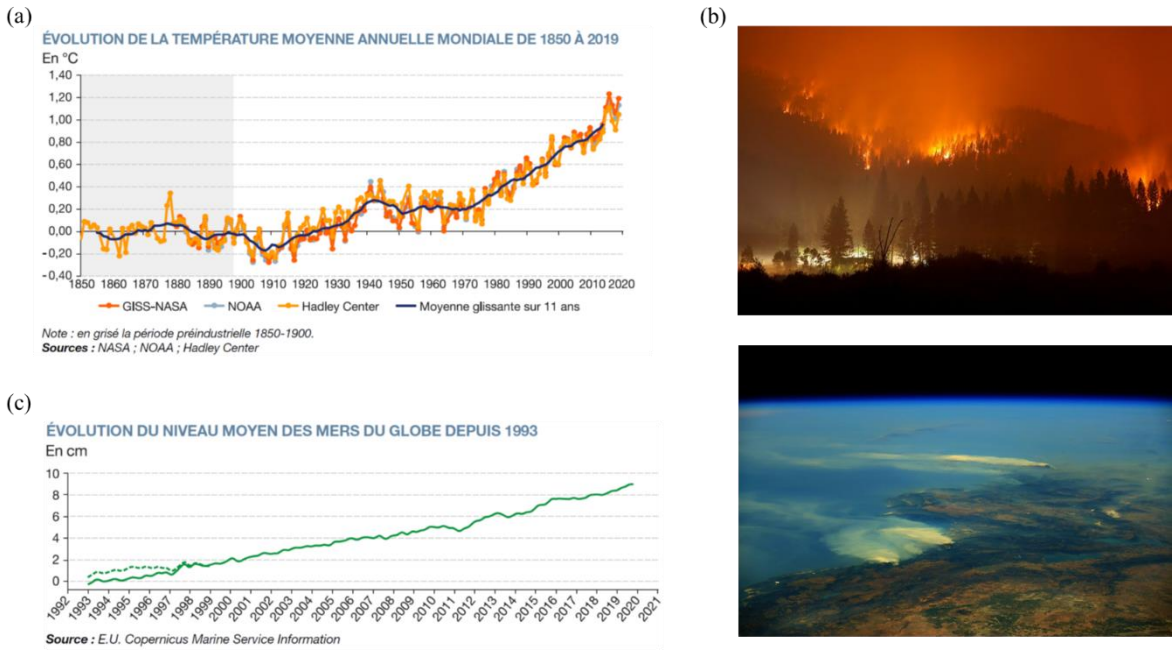


Figure 0.1 *: (a) Évolution de la température moyenne annuelle mondiale de 1850 à 2019* [1]*; (b) Photo des feux de forêt en Californie (été 2021)* [2] *et photo des feux en Turquie (été 2021) prise de la station spatiale internationale (ISS) par Thomas Pesquet* [3]*; (c) Évolution du niveau moyen des mers du globe depuis 1993* [1].

L’augmentation des températures provoque une perte importante de la glace dans les régions polaires. Au Groenland, la masse de la calotte glaciaire s’est réduite en moyenne de 268 gigatonnes par an ($Gt.an^{-1}$), entre 2002 et 2019 [1]. De même, le niveau moyen de la mer s’élève de plus en plus, et s’est accéléré durant les dernières années pour atteindre 3,3 $mm.an^{-1}$ sur la période 1993 - 2019, soit + 9 cm d’élévation du niveau moyen des mers entre 1993 et 2019, contre 1,7 $mm.an^{-1}$ sur la période 1901 - 2010 (**Figure 0.1.c**) [1].

La transition énergétique est donc urgente, et passe par la réduction de la place des énergies fossiles ainsi que le développement d’énergies renouvelables, telles que l’énergie solaire, l’éolien, la géothermie, l’hydroélectricité, ou encore la combustion de la biomasse, afin de minimiser les effets sur l’environnement, tout en diminuant la production de gaz à effet de serre.

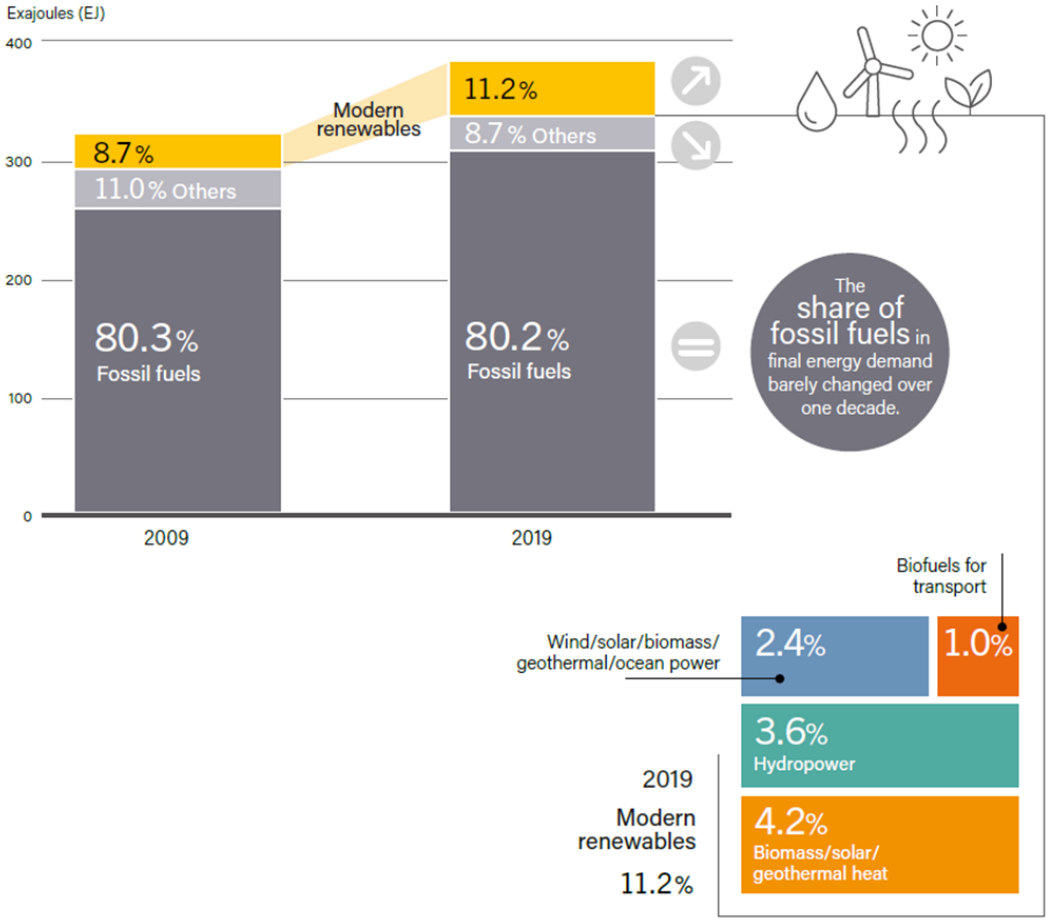


***Figure 0.2** : Part estimée des énergies renouvelables dans la consommation d'énergie mondiale de 2014 à 2019* [4].

En 2009, les énergies renouvelables fournissaient environ 8,7 % de la consommation d'énergie mondiale **(Figure 0.2**). En 2019, cela représentait une part d’environ 11,2 % de la consommation totale d'énergie, soit une augmentation de 29 % par rapport à 2009. Concernant

les énergies fossiles, il n'y a pas d'évolution notable entre 2009 et 2019 (légère baisse de 0,1 %), ce qui est encore largement insuffisant si nous souhaitons respecter les accords de Paris sur le climat [5] [1], à savoir de maintenir à long terme une hausse des températures en dessous des 2°C d'ici 2100. L'utilisation importante d'énergie d'origine fossile ne permettra pas de respecter ces accords.

En 2018, la demande énergétique mondiale a augmenté d'environ 2,3 % au cours de cette seule année, ce qui est la plus forte augmentation en une décennie, principalement à cause de la forte croissance économique mondiale (+ 3,7%) et de la demande accrue de chauffage dû au refroidissement dans certaines régions. La Chine, les États-Unis et l'Inde ont représenté à eux seuls près de 70 % de l'augmentation totale de la demande [6] [7]. Cette augmentation de la consommation de combustibles fossiles a malheureusement entraîné une augmentation des émissions mondiales de CO_2 d'environ 1,7 % au cours de l'année.

En France, le parc de production énergétique en 2020 est majoritairement constitué du nucléaire avec plus de 67,1 % de la production totale d'énergie (-11,6 % par rapport à 2019), suivi par l'hydraulique avec 13% (+ 8,4 % par rapport à 2019), l'éolien avec 7,9% (+ 17,3 % par rapport à 2019), la géothermie avec 7,5% (-10,6 % par rapport à 2019), le solaire avec 2,5% (+ 2,3 % par rapport à 2019), et les bioénergies avec 1,9% (-0,8 % par rapport à 2019) [8]. La France est donc l'un des pays ayant le plus recours aux énergies décarbonées.

L'énergie nucléaire fait encore grandement débat en France de par les récents incidents, notamment celui de Fukushima en 2011. Cependant que l'on est pro ou antinucléaire, cette énergie reste décarbonée par rapport aux centrales à charbons en ce qui concerne le changement climatique. De plus, il serait difficile de s'en passer aujourd'hui en France, car la France est majoritairement dépendante de cette énergie.

Nous pouvons cependant constater une baisse de 11 % de la consommation d'énergie d'origine nucléaire en France par rapport à 2019, ainsi qu'une hausse des énergies renouvelables telles que l'hydraulique (+8,4 %), le solaire (+2,3 %) et principalement l'éolien (+17,3 %). La production d'origine éolienne dépasse celle des centrales à gaz et devient la troisième source de production d'électricité en France après le nucléaire et l'hydraulique. À titre de comparaison, le parc énergétique de l'Allemagne est constitué majoritairement d'énergie éolienne (première source d'électricité en Allemagne en 2020), avec 25,6 %, suivie par le charbon avec 24,8 %, le gaz avec 13,6 %, le nucléaire avec 12,1 %, le photovoltaïque avec 9 % puis le biogaz avec 6 % [9]. Nous pouvons donc constater d'une part que l'Allemagne mise beaucoup sur les énergies

renouvelables, puisque le secteur éolien a fourni la plus grande partie de l'électricité produite sur le sol allemand (première d'Europe en termes d'énergie éolienne, suivie par l'Espagne, le Royaume-Uni et la France), mais d'autre part l'Allemagne conjugue toujours avec des énergies fossiles telles que les centrales à charbon qui représentent un quart de l'énergie produite pour compenser le déficit de production lié à l'arrêt de ses centrales nucléaires.

Le stockage de l'énergie a un rôle majeur à jouer dans cette transition. En effet, l'un des principaux freins au développement des énergies renouvelables est leurs intermittences. Le caractère fluctuant de nombreuses sources d'énergie durables tout au long de la journée, mais aussi de l'année est un véritable problème, d'où la nécessité de pouvoir stocker une grande partie de ces énergies.

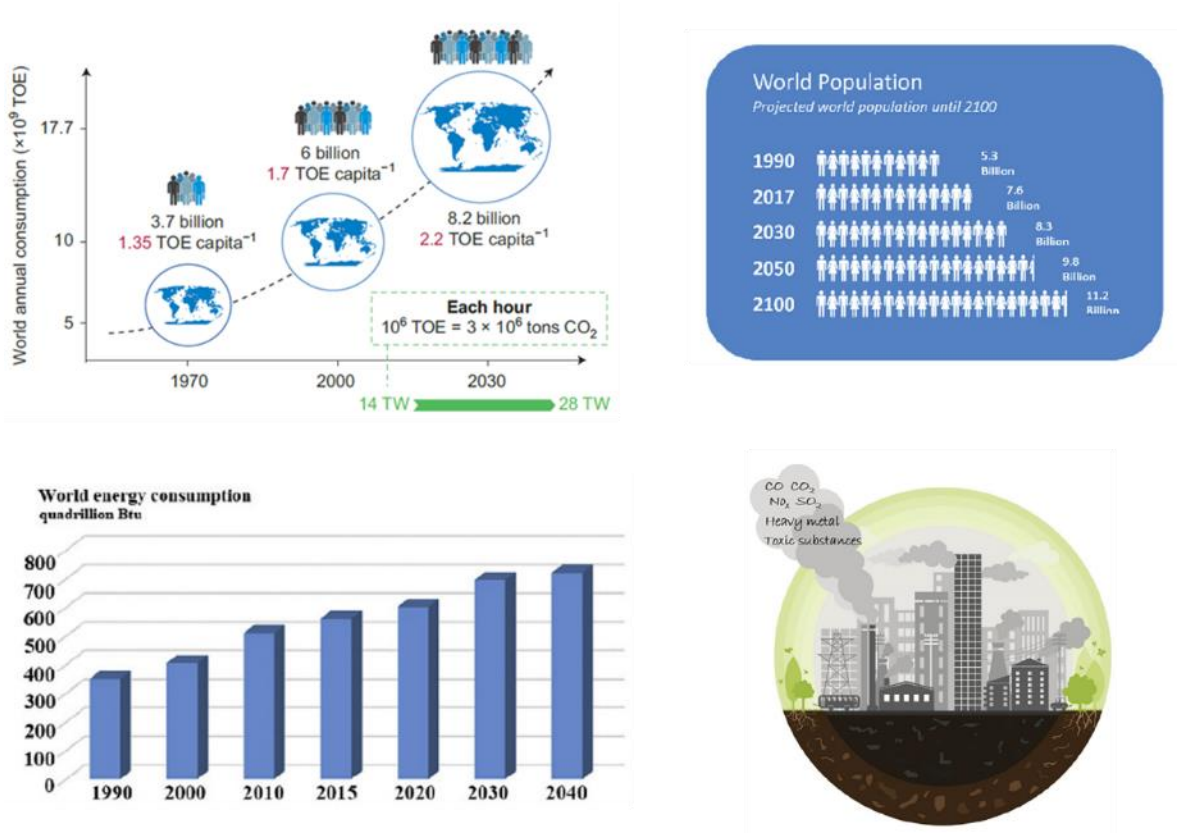


***Figure 0.3** : Évolution / Prévision de la population mondiale et des besoins énergétiques jusqu'à 2040* [10][11]

À titre d'exemple, en 2010 l'humanité consommait l'énergie à un rythme de 14.10^{12} $J.s^{-1}$ (14 Térawatts), et dans le même temps il était possible de stocker seulement 0,12 Térawatt, c'est-à-dire à peine 1 % de ce que nous consommons [10]. Il est estimé qu'en 2050, l'humanité consommera environ 50 Térawatts (**Figure 0.3**). Cela n'est donc pour le moment pas assez

pour que l'on puisse espérer commuter notre consommation d'énergie en grande quantité, vers les énergies renouvelables. Les méthodes de production d'énergies renouvelables mais aussi les moyens de stockage d'énergie doivent être améliorées afin de pouvoir subvenir à ce besoin grandissant et imminent.

Il existe aujourd'hui deux grands domaines du stockage de l'énergie : le stockage dit stationnaire, et le stockage dit mobile. Le stockage stationnaire correspond à des dispositifs de stockage fixes, généralement associés à des méthodes de production d'énergies renouvelables, telles que les fermes solaires. Le stockage mobile correspond aux dispositifs de stockage dits nomades comme les moyens de transport ou les appareils électroniques. Dans le cadre de ce projet de recherche, nous nous concentrerons principalement sur le stockage pour une application automobile (donc du stockage dit mobile).

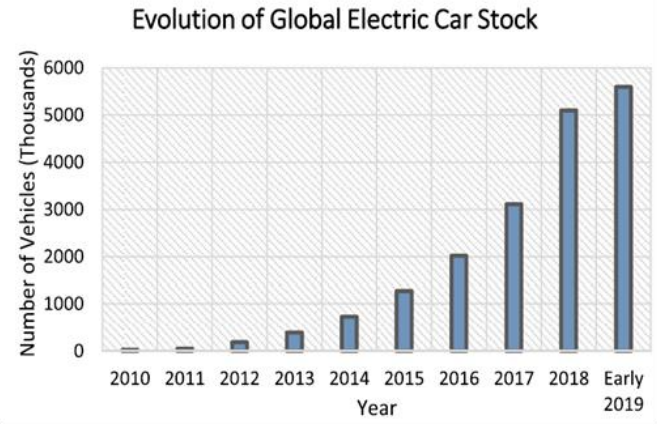
La part des transports dans la consommation d'énergie fossile est une donnée importante à prendre en compte dans cette équation complexe. En effet, l'augmentation de la population mondiale et du PIB moyen par habitant s'associe aussi avec l'essor du transport et du véhicule automobile individuel. L'urbanisation rapide, associée à la croissance démographique exponentielle, a entraîné une augmentation de la demande d'énergie. Les villes représentent environ 75 % des émissions mondiales de CO_2, dont une bonne partie est issue du transport automobile dans ces villes. Jusqu'à ces dernières années, l'utilisation de l'électricité dans les transports se limitait principalement aux trains et aux bus. Cependant, le secteur s'est entièrement reconstruit et ouvert à l'électrification de tous les modes de transports, avec notamment une augmentation importante des voitures hybrides et/ou entièrement électriques rechargeables, des scooters électriques et des vélos électriques [7]. À titre d'information, la part de marché des véhicules électriques a doublé en Europe en seulement un an. En effet, la part de marché des véhicules électriques était de 3,5 % au deuxième trimestre 2020, et 7,5 % au deuxième trimestre 2021. Pour les véhicules hybrides rechargeables, la part de marché était de 3,7 % au deuxième trimestre 2020, et 8,4 % au deuxième trimestre 2021. Pour l'essence et le diesel, on observe une tendance inverse avec une diminution de 10,1 % pour l'essence du deuxième trimestre 2020 au 2021, et une diminution de 9 % pour le diesel du deuxième trimestre 2020 au 2021 [12].

Ainsi, le réchauffement climatique pousse les pays à mettre en avant les stratégies d'électromobilité afin de réduire l'empreinte environnementale du parc automobile. La réglementation européenne a fixé comme objectif pour 2020, des émissions inférieures à 95 g de CO_2/km pour les véhicules particuliers (étant fixée à 130 g de CO_2/km en 2015). L'objectif

est d'atteindre pour 2030, le cap des 59 g de CO_2/km, avec de premiers effets qui devront être observables dès 2025 (une baisse de 15% devra être atteinte, soit 81g de CO_2/km)[13]. Ce nouveau cap contraint donc tous les constructeurs automobiles à électrifier partiellement la chaîne de traction de leurs véhicules, afin de réduire les impacts environnementaux dus à l'utilisation d'énergies fossiles, et favoriser l'utilisation d'énergie décarbonée avec une nouvelle mobilité dite « zéro émission » à l'usage.

Une série de mesures tend à rendre le véhicule électrique plus accessible au consommateur notamment avec des tarifs préférentiels sur les autoroutes ou la poursuite des aides de l'État comme le super bonus écologique, tout cela grâce à la loi *N°2015-992* du 17 août 2015 relative à la transition énergétique pour la croissance verte.

(a)



(b)

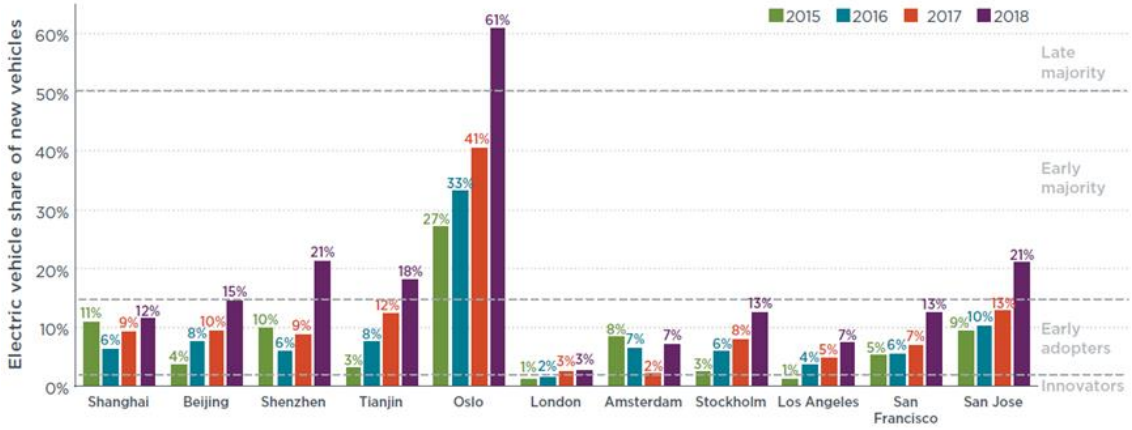


***Figure 0.4** : Ventes mondiales de véhicules électriques de 2010 à 2019* [14] *; (b) Part des véhicules électriques dans les régions métropolitaines sélectionnées de 2015-2018* [15].

L'effet de ces différentes mesures est observable avec l'augmentation des ventes de véhicules électriques à travers le monde (**Figure 0.4.a**). À titre d'information, en 2020, malgré la crise sanitaire et une baisse de 26,2% du marché automobile mondiale, 950 076 unités de voitures

100% électriques et hybrides rechargeables ont été immatriculées sur les six premiers mois de l'année dans le monde, soit une hausse évaluée à 4,1 % par rapport au premier semestre de 2019. L'Europe est passée leader des ventes de véhicule électrifié avec + 42 % de janvier à juin 2020, avec une part de marché mondial estimée à 8 % [16]. Les villes jouent un rôle clé dans la lutte contre le changement climatique, notamment avec l'installation de plus en plus importante de bornes de recharge, encourageant ainsi le consommateur à se diriger peu à peu vers l'utilisation du véhicule électrique. À l'heure actuelle, la Norvège fait figure d'exemple, car en 2019 la part de ventes des VE mis sur le marché, sur la totalité des véhicules (thermique et électrique), était de 42%, et de 61 % pour la ville d'Oslo en 2018 (**Figure 0.4.b)**. De plus, ce pays a largement développé les bornes de recharge sur son territoire. Cependant la France n'est pas en reste, car 70 % des bornes de recharges européennes se concentrent en trois pays en juillet 2021 : les Pays-Bas (66 665 bornes), la France (45 751 bornes), et l'Allemagne (44 538 bornes) [17]. En décembre 2020 en France, le nombre de bornes de rechargement était de 32 700, contre 43 751 en juin 2021, soit 11 051 supplémentaires installées en 6 mois [18].

Cependant, l'énergie stockée dans ces batteries doit être issue de sources renouvelables afin de minimiser l'empreinte carbone. Selon les pays, le mode de production d'énergie peut grandement différer. Les principaux contributeurs du mix électrique européen sont constitués de combustibles fossiles et de la combustion des déchets (53 %), du nucléaire (25 %) et des énergies renouvelables (hydraulique, éolien, 21 %) [10]. Concernant la France, les principaux contributeurs du mix électrique sont : le nucléaire (80 %), les énergies renouvelables (hydraulique, éolien, 11 %), les énergies fossiles et la combustion des déchets (9 %) [10]. Ainsi, en tenant compte de l'ensemble de ce processus, l'empreinte carbone d'une voiture électrique alimentée en énergie de source fossile (le charbon), sera plus important qu'un véhicule alimenté en diesel ou en essence, bien que l'électrique n'émet pas de CO_2 durant la conduite, d'où l'importance de la méthode de production énergétique, et de valoriser davantage les méthodes de production d'énergies renouvelables.

Dans ce contexte, l'objectif principal des constructeurs automobiles est l'amélioration de l'autonomie des véhicules électriques, via l'augmentation de la densité d'énergie embarquée ($Wh.kg^{-1}$; $Wh.l^{-1}$), ainsi que le développement de la charge rapide, et la diminution des coûts sans détériorer la sécurité. Ainsi, afin de démocratiser davantage le véhicule électrique, il est nécessaire de continuer à améliorer les performances des batteries Li-ion. Plusieurs défis attendent l'industrie automobile, tel que le développement de batteries type « charge rapide ». L'objectif des constructeurs automobiles est d'atteindre 80% d'état de charge (State Of Charge ;

SOC) en 5 à 20 minutes maximum [19][20] afin de démocratiser de plus en plus le véhicule électrique et concurrencer les véhicules thermiques. Pour le Groupe Renault, l'objectif à moyen terme est d'atteindre les 200 km d'autoroute rechargeable en 15 minutes (soit l'équivalent d'un usage à 130 $km.h^{-1}$ sur 200 km). Le coût des batteries pour VE a constamment diminué ces dernières années, notamment grâce aux aides du gouvernement, cependant pour atteindre un coût compétitif par rapport aux véhicules thermiques, le coût du pack doit être inférieur à 120-150 $\$. kWh^{-1}$ [19][21].

Afin de satisfaire une autonomie des véhicules électriques de plus en plus importante, la densité d'énergie ($Wh.l^{-1}$ et $Wh.kg^{-1}$) des batteries de véhicules électriques doit être améliorée, et la technologie Li-ion actuelle est proche de ses limites en termes de densité d'énergie ($Wh.l^{-1}$ et $Wh.kg^{-1}$). À titre d'information, la *Renault Zoé* 52 kWh a 390 km d'autonomie WLTP (cycle d'homologation) et la *Megane electric* 60 hWh a entre 300 à 470 km d'autonomie suivant la version, ce qui montre les progrès effectués ces 10 dernières années par rapport aux premiers modèles.

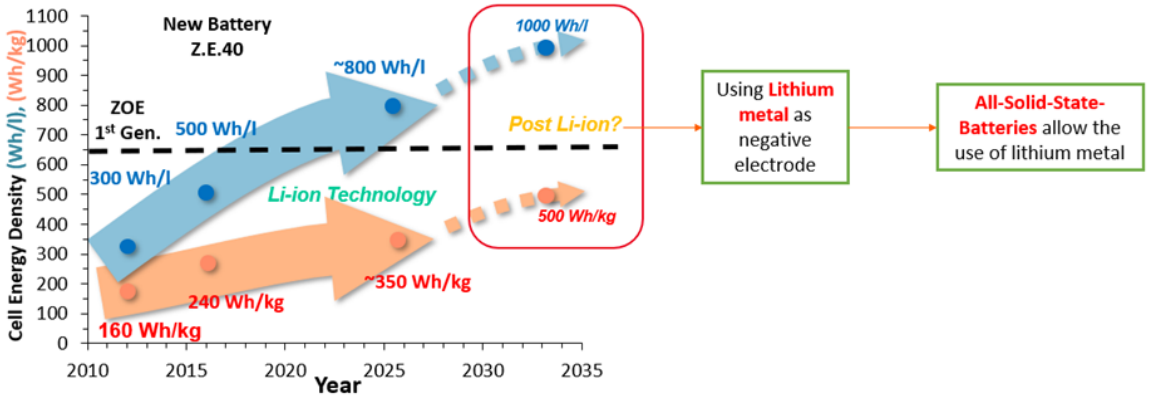


***Figure 0.5** : « Roadmap » cellule du Groupe Renault.*

Pour obtenir des densités d'énergie encore plus élevées, il faudrait pouvoir utiliser du lithium métallique à la place des électrodes négatives couramment utilisées en lithium-ion, telles que le graphite ou le $Li_4Ti_5O_{12}$. En effet, le lithium métallique a une capacité spécifique environ dix fois supérieure à celle du graphite (capacité spécifique ≈ 3862 $mAh.g^{-1}$), mais n'est pas compatible avec un système contenant un électrolyte liquide, notamment à cause de la formation de dendrites durant le cyclage, induisant de sérieux problèmes de sécurité et de durée de vie. Ainsi, au-delà des améliorations des matériaux actifs positifs, le principal challenge de tous les constructeurs reste de pouvoir utiliser du lithium métallique en tant qu'anode. Une

rupture technologique est donc nécessaire afin de répondre à ces exigences, et à celle du marché automobile. La technologie des batteries tout-solide semble être une piste prometteuse, aujourd'hui très étudiée par le Groupe Renault (**Figure 0.5**).

La technologie tout-solide dépend en partie de l'élément clef qu'est l'électrolyte solide. En effet, il existe différentes catégories d'électrolytes solides, comme les polymères et les conducteurs inorganiques (qui rassemblent les oxydes / phosphates et les sulfures). Les gels, les électrolytes hybrides (mixte d'inorganiques et polymères) sont aussi des solutions potentielles. Chaque catégorie présente des avantages, comme la conductivité ionique (les sulfures), la mise en forme (les polymères) ou la stabilité à l'air (les oxydes), d'où l'intérêt des hybrides, c'est-à-dire de profiter des avantages de chaque catégorie (**Figure 0.6**).

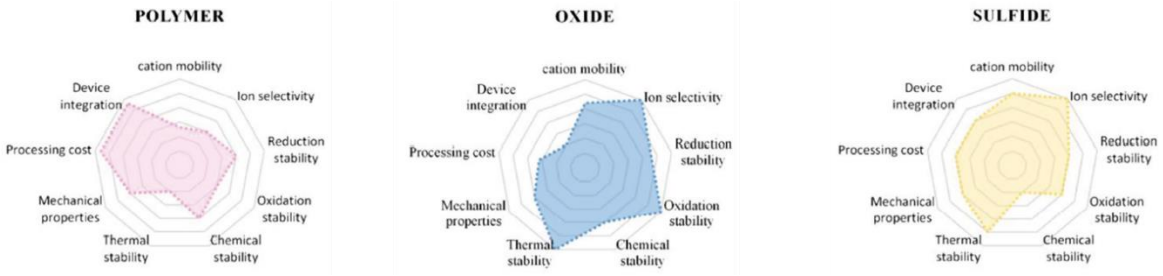


***Figure 0.6** : Avantages / inconvénients des catégories d'électrolytes solides* [22]

Pour ce travail de thèse, nous utiliserons un électrolyte solide soufré, l'argyrodite de formule Li_6PS_5Cl, qui présente une bonne conductivité ionique d'environ 1.10^{-3} $S.cm^{-1}$ à température ambiante ainsi qu'une facilité de mise en forme (pressage à froid). L'objectif principal de cette thèse est l'étude de l'interface anode / argyrodite, avec pour anode le lithium métallique.

Le Chapitre I présente ainsi un état de l'art sur les batteries conventionnelles, les matériaux commerciaux, et l'intégration de la technologie Li-ion dans les dispositifs actuels, notamment le véhicule électrique. Dans un deuxième temps, une comparaison des différents systèmes de stockage Li-ion incorporés dans les véhicules électriques sera faite. Enfin, et ce sera le cœur de ce chapitre, la technologie tout-solide sera expliquée en détail, en lien avec les attentes industrielles, et les différents challenges à relever.

Chapitre I : État de l'art

1. Introduction

Ce chapitre permettra d'aborder les grandes lignes du stockage électrochimique destiné à la mobilité, en commençant par les technologies conventionnelles utilisées depuis de nombreuses années, jusqu'à la technologie dite « tout-solide ». Nous commencerons donc par discuter de la technologie Li-ion, de différents matériaux utilisés en tant qu'électrode, son intégration au sein de différents véhicules électriques, et ses limitations.

Nous continuerons ensuite avec la technologie tout-solide, les différents conducteurs ioniques pouvant être utilisés, les méthodes de mise en forme, ainsi que les différentes avancées industrielles dans ce domaine. Nous poursuivrons avec le but de cette étude, à savoir l'utilisation de lithium métallique en tant qu'électrode négative, au sein d'un système tout-solide utilisant l'argyrodite comme conducteur ionique soufré, et l'étude de la stabilité de l'interface lithium métallique / argyrodite qui sera introduit, mais discuté en détail dans le Chapitre II.

2. La batterie lithium-ion

Les années 1970 marquent un bond en avant dans le domaine du stockage de l'énergie. La société japonaise Matsushita Electric Industrial Co. Ltd. a développé en 1972 la batterie Li / CF_x [23] (« lithium carbon monofluoride »), utilisée notamment pour des applications aérospatiales et en pacemaker. De nombreuses batteries primaires au lithium furent développées, comme l'un des systèmes les plus célèbres de cette époque, la batterie au lithium-iode Li/I_2, brevetée par *James R. Moser* et *Alan A. Schneider* en 1972 [24]. Cependant, en raison de problèmes de sécurité, la percée commerciale des batteries rechargeables utilisant du lithium métal a échoué et a conduit à leur retrait du marché, principalement à cause de la formation de dendrites durant le cyclage électrochimique [25].

Malgré des hauts et des bas dans le domaine du Li-ion, ce sera le début des premières découvertes et des toutes premières batteries Li-ion, principalement grâce à trois hommes, récompensés par le prix Nobel de chimie en 2019 : l'américain *John B. Goodenough*, l'anglais *Stanley Whittingham*, et le japonais *Akira Yoshino* (**Figure I.1**).

Figure I.1 *: Les lauréats du prix Nobel 2019 de Chimie : John B. Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino pour la découverte des batteries lithium-ion* [26]

La consécration de la technologie Li-ion viendra en 1991, avec la commercialisation d'une batterie par l'industriel Sony [27] [28], dans laquelle le lithium ne se trouve que sous forme ionique, et non métallique, évitant ainsi les problèmes de sécurité causés par la formation progressive de dendrites de lithium métal pendant le fonctionnement de la batterie. Cette batterie développée par Sony est constituée d'une électrode positive en oxyde lamellaire $LiCoO_2$ issue du travail de *Goodenough* [29], et d'une électrode négative de graphite, issue du travail de *Yoshino* et de *Yazami* [30]. La technologie Li-ion a été développée et améliorée au fur et à mesure des années (augmentation de la densité d'énergie, de la durée de vie et diminution du prix) [31] [32] [33]. Cependant, nous verrons que bien que ce système soit toujours largement utilisé de nos jours, il présente tout de même des problèmes de sécurité liés à l'électrolyte liquide utilisé, ainsi que des limitations de densité d'énergie, d'où la nécessité d'utiliser un électrolyte solide pour envisager certaines nouvelles applications.

Une batterie permet de stocker et restituer de l'énergie électrique, par conversion de l'énergie électrique en énergie chimique (et inversement). Elle est composée de plusieurs cellules électrochimiques connectées en série et/ou en parallèle afin de fournir la tension et la capacité requises. Chaque cellule est composée de deux électrodes, une positive et une négative, séparées par un électrolyte, c'est-à-dire une solution contenant des sels dissociés dans des solvants organiques permettant le transfert d'ions entre les deux électrodes. Le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion est schématisé à la **Figure I.2**. Dans le système représenté sur cette figure, le matériau actif positif utilisé est un oxyde de cobalt, le $LiCoO_2$. Le matériau actif utilisé à l'électrode négative est du carbone graphite. Enfin l'électrolyte liquide utilisé est le LP30 ($LiPF_6$ 1M - EC:DMC 1:1). Les deux électrodes sont isolées physiquement par un séparateur poreux contenant l'électrolyte liquide (non représenté sur le schéma, mais il s'agit

généralement d'une membrane constituée de polypropylène), permettant le passage des ions Li^+.

Le principe de fonctionnement de la cellule repose sur l'échange réversible des ions Li^+ entre les deux électrodes (**Figure I.2)**. Lors d'application d'un courant continu au sein de la cellule, le matériau actif de la positive va s'oxyder, ce qui entraîne la désinsertion d'un ion lithium au sein de la structure du $LiCoO_2$. Ce lithium va se solvater dans l'électrolyte, puis se dé-solvater pour venir s'insérer entre les feuillets de graphène du graphite. Lors de la décharge, le phénomène inverse se produit.

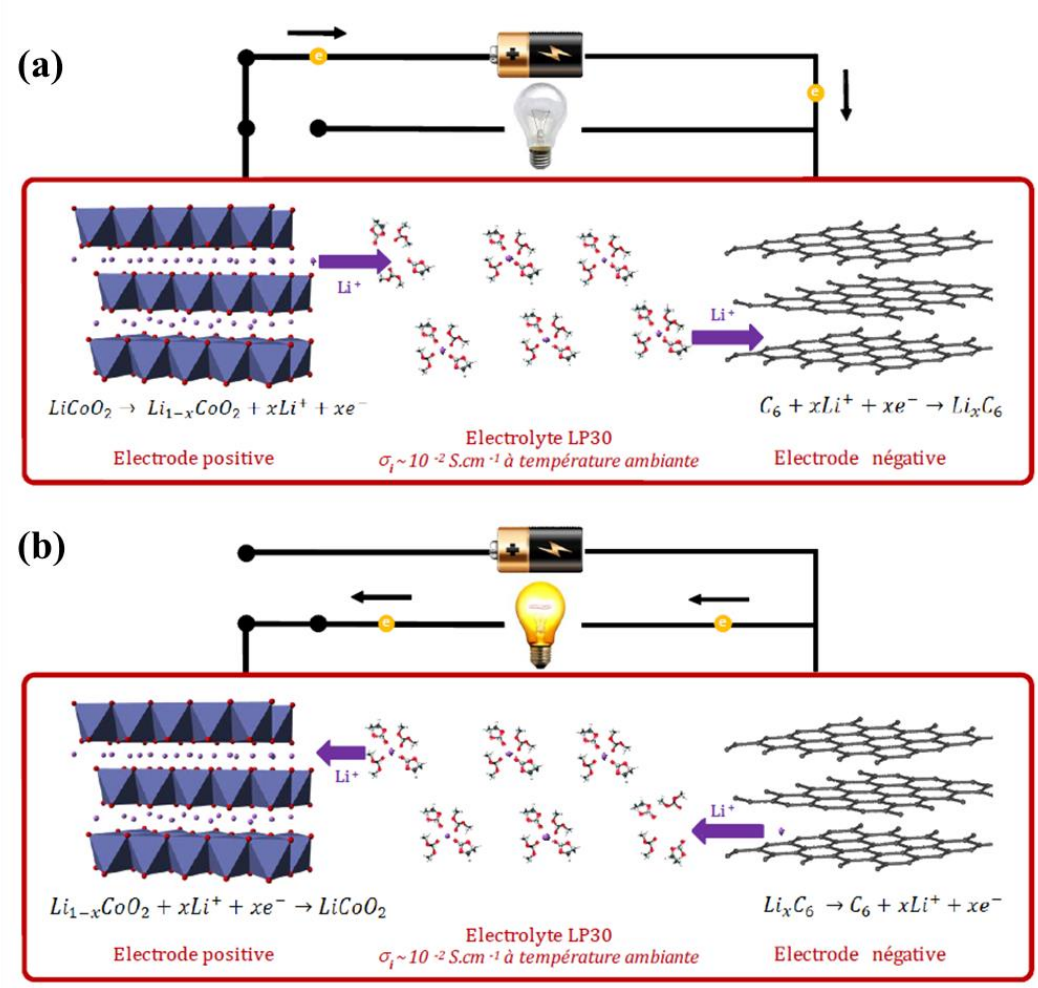


***Figure I.2** : Principe de fonctionnement d'une cellule Li-ion avec (a) la charge, et (b) la décharge* [34]

Lors de la charge, le matériau actif négatif joue donc le rôle de la cathode, et le matériau actif positif, celui de l'anode. Appeler l'électrode positive « cathode », et l'électrode négative « anode » est un abus de langage, car ces termes ne sont vrais que lorsqu'il y a bien une réaction

d’oxydation à la négative et une réaction de réduction à la positive, c’est-à-dire lors de la décharge. Il s’agit de réactions électrochimiques réversibles, entraînant le passage d’électrons dans le circuit extérieur et donc la production d’un courant électrique.

Ces réactions électrochimiques réversibles sont décrites dans la **Table I.1**:

***Table I.1**: Réactions aux électrodes positive et négative*

Électrode positive	$LiCoO_2 \leftrightarrow Li_{(1-x)}CoO_2 + xLi^+ + xe^-$
Électrode négative	$C_6 + xLi+ + xe^- \leftrightarrow Li_xC_6$
Réaction totale	$\mathbf{LiCoO_2 + C_6 \leftrightarrow Li_{(1-x)}CoO_2 + Li_xC_6}$

Le matériau actif permet de fournir à la batterie les ions nécessaires aux processus de charge et de décharge. Il doit présenter une bonne conductivité ionique permettant un bon transfert d'ions au sein des grains de matériaux durant les processus de charge et de décharge, et il doit être structurellement stable pendant ce processus [35] [36] .

Les électrodes ne sont pas constituées que du matériau actif. Il s’agit d’un mélange de matériaux actif (ou les insertions et désinsertions des ions Li^+ s’effectuent), d’un agent conducteur électronique (exemple : noir de carbone, nanotubes, nanofibres…) pour la percolation électronique, de liant polymère, généralement du PVdF pour l’électrode positive et du CMC pour l’électrode négative (qui assure la tenue mécanique de l’électrode en se déposant autour des particules), tout cela imprégné d’une solution d’électrolyte liquide.

Le **Tableau I.1** rassemble les principaux matériaux actifs d’électrode positive, regroupés par structure cristalline. Les matériaux les plus utilisés de nos jours sont essentiellement les lamellaires, avec la famille des NMC, ainsi que le NCA, les composés lamellaires de type LCO, ayant été les premiers types de composés d'intercalation pour les matériaux cathodiques des batteries Li-ion. Dans le but d’améliorer les batteries Li-ion, de nouveaux matériaux d’électrode présentant des capacités supérieures aux matériaux déjà connus, et travaillant à des potentiels plus élevés ont été synthétisés et étudiés ces quarante dernières années, comme des cathodes type lamellaire $LiNiO_2$ (LNO) et $LiMnO_2$, mais aussi de type spinelle $LiMn_2O_4$ (LMO) [37] [38] [39]. Cependant, ces systèmes présentent de gros désavantages, car l’oxyde de nickel est très instable en fin de charge et pose des problèmes de sécurité, et celle utilisant de l’oxyde de manganèse possède généralement une plus faible énergie spécifique.

***Tableau I.1**: Principaux matériaux actifs d'électrode positive.*

Structure cristalline	Matériau actif	Capacité spécifique ($mAh.g^{-1}$) (théorique / expérimentale)	Potentiel moyen vs. Li (V)	Références
Lamellaire	$LiTiS_2$	*225 / 210*	*1,9*	[40]
Lamellaire	$LiCoO_2$	*274 / 148*	*3,8*	[41]
Lamellaire	$LiNiO_2$	*275/ 150*	*3,8*	[42] [43]
Lamellaire	$LiMnO_2$	*285 / 140*	*3,3*	[44] [45]
Lamellaire	$Li\ Ni_{0.33}\ Mn_{0.33}\ Co_{0.33}\ O_2$	*280 / 160*	*3,7*	[46] [47] [48]
Lamellaire	$Li\ Ni_{0.6}\ Mn_{0.2}\ Co_{0.2}\ O_2$	*280 / 170*	*3,65*	[46]
Lamellaire	$Li\ Ni_{0.8}\ Mn_{0.1}\ Co_{0.1}\ O_2$	*280 / 190*	*3,65*	[46] [49]
Lamellaire	$Li\ Ni_{0.8}\ Co_{0.15}\ Al_{0.05}\ O_2$	*279 / 199*	*3,7*	[50]
Lamellaire	Li_2MnO_3	*458 / 180*	*3,8*	[51]
Spinelle	$LiMn_2O_4$	*148 / 120*	*4,1*	[37]
Spinelle	$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$	*147 / 130*	*4,7*	[52] [53] [54]
Spinelle	$LiCo_2O_4$	*142 / 84*	*4,0*	[55]
Olivine	$LiFePO_4$	*170 / 165*	*3,4*	[56]
Olivine	$LiMnPO_4$	*171 / 168*	*3,8*	[57]
Olivine	$LiCoPO_4$	*167 / 125*	*4,2*	[58]
Tavorite	$LiFeSO_4F$	*151 / 120*	*3,7*	[59]
Tavorite	$LiVPO_4F$	*156 / 129*	*4,2*	[60]

Le LCO a le désavantage d'avoir une réactivité élevée, notamment lors de montée en température, entraînant ainsi la libération d'oxygène qui peut mener à un emballement thermique [61] [62] (feux ; explosion). De plus, suite à la publication d'un rapport d'Amnesty International [63], des problèmes éthiques et économiques lui sont associés [64], notamment en raison d'exploitation intensive liée aux conditions d'extraction du minerai en République Démocratique du Congo. Enfin, en raison d'une fluctuation très importante du prix du cobalt (**Figure I.3.a)** associé à la situation politique et sociale qui lui est liée, le LCO n'est plus envisagé pour une application industrielle durable et stable. En effet, le taux de cobalt est trop

important, soit environ 60% (**Figure I.3.b**). Malgré tous ces problèmes, le LCO reste toujours étudié aujourd'hui [65].

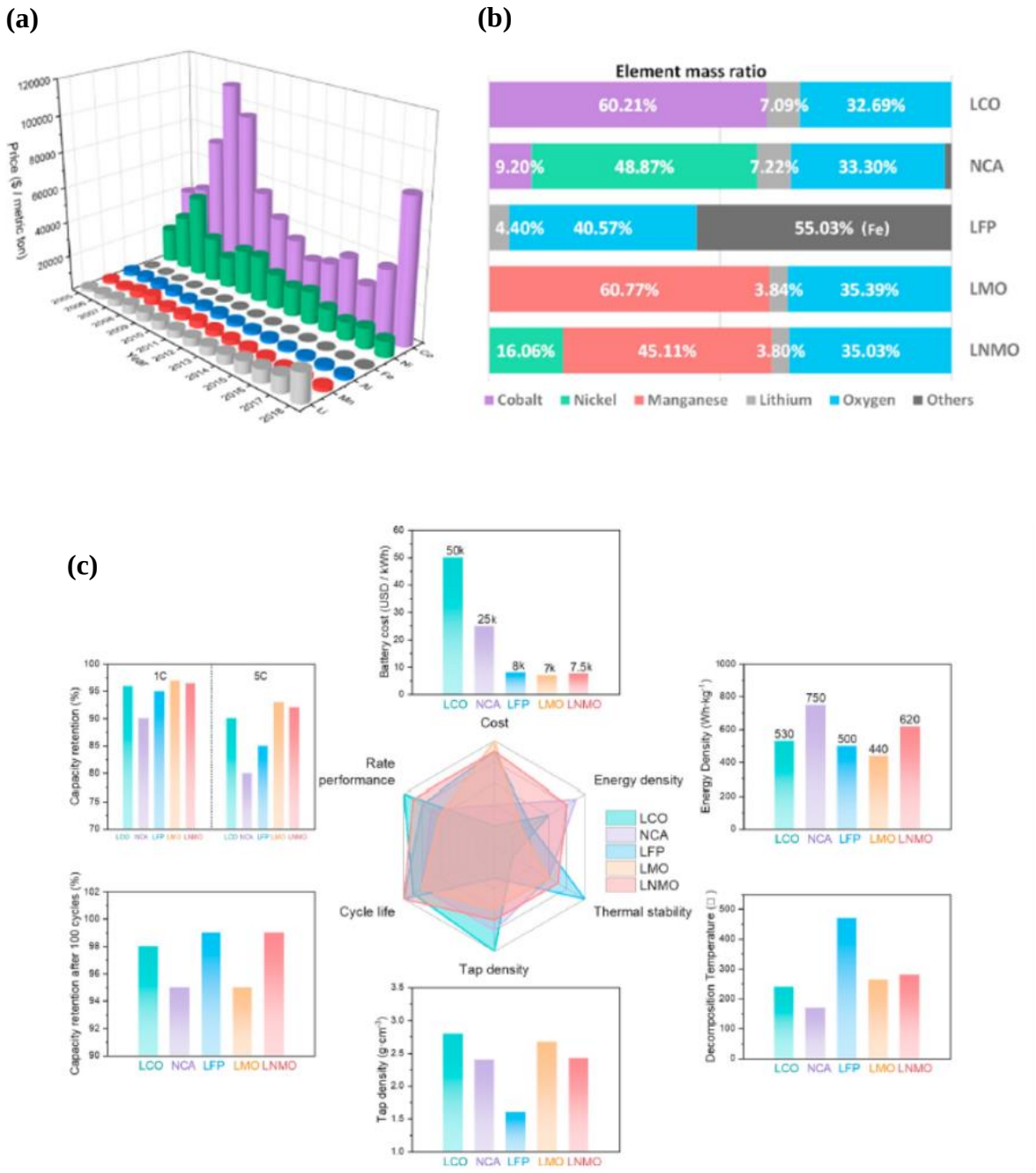


***Figure I.3** : (a) Prix du Li, Mn, Al, Fe, Ni et Co de 2005-2018 ; (b) répartition des ratios massiques de ces éléments dans LCO, NCA, LFP, LMO, LNMO ; (c) comparaison de ces 5 matériaux actifs* [66]

La **Figure I.3.c** compare du LNMO, NCA, LMO, LFP et LCO suivant six paramètres que sont la densité d'énergie, le coût, la stabilité thermique, la durée de vie, la performance en puissance et la densité tapée. Nous retrouvons sur cette figure le coût élevé du LCO abordé précédemment.

Nous pouvons aussi constater que le NCA présente une densité d'énergie importante, mais une faible stabilité thermique. Un matériau semble être un bon compromis en termes de prix, cyclabilité et stabilité thermique, à savoir le LNMO.

Pour avoir une meilleure stabilité tout en conservant de bonnes propriétés électrochimiques , le manganèse, le nickel et l'aluminium ont été utilisés pour substituer (partiellement) le cobalt [67], donnant ainsi les composés type NCA ($LiNiCoAlO_2$) et NMC ($LiNi_xMn_yCo_zO_2$ avec x + y + z = 1). La NMC est aujourd'hui la plus répandue, elle possède de bonnes propriétés électrochimiques, notamment grâce à l'augmentation progressive de la teneur en nickel (Ni-Rich) [68] ce qui accroit la capacité spécifique du matériau et diminue davantage la teneur en cobalt. Il existe ainsi différents types de NMC de nos jours (NMC_{111} ; NMC_{622} ; NMC_{811}…) [46], chacune ayant une stabilité et capacité spécifique différente. Enfin, un autre matériau de structure olivine cette fois, et disponible commercialement, est le phosphate de fer lithié, à savoir le $LiFePO_4$ (LFP). Ce matériau fut découvert en 1997 par *A. K. Padhi* et *J. B. Goodenough* [69], et les premiers brevets mondiaux sur le LFP furent publiés par *C. Masquelier* et *J. B. Goodenough* [70] [71] [72]. Le LFP est un matériau d'électrode positive très stable en cyclage, notamment grâce à ses liaisons P-O robustes [73], cependant ce matériau soufre de faibles conductivités ionique et électronique, nécessitant ainsi un enrobage de carbone [74].

Concernant les matériaux d'électrodes négatives, nous retrouvons un autre composé de type lamellaire, le graphite, largement utilisé aujourd'hui en tant qu'électrode négative [46] [75] [76]. Il fut utilisé pour la première fois en 1983 comme matériau d'intercalation du lithium dans un système de stockage électrochimique [30]. Il est aujourd'hui largement utilisé dans de nombreux systèmes de stockage, de par son prix [77], et sa capacité de 372 $mAh.g^{-1}$.

Ensuite, nous pouvons citer l'oxyde de titane $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO), matériau de structure spinelle, qui est facilement intégré dans les systèmes Li-ion [46] [78][79]. Le LTO présente une capacité de 175 $mAh.g^{-1}$, avec un plateau à 1,57V vs Li^+/Li, avec l'insertion / désinsertion de 3 ions lithium. De plus, il présente un changement de volume relativement faible, de l'ordre de 0,2% environ lors d'une charge complète, et le potentiel d'intercalation du LTO lui permet de s'affranchir d'une croissance dendritique à sa surface, ce qui en fait un candidat intéressant pour une application de type « fast-charging » [80]. Il est aussi possible de trouver d'autres systèmes à base de silicium [46] [81], moins utilisé en raison de l'expansion volumique durant cyclage, ou bien des alliages de lithium [82] qui permettent d'éviter le problème de formation dendritique vu que le lithium est sous forme ionique [83], cependant ces alliages souffrent tous d'une irréversibilité élevée et d'une faible tenue en cyclage [84] [85].

Enfin, le lithium métal en tant qu'électrode négative, est le plus attrayant et étudié. En effet, avec sa grande capacité théorique de 3862 $mAh.g^{-1}$ [86], il reste la principale voie en tant qu'anode pour une augmentation de la densité d'énergie. Cependant, son instabilité en électrolyte liquide, due à sa haute réactivité et à la formation de dendrites incontrôlées durant cyclage, doit nous faire réfléchir à l'élaboration d'un système de stockage électrochimique, permettant l'intégration de lithium métallique de façon sécuritaire. Les batteries dites tout-solide semblent représenter une solution idéale.

Voyons maintenant comment sont équipés les véhicules électriques actuels, quelles sont les densités d'énergies atteintes, et les limitations de cette technologie.

3. Le véhicule électrique

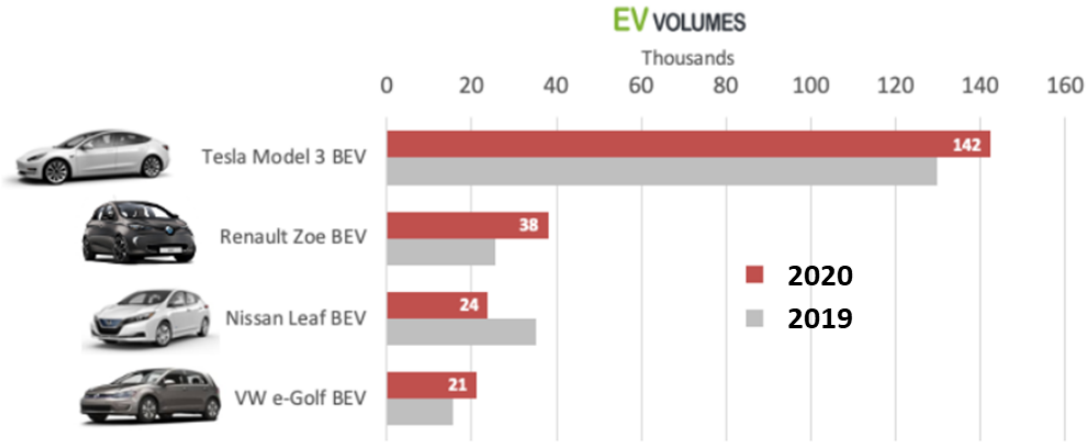
La technologie lithium-ion connaît un succès technologique et commercial majeur depuis 1991, et est présente partout, que ce soit pour des applications de basse puissance telles que les smartphones, les ordinateurs portables ou encore dans le domaine médical avec le pacemaker, mais aussi pour des applications à plus haute puissance, telles que le véhicule électrique.

Les constructeurs automobiles sont soumis à la norme WLTP (Worldwide Harmonized Light-Duty Vehicles Test Procedure), qui est une norme d'essais d'homologation des véhicules permettant de mesurer de nombreux paramètres tels que la consommation de carburant, l'autonomie électrique et les rejets de CO_2 et de polluants. Il existe différents cycles d'essais de la norme WLTP, dépendant de la classe de véhicule, définie par la puissance massique ($W.kg^{-1}$). Bien sûr, d'autres paramètres influencent l'autonomie finale proposée par les constructeurs tels que la masse de la batterie, son volume, son prix et la consommation électrique du véhicule électrique.

En 2019, malgré une publicité de plus en plus importante de tous les constructeurs automobiles, les ventes ne représentent que 2 % du marché mondial [87], la Chine occupant le haut de podium avec près de 45% de la flotte mondiale (2,3 millions de véhicules électriques sur ses routes) [88].

Comme en témoignent les résultats de livraisons mondiales de VE en 2019 (**Figure I.4**), avec près de plus de 100 000 véhicules 100% électriques livrés sur les six premiers mois de l'année 2020, Tesla prend la première place du podium avec des ventes mondiales dépassant celles cumulées de Renault (2è place), Nissan (3è), et Volkswagen (4è). En effet, le constructeur américain a livré 179 050 voitures lors des six premiers mois de l'année 2020, ce qui représente

28% des ventes des voitures 100% électriques vendues dans le monde durant cette période. La Tesla Model S a une autonomie WLTP de plus de 600 km et la modèle 3 de 500 km [89]. Cependant, avec des prix débutant à 43 000 euros pour la Tesla Model 3 Standard Plus (entrée de gamme de la marque), cela reste un frein pour un développement économique plus important.



Vehicle model	Manufacturer	model Year	Type	Battery Capacity (kWh)	Range (km)	Charging Time (0%–80%) (h)		
						Level 1	Level 2	DCFC
Prius prime	Toyota	2018	PHEV	8.8	40 (battery)	5.5	2.1	–
Leaf	Nissan	2018	BEV	40	243	35	7.5	0.5
Volt	Chevrolet	2018	PHEV	18.4	85 (battery)	13	4.5	0.33
Bolt		2019	BEV	60	383	–	9.3	1.33
Spark		2016	BEV	19	132	–	7	0.75
Fit	Honda	2014	BEV	20	132	15	3	–
Clarity		2018	PHEV	25.5	75 (battery)	12	2.5	–
Model S	Tesla	2018	BEV	100	506	96.7	10.7	1.33
Model X		2018	BEV	100	465	89	9.5	1.33
Model 3		2017	BEV	50	354	–	12	52/60
Kia Soul	Kia	2018	BEV	30	177	24	4.8	0.75
Focus	Ford	2016	BEV	23	161	20	3.5	0.5
i-MiEV	Mitsubishi	2017	BEV	16	180	22	6	0.5
e-Golf	Volkswagen	2017	BEV	35.8	201	–	6	1
E-Up		2018	BEV	20	159	–	9	0.5
Zoe	Renault	2017	BEV	41	400	16	4.5	2.67
Twizy		2017	BEV	6.1	100	–	3	–
i3	BMW	2018	BEV and PHEV	33	183 (battery)	13–16	5	0.5

Figure I.4 *: Livraisons mondiales des VE les plus vendus de 2019 au premier trimestre 2020* [90] *et leurs spécifications* [14] *(Level 1 : recharge lente résidentielle ; Level 2 : recharge lente non résidentielle ; DCFC : « Direct Current Fast Charging »)*

Renault Group occupe la deuxième place du podium mondial, et 1er Européen, avec son modèle phare, la Renault Zoe. Historiquement, le premier véhicule électrique de la marque est sorti dans les années 1937, avec les Renault Celtaquatre électriques [91]. Par la suite, la Renault 5 dans les années 1974 et la Zoom dans les années 1990 ont été développées en partenariat avec EDF [91]. Aujourd'hui, près d'un véhicule électrique sur quatre vendu en moyenne en Europe est de la marque Renault. Renault propose ainsi une gamme complète sur le marché, avec les citadines Renault ZOE, et Twizy, mais aussi des véhicules utilitaires comme le Kangoo Z.E, le Renault Master Z.E., ou encore des berlines comme le RSM SM3 Z.E. vendu en Corée, ainsi

que la Megane E et la nouvelle R5. Renault Group aura sur le marché 11 nouveaux modèles électriques d'ici à 2022.

Les étapes de fabrication d'une batterie et son intégration au véhicule électrique sont représentées sur la **Figure I.5.a**. On part tout d'abord de la chimie (« *material processing* ») afin de synthétiser les composants chimiques constituant la batterie (matériaux actifs, électrolytes, etc..).

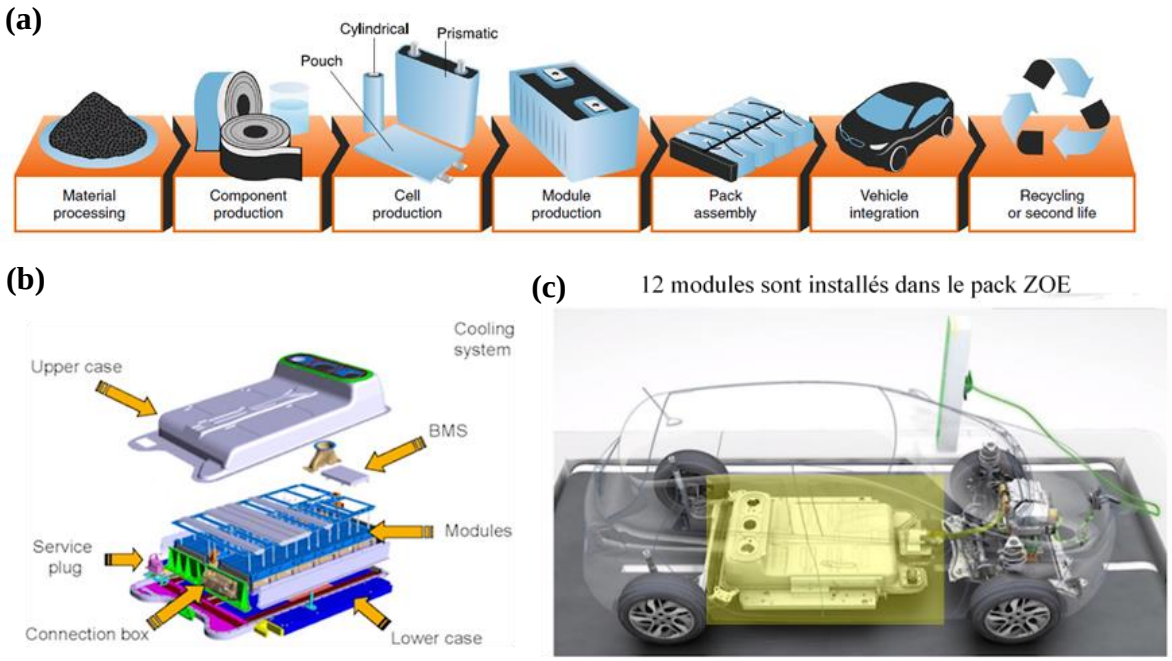


***Figure I.5** : (a) Étapes de fabrication d'une batterie et son intégration au véhicule électrique* [19] */ (b) Pack batterie / (c) Pack batterie intégré dans une Renault ZOE .*

De cette chimie, on fabrique des électrodes (« *component production* ») en commençant par la préparation d'une encre composée de matériaux actifs, d'additifs conducteurs électroniques et d'un liant assurant la cohésion de l'ensemble ainsi que l'adhésion sur le collecteur de courant. La seconde étape de fabrication d'électrodes est l'enduction de l'encre sur le collecteur suivi du séchage pour évaporer complètement le solvant. Enfin, une étape de calandrage est nécessaire afin de réduire la porosité de l'électrode par densification entre deux rouleaux [92]. Les électrodes sont ensuite assemblées dans des cellules (« *cell production* »). Il existe trois types de cellules : les cellules dites « *pouch* », les cellules dites « *cylindrique* » et enfin les cellules dites « *prismatiques* ». Ces cellules sont le cœur de la batterie, c'est-à-dire l'organe qui fournit la puissance, l'énergie, et qui la stocke. Les cellules sont ensuite assemblées sous forme de modules (« *module production* ») qui sont eux-mêmes intégrés dans un pack batterie (« *pack*

assembly »), représenté à la **Figure I.5.b**. Le pack batterie permet de gérer / distribuer l'énergie électrique grâce à un BMS « *Battery Management System* », un calculateur qui fait le contrôle électronique de la batterie. Le pack est une pièce assez complexe, constitué majoritairement de cellules électrochimiques, mais aussi de mécanique, d'électronique et de la thermique. Enfin, ce pack est intégré au véhicule dans un caisson sécurisé et habilité anti-crash **Figure I.5.c** (cependant ce n'est pas le cas pour tous les véhicules, les renforts crash peuvent aussi être intégrés au véhicule directement). Lorsqu'elles arrivent en fin de vie, les batteries peuvent être utilisées pour d'autres applications telles que du stockage stationnaire (associé à du photovoltaïque par exemple), mais elles peuvent aussi être en partie recyclées.

Tableau I.2** : Chimie et caractéristiques électrochimiques des cellules de batteries pour VE (référencé par R.Schmuch et al.* [19] ***).

Cell format	Cell chemistry		Cell configuration and characteristics				Battery size and range		Cell use
	Anode	Cathode	Capacity (Ah)	Voltage (V)	Specific energy (Wh kg^{-1})	Energy density (Wh l^{-1})	Energy (kWh)	Driving range (km)	OEM and model[a]
Prismatic cells									
Li Energy Japan	C	LMO-NMC	50	3.70	109	218	16	160	Mitsubishi i-MIEV (2008)
Toshiba	LTO	NMC	20	2.30	89	200	20	130	Honda Fit EV (2013)
Samsung SDI	C	LMO-NMC	63	3.65	172	312	24	140	Fiat 500e (2013)
Samsung SDI	C	LMO-NCA-NMC	60	3.70	122	228	22	130	BMW i3 (2014)
Panasonic/ Sanyo	C	NMC	25	3.70	130	215	24	190	VW e-Golf (2015)
Samsung SDI	C	LMO-NCA-NMC	37	3.70	185	357	36	300	VW e-Golf (2016)
Samsung SDI	C	LMO-NCA-NMC	94	3.70	189	357	33	183	BMW i3 (2017)
Pouch cells									
AESC	C	LMO-NCA	33	3.75	155	309	24	135	Nissan Leaf (2010)
A123	C	LFP	20	3.30	131	247	21	130	Chevrolet Spark EV (2012)
LG Chem	C	LMO-NMC	16	3.70	-	-	35.5	160	Ford Focus EV (2012)
LG Chem	C	LMO-NMC	36	3.75	157	275	26	150	Renault Zoe (2012)
Li-Tec	C	NMC	52	3.65	152	316	17	145	Smart Fortwo EV (2013)
SK Innovation	C	NMC	38	3.70	-	-	27	145	Kia Soul EV (2014)
AESC	C	LMO-NCA	40	3.75	167	375	30	172	Nissan Leaf (2015)
LG Chem	C	NMC	56	3.65	186	393	60	383	Chevrolet Bolt (2016)
LG Chem	C	NMC	59	3.70	241	466	41	400	Renault Zoe (2017)
Cylindrical cells									
Panasonic	C	NCA	3.2	3.60	236	673	60-100	330-500	Tesla S (2012)
Panasonic	Si or SiO-C	NCA	3.4	3.60	236	673	60-100	330-500	Tesla X (2015)
Panasonic	Si-C or SiO_x-C	NCA	4.75	3.60	260	683	75-100	490-630	Tesla 3 (2017)

Le **Tableau I.2** donne un aperçu des différentes chimies utilisées pour les cellules (anode et cathode) des diverses batteries de constructeurs automobiles, ainsi que des plages de conduite estimées.

Nous pouvons constater d'après le **Tableau I.2** que divers matériaux actifs de cathode ou des combinaisons sont utilisés dans le commerce, en particulier les Ni-Rich [93][46], qui sont couramment mélangées avec du LMO ($LiMn_2O_4$) [37] pour une puissance et une sécurité plus importante. En effet, les Ni-Rich ont été étudiées de manière intensive pour leurs applications en automobile, en raison de leur grande capacité (> 200 $mAh.g^{-1}$) au-dessus de 4,5 V, avec un coût relativement faible, un taux de charge plus rapide, une plus grande sécurité, et un meilleur impact environnemental [46][94][95]. NCA ($LiNiCoAlO_2$), ainsi que la famille des NMC ($LiNi_xMn_yCo_zO_2$ avec x + y + z = 1) avec NMC_{532} et NMC_{622} peuvent être considérés comme les matériaux actifs les plus utilisés actuellement en raison de leurs densités d'énergie élevées (notamment en augmentant la teneur en Ni) et performances relativement accrues [46]. Le LFP ($LiFePO_4$) [46][56] qui est particulièrement utilisé dans les voitures en Chine, est un bon candidat pour les applications lourdes, telles que les bus et les camions, où la durée de vie du matériau et la bonne tenue en cyclage entrent en jeu. De plus le LFP présente aussi l'avantage d'être plus stable et moins cher à produire que d'autres matériaux à base d'oxyde de lithium, notamment ceux contenant du cobalt par exemple.

Concernant les matériaux actifs pour électrode négative, le graphite [46][75] reste très majoritairement utilisé par les industriels en raison de son faible coût et d'une bonne densité d'énergie, suivi par des matériaux composites à base de Silicium [46][81][96] et de carbone en raison de leur haute densité d'énergie et capacité théorique élevée de 4200 $mA.h.g^{-1}$, le carbone étant ajouté afin de diminuer l'expansion volumique de l'électrode à base de Si. Enfin les électrodes à base de LTO ($Li_4Ti_5O_{12}$) [46][78] sont aussi utilisées, en raison de sa structure spinelle qui permet une intégration facile des ions lithium pendant le processus de lithiation, ainsi que de l'absence de variation volumique au cours de ce processus, d'une excellente stabilité, de son faible coût et sa haute sécurité. Le LTO est aussi un matériau d'intérêt pour la charge rapide [80].

4. Limitations du Li-ion

Toujours omniprésente, en constante évolution et très utilisée depuis 1991 (**Figure I.6**), il est certain que la technologie lithium-ion a encore de belles années devant elle. Cependant pour des applications de types véhicules électriques où les demandes d'autonomies sont

grandissantes, la densité d'énergie, ainsi qu'une meilleure stabilité thermique de l'électrolyte, de nouveaux systèmes de stockage devraient lui faire concurrence.

Pour obtenir des densités d'énergie plus élevées, il faudrait pouvoir utiliser du lithium métallique en tant qu'anode à la place du graphite ou du LTO. Comme évoqué précédemment, le lithium métallique a une capacité spécifique environ dix fois supérieure à celle du graphite. Des progrès sont encore possibles avec la technologie lithium ion, cependant à la vue des demandes de densité d'énergies, d'autonomies et de stabilité thermique pour les véhicules électriques, cette technologie arrive aux limites de sa capacité technologique.

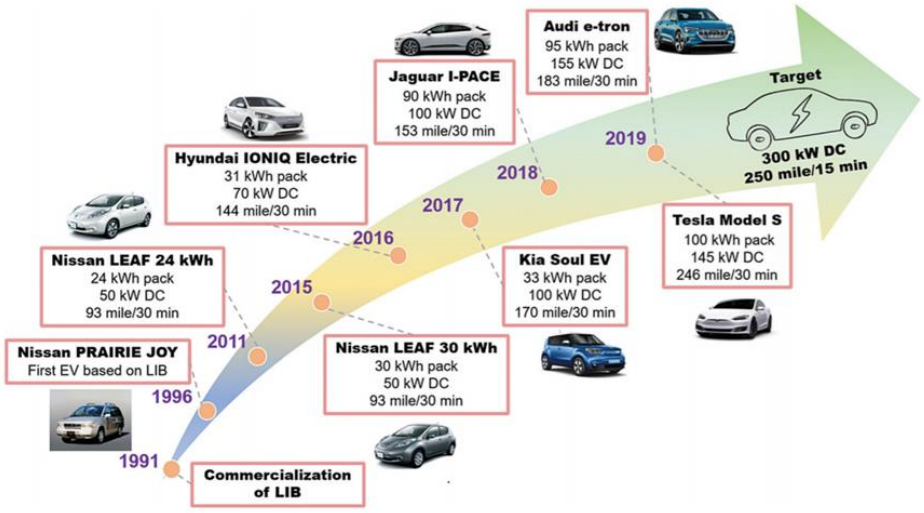


Figure I.6 *: Évolution des performances des véhicules électriques utilisant le Li-ion de 1991-2019, et les perspectives attendues* [97]

Les batteries lithium ions conventionnelles présentent aujourd'hui quelques verrous. Premièrement l'utilisation d'électrolytes liquides inflammables pose des problèmes de sécurité, dus à la limitation de stabilité à haute température en raison de leur point d'ébullition compris généralement entre 90°C et 250°C (selon les compositions). Un fait tristement connu étant celui des Boeing 787 Dreamliner, qui ont été interdits de vols pendant plusieurs semaines après plusieurs incendies de leurs batteries Li-ion [98].

Au-delà des problèmes d'instabilité thermique des électrolytes liquides, le lithium métallique n'est pas compatible avec un système contenant un électrolyte liquide, notamment à cause de la formation de dendrites durant cyclage **(Figure I.7**), pouvant induire des courts-circuits. Or l'augmentation de la densité d'énergie dans les batteries, passe par l'utilisation du lithium métallique (capacité spécifique ≈ 3862 mAh.g^{-1}).

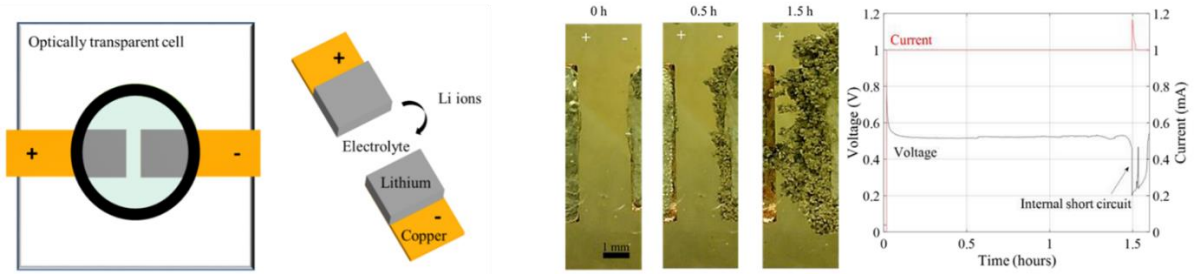


Figure I.7 *: Illustration d'une cellule operandi transparente et observations dendritiques durant cyclage en électrolyte liquide (PC:DMC avec 1M $LiPF_6$)* [99].

Bien que des progrès sont en train d'être réalisés dans ce domaine (avec électrolyte liquide), une rupture technologique est nécessaire, et la technologie de batterie tout-solide semble être l'une des clefs aux problèmes. La substitution d'électrolytes liquides par des électrolytes solides pour le stockage électrochimique est aujourd'hui l'une des solutions les plus envisagées. En effet, les électrolytes solides sont à priori quasi ininflammables et permettraient d'envisager l'utilisation de lithium métal en tant qu'électrode négative. Voyons maintenant plus en détail cette technologie.

5. La batterie tout-solide

Les premières batteries tout-solide ont vu le jour en 1993, sous forme de microbatteries [100]. Ces batteries utilisent le LiPON ($Li_{2.8}PO_{3.8}N_{0.2}$) comme électrolyte solide déposé sur une épaisseur de quelques micromètres [101], généralement par des procédés de dépôts physiques en phase vapeur (PVD), et ont été mises au point par *Bates et al* [100].

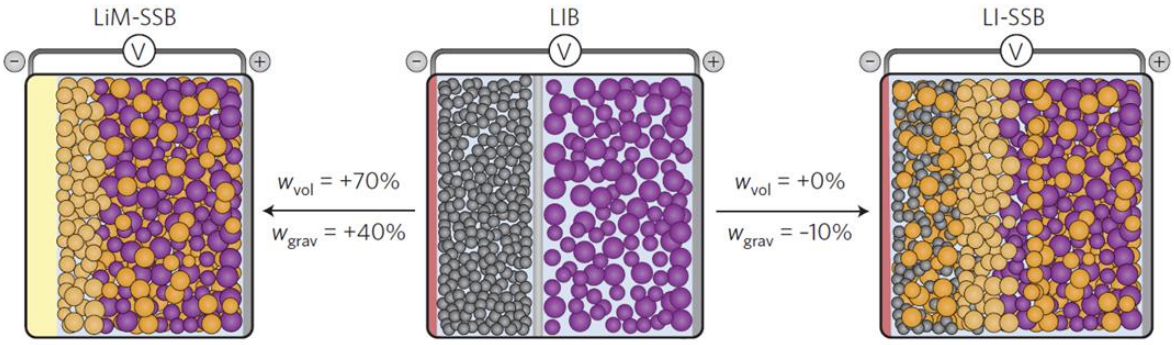


Figure I.8 *: Architecture des batteries Li-ion (au centre) et des batteries tout-solide au lithium (à gauche), et composite (à droite)* [102]

C'est la découverte par *Kanno* en 2011 du thiophosphate $Li_{10}GeP_2S_{12}$ [103] qui présente une conductivité ionique exceptionnelle de 10^{-2} $S.cm^{-2}$, comparable à celle d'un électrolyte liquide, qui lança l'intérêt pour les batteries tout-solide [104]. La principale différence entre batterie tout-solide et batterie lithium-ion réside dans la nature de l'électrolyte. En effet, pour les batteries Li-ion l'électrolyte est liquide (**Figure I.8** « LiB »), tandis que pour le tout-solide, l'électrolyte est, comme son nom l'indique, solide (**Figure I.8** « LiM-SSB » et « Li-SSB »).

Les matériaux d'électrodes utilisés sont exactement les mêmes que ceux employés pour le lithium-ion, à la différence près qu'il est possible d'envisager l'utilisation de lithium métal pour la technologie tout-solide. Deux configurations sont possibles pour les batteries tout-solide. Tout d'abord les batteries tout-solide dites composites, avec une anode et une cathode composite, c'est-à-dire un mixte entre l'électrolyte solide, le matériau actif, et des additifs carbonés. La seconde configuration possible est celle représentée à gauche (**Figure I.8**), qui utilise comme électrode négative, du lithium métallique, et une cathode composite.

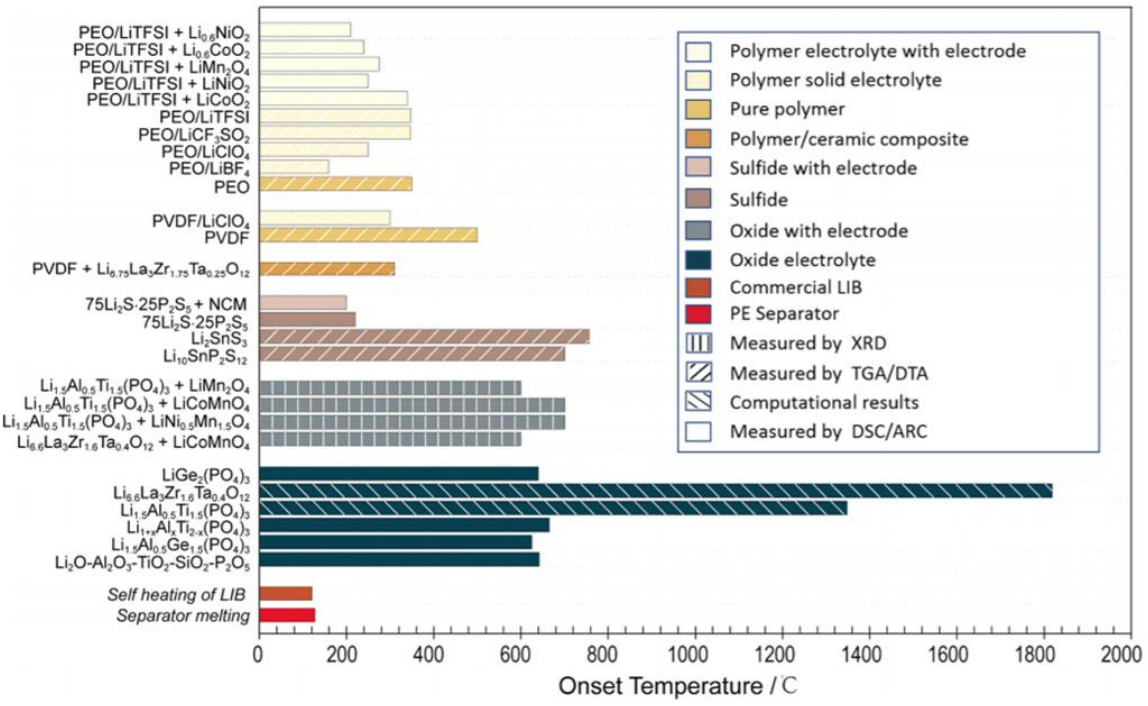


***Figure I.9** : Comparaison des stabilités thermiques de différents matériaux* [105].

Les électrolytes solides sont plus stables thermiquement par rapport aux électrolytes liquides. En effet, comme le montre la **Figure I.9**, nous pouvons constater que tous les électrolytes solides surpassent de peu ou de loin les électrolytes liquides en termes de stabilité thermique. Par exemple, certains électrolytes soufrés sont stables jusqu'à 800°C tel que le Li_2SnS_3. Les

électrolytes de la famille des oxydes tels que les grenats, sont les plus stables thermiquement (jusqu'à plus de 1800°C pour certains). Cette caractéristique donne un sérieux avantage à cette technologie pour un éventuel développement en véhicule électrique, car le système de refroidissement de la batterie pourrait être allégé. La technologie tout-solide permet surtout d'envisager l'utilisation de lithium métal en tant qu'électrode négative, et donc une augmentation des densités d'énergie. En effet, les propriétés mécaniques de certains électrolytes solides tels que les grenats, sont souvent considérées comme très intéressantes vis-à-vis du lithium métal, car leur résistance mécanique permet de diminuer / ralentir la croissance des dendrites, bien que cela ne permet pas de supprimer totalement cette croissance dendritique [106]. Cependant les propriétés d'autres électrolytes solides tels que les sulfures ou les polymères, présentent une croissance dendritique plus importante que les grenats en raison d'un module de Young plus faible.

Un autre avantage des électrolytes solides est lié à leurs caractéristiques mécaniques et leurs compacités. Toyota est l'un des industriels qui travaillent depuis le plus longtemps sur la technologie tout-solide, et ce groupe a relevé l'avantage de cette technologie, si elle est utilisée en configuration bipolaire [107] [108] (**Figure I.10**). En effet, l'utilisation d'électrolytes solides peut permettre l'empilement de plusieurs cellules en série. En effet, la réduction du poids donc du volume total en tout-solide, en s'abstenant de l'utilisation de package permettant de séparer chaque cellule (nécessaire en Li-ion), permet d'atteindre une densité d'énergie plus élevée par rapport à une cellule monocouche. Cette différence s'explique par le fait qu'en tout-solide, il est possible de s'abstenir de l'utilisation de package entre chaque cellule, l'électrolyte solide faisant office de séparateur (ce qui n'est pas le cas pour le Li-ion [109] [110]).

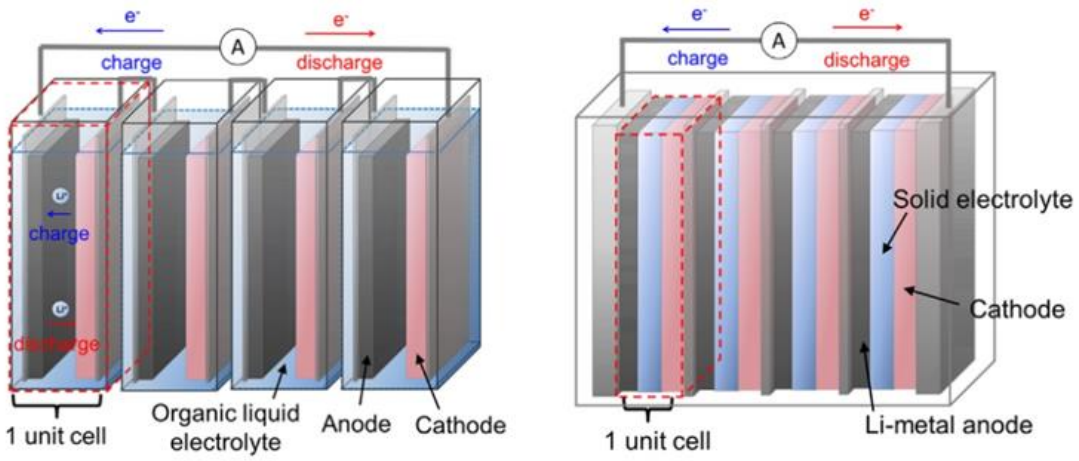


***Figure I.10** : Configuration bipolaire Li-ion (à gauche) et tout-solide (à droite)* [107]

L'électrolyte solide est donc l'élément clef de la technologie tout-solide, et de ce fait, il doit répondre à plusieurs exigences afin de satisfaire à la demande du marché et pouvoir un jour substituer efficacement la technologie Li-ion.

La première exigence concerne les conductivités ioniques et électroniques. En effet, l'électrolyte solide doit avoir une bonne conductivité ionique, c'est-à-dire une bonne capacité à conduire les ions afin d'assurer leurs transferts d'une électrode à l'autre. Idéalement, cette conductivité ionique doit être supérieure ou égale à celle des électrolytes liquides aujourd'hui utilisés (≈ 10 $mS.cm^{-1}$ à température ambiante). Le second point concerne la conductivité électronique, c'est-à-dire la capacité de déplacement des électrons. L'électrolyte solide doit avoir la conductivité électronique la plus basse possible (idéalement nulle) afin d'éviter que les électrons passent dans cet électrolyte, le but étant de limiter au mieux les possibles phénomènes d'autodécharge de la batterie.

La seconde exigence concerne la stabilité chimique, électrochimique et thermique. En effet, comme vu précédemment à la **Figure I.9**, l'un des points mis en avant pour la technologie tout-solide est la possibilité d'opérer sur une gamme de température bien plus élevée qu'avec des électrolytes liquides.

L'électrolyte solide doit aussi rester stable chimiquement et électrochimiquement, c'est-à-dire éviter de se décomposer vis-à-vis des électrodes utilisées. Autrement dit, l'électrolyte solide doit être inerte électrochimiquement entre dans les bornes de potentiel des électrodes positives et négatives en plus d'être stable chimiquement avec les matériaux actifs. Nous verrons ce point plus en détail durant le chapitre 2.

Enfin, l'électrolyte solide doit permettre un procédé de fabrication adaptable à grande échelle (industrialisable) et à coût raisonnable. En effet, la synthèse de l'électrolyte (voie sèche ou voie liquide) doit pouvoir être réalisable à faible coût, et avoir un faible impact environnemental. Le second point, et qui représente aujourd'hui l'un des principaux challenges de la technologie tout-solide aujourd'hui est l'incorporation de cet électrolyte en batterie.

Voyons maintenant les différentes familles d'électrolyte solide.

5.1. Électrolytes solides

Il existe aujourd'hui deux grandes catégories d'électrolytes solides : les électrolytes solides inorganiques, et les électrolytes solides polymères. Une autre catégorie est en train de voir le

jour (les hybrides, un mélange d'inorganique et de polymère [111]), mais nous ne développerons pas ce point.

5.1.1. Électrolytes solides polymères

L'utilisation d'électrolytes solides polymères a commencé avec *Wright et al.*[112] via le développement de PEO (oxyde de polyéthylène) de complexes de sels alcalins métalliques, puis en 1978 avec *Michel Armand* qui a proposé d'utiliser un SPE (*Solid Polymer Electrolyte*) à base de PEO, fondu et chargé en sel de lithium pour des batteries à anode de lithium métallique [113] [114].

Le PEO reste aujourd'hui le plus connu de cette catégorie. Il présente une conductivité ionique d'environ 10^{-5} S.cm^{-1} à 40−60 °C [115] [116] [117]. Le groupe Bolloré a utilisé un mélange PEO/LiTFSi pour sa batterie LMP (« lithium metal polymer ») qui a équipé les BlueCar. Il existe cependant d'autres polymères utilisés en tant qu'électrolytes solides tels que le polyacrylonitrile (PAN), le polymethylmethacrylate (PMMA), le poly fluorure de vinylidène (PVDF), des polyesters, et d'autres encore [117] [118] [119] [120] [121].

La mise en forme d'électrolytes solides polymères est plus aisée que pour les électrolytes céramiques, car compatibles avec des procédés de mise en forme à grande échelle (industrialisables) [122] [123] [124] [125]. De plus, leur côté flexible permet un bon contact au niveau des interfaces, notamment avec le lithium métallique, mais aussi avec les matériaux actifs positifs et négatifs. Le désavantage de ces électrolytes solides est la nécessité de devoir travailler à température au-dessus de l'ambiante (généralement autour de 60°C), afin d'obtenir des conductivités ioniques convenables. De plus, certains d'entre eux ne sont pas stables à haut potentiel, ainsi que vis-à-vis du lithium métal.

5.1.2. Électrolytes solides inorganiques : le cas des oxydes et des phosphates

i. La famille des Grenats

La famille des grenats se présente sous la formule générale $Li_5La_3M_2O_{12}$ (M= Ta, Nb, Bi, Sb) [126] [127]. Cette famille de céramiques a été découverte au début du 20^{ième} siècle, mais c'est en 2003 que ses propriétés de conduction ionique ont été mises en évidence par l'équipe de *Weppner*, avec des conductivités ioniques de l'ordre de 10^{-6} S.cm^{-1} à température ambiante

[128]. Le squelette $[La_3La_2M_{12}]^{5-}$ de la structure grenat est constituée de cubes LaO_8 et d'octaèdres MO_6, et est organisée selon un arrangement cubique (groupe d'espace I $a\bar{3}d$).

Ces grenats cristallisent selon deux formes cristallines possibles: l'une, cubique, avec une conductivité ionique de l'ordre de 5.10^{-4} $S.cm^{-1}$ [129], et une forme quadratique avec une conductivité de l'ordre 6.10^{-6} $S.cm^{-1}$ [130]. Ainsi, depuis 2007, un fort intérêt est porté sur la structure cubique avec la phase $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ plus connue sous l'abréviation LLZO (**Figure I.11**). De nombreuses recherches ont été menées de façon à stabiliser la structure LLZO et contrôler la perte éventuelle (par évaporation) de lithium durant les traitements à haute température, notamment des méthodes de dopage avec des éléments tels que Ta [131], Al [132] et Ga [133] qui ont par ailleurs permis une augmentation de la conductivité proche ou supérieure à 1.10^{-3} $S.cm^{-1}$. Une double substitution peut aussi permettre une augmentation de la conductivité à température ambiante, avoisinant ainsi $1{,}8.10^{-3}$ $mS.cm^{-1}$ pour la composition $Li_{6.65}Ga_{0.15}La_3Zr_{1.90}Sc_{0.10}O_{12}$ [134].

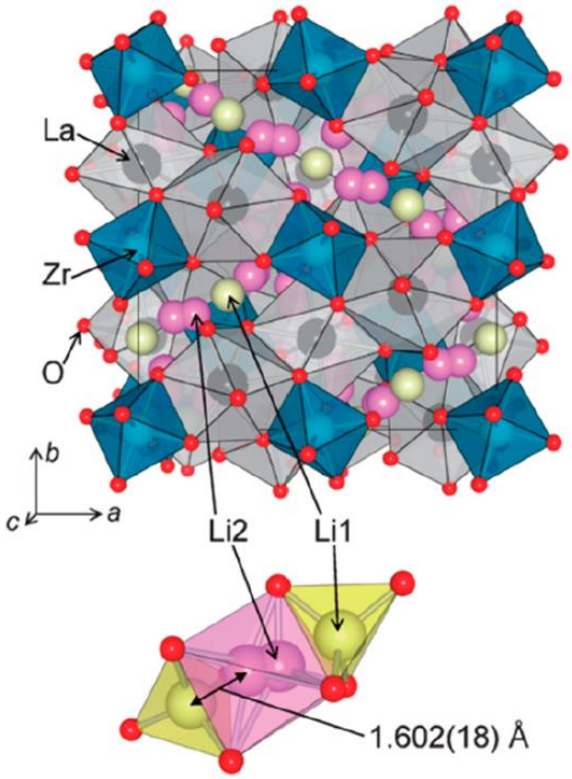


***Figure I.11** : Structure Grenat (Ia-3d)* [135]

La synthèse de LLZO nécessite des températures élevées, généralement comprises entre 800°C et 1200°C, ce qui représente une première contrainte d'un point de vue industriel, argumenté par *Schnell et al*. en 2020 [136]. Les grenats conduisent également à des problèmes de

mouillabilité avec le lithium métal, ce qui a pour conséquence des contacts irréguliers dits point par point, et donc une résistance à l'interface plus importante [137]. Enfin, bien qu'il s'agisse d'oxydes, la stabilité des structures LLZO à l'humidité et l'air n'est pas forcément bonne, car ils peuvent réagir et former une couche de Li_2CO_3 et LiOH en surface [138].

ii. Les LISICON

La famille des LISICON (Li-Super-Ionic-CONductors) a été étudiée pour la première fois dans les années 1980, par les groupes de *P.G. Bruce* et *H.Y-P.Hong* avec la structure $Li_{14}ZnGe_4O_{16}$ (ou $Li_{2+2x}Zn_{1-x}GeO_4$) [139] [140]. Ces composés sont généralement synthétisés par voie sèche (« solid-state reaction ») entre 800°C et 1200°C, et cristallisent dans le groupe d'espace orthorhombique Pnma (isostructural de ɣ-Li_3PO_4, **Figure I.12**). La conduction des ions lithium se fait via un réseau 2D de tétraèdres PO_4 non connectés. Leur conductivité ionique est de l'ordre de 0,125 $S.cm^{-1}$ à 300°C [141] [142] [143],ce qui les rend peut intéressants pour une application en véhicule électrique. De plus, ils sont assez réactifs avec le lithium métal et l'atmosphère (CO_2) [144].

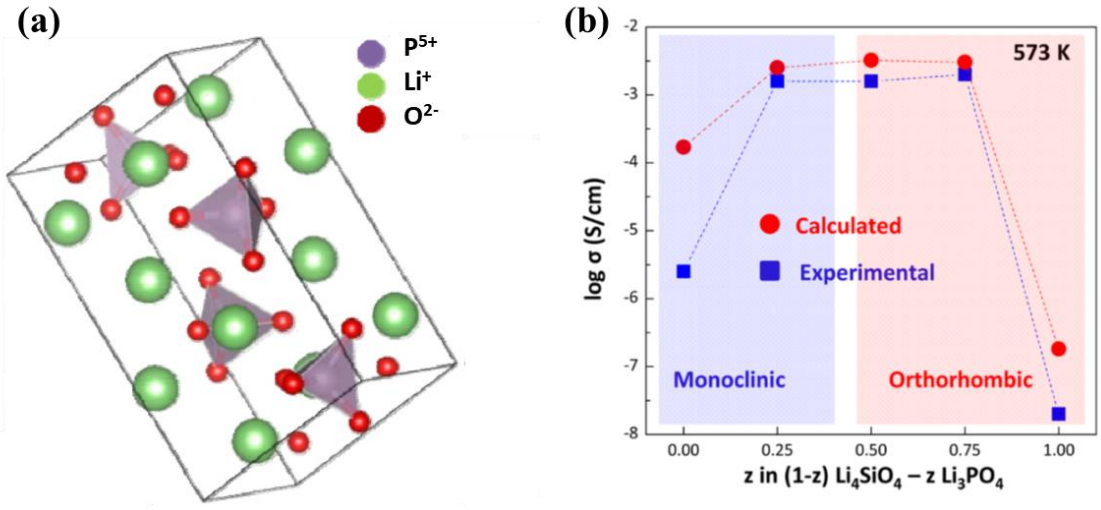


***Figure I.12** : (a) Structure cristalline de ɣ-Li_3PO_4 (Pnma)* [145] *; (b) Conductivités ioniques de Li_4SiO_4–Li_3PO_4 expérimentales (bleu) et calculées (rouge), à 573 K* [142]

iii. Les Pérovskites

La famille des pérovskites a été reportée en tant que conducteur ionique au lithium pour la première fois en 1984 par *Latie et al.* [146]. Ils se présentent sous la formule générale ABO_3 (A = Li, Ca, Sr, La et B = Al, Ti) [147] [148].

Deux matériaux de cette famille sont mis en lumière : le LLTO ($Li_{3x}La_{(2/3)-x\square(1/3)-2x}TiO_3$) [149] (**Figure I.13**) et le LSTHF ($Li_{0,38}\ Sr_{0,44}\ Ta_{0,75-x}\ Hf_{0,25+x}\ O_3$) [150], avec des conductivités respectives de 1.10^{-3} S.cm^{-1} [144] et 5.10^{-4} S.cm^{-1} [150]. La conduction des ions lithium se fait grâce à une grande concentration en sites vacants, et notamment au travers des tunnels formés par quatre ions O^{2-} [151]. Cet électrolyte solide n'est cependant pas stable au contact du lithium métal avec la réduction des Ti^{4+} en Ti^{3+} [152].

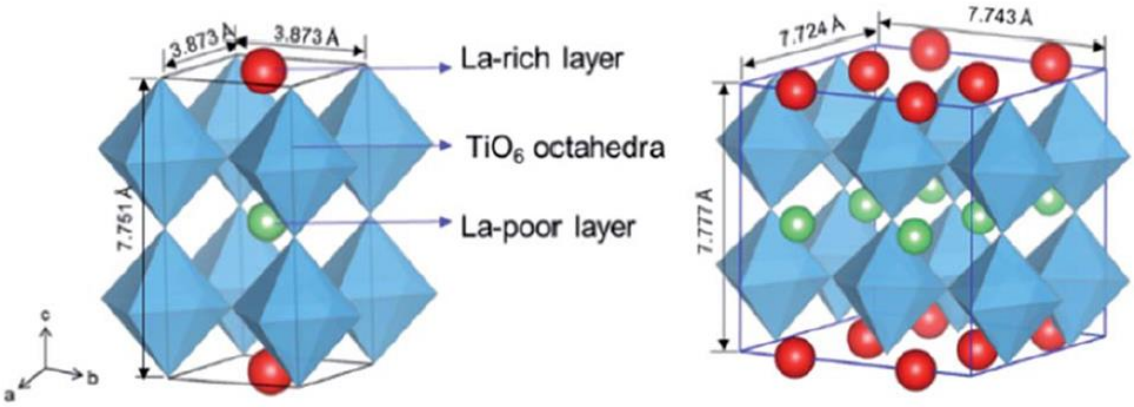


***Figure I.13** : Structure cristalline de LLTO quadratique (à gauche) et orthorhombique (à droite)* [149]

iv. Les NASICON

La famille des NASICONS (NA-Super-Ionic-CONductor) a été identifiée pour la première fois en 1968 par l'équipe de *Kierkegaard et al*. via les composés $NaM_2(PO_4)_3$, avec M = Ge, Ti et Zr. Huit ans plus tard, *Goodenough* et *Hong* ont mis en évidence les propriétés de conduction ionique du composé $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) [153]. La structure de ce composé peut être décrite comme un squelette $[M_2X_3O_{12}]$, c'est-à-dire constituée de tétraèdres XO_4 et d'octaèdres MO_6 partageant leurs sommets (**Figure I.14**) [154] [155] [156] [157] [158].

Ces composés présentent des propriétés de conduction ionique intéressantes, comme le NZSP ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) avec une conductivité d'environ $1{,}9.10^{-4}$ S.cm^{-1} à 25°C, et une stabilité supérieure à 5V vs. Na^+/Na [159].

Des électrolytes dérivés de cette famille sont le LATP ($Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$) et le LAGP ($Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$). Ces composés sont obtenus par substitution du sodium par du lithium puis dans un second temps une substitution partielle d'Al avec le lithium afin d'éviter une réduction de la conductivité ionique en raison d'un grand décalage des rayons ioniques entre les ions Li et Na. Les conductivités ioniques respectives de LATP/LAGP sont de $1{,}09.10^{-3}$ S.cm^{-1}

[160] et 6,18.10^{-3} S.cm^{-1} [156] à 25°C. Cependant ces conducteurs ioniques ne sont généralement pas stables vis-à-vis du lithium métallique.

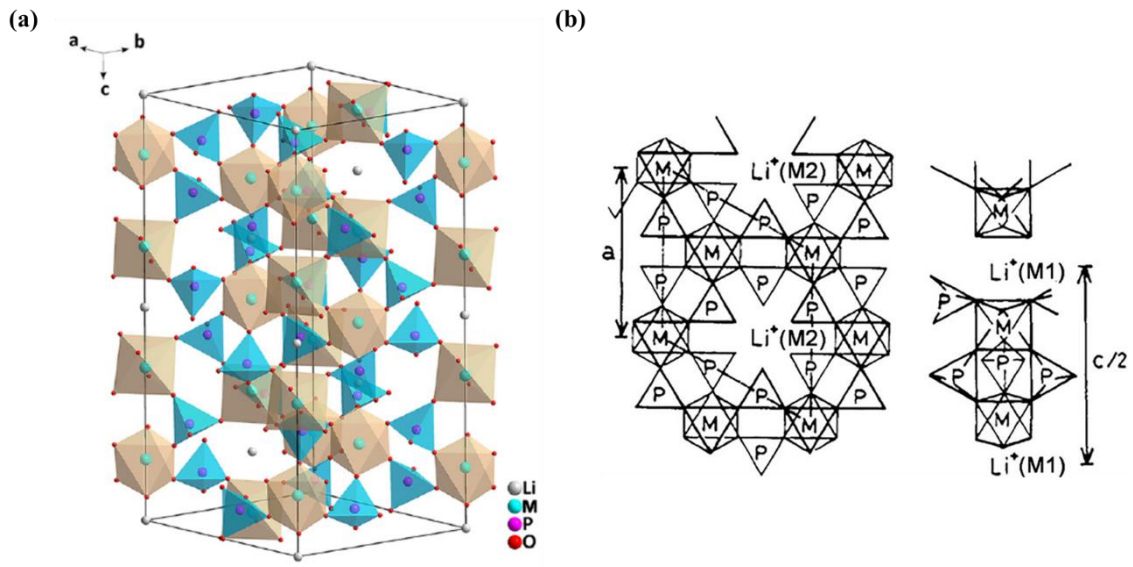


Figure I.14 *: (a) Structure cristalline 3D NASICON type $LiM_2(PO_4)_3$; (b) Structure 2D NASICON type $LiM_2(PO_4)_3$* [161]

v. Les LIPON

Les LIPON [100][162], de formule générale $Li_{3-x}PO_{4-x}N_x$ avec x ≈ 0.2, sont principalement connus pour des applications en microbatteries [163], déposés par des méthodes types PVD/CVD avec une épaisseur de quelques micromètres. Leurs conductivités ioniques à température ambiante sont relativement faibles (environ 10^{-6} S.cm^{-1}) limitant donc leur application aux couches minces [164].

5.1.3. Électrolytes solides inorganiques : le cas des sulfures

i. Les Thio-LISICON

La **Figure I.15** représente un comparatif de la conductivité ionique des LISICON et des Thio-LISICON. Nous pouvons constater que leurs homologues soufrés présentent tout de même de meilleures conductivités ioniques, allant jusqu'à 2,2.10^{-3} S.cm^{-1}. En effet, les dérivés soufrés des LISICON, à savoir les Thio-LISICON, ont été introduits par l'équipe de *Kanno* [165] au début des années 2000, et reposent sur la substitution de l'ion O^{2-} par un ion plus gros et plus polarisable, à savoir l'ion S^{2-} , ce qui permet d'augmenter la mobilité des ions Li^+.

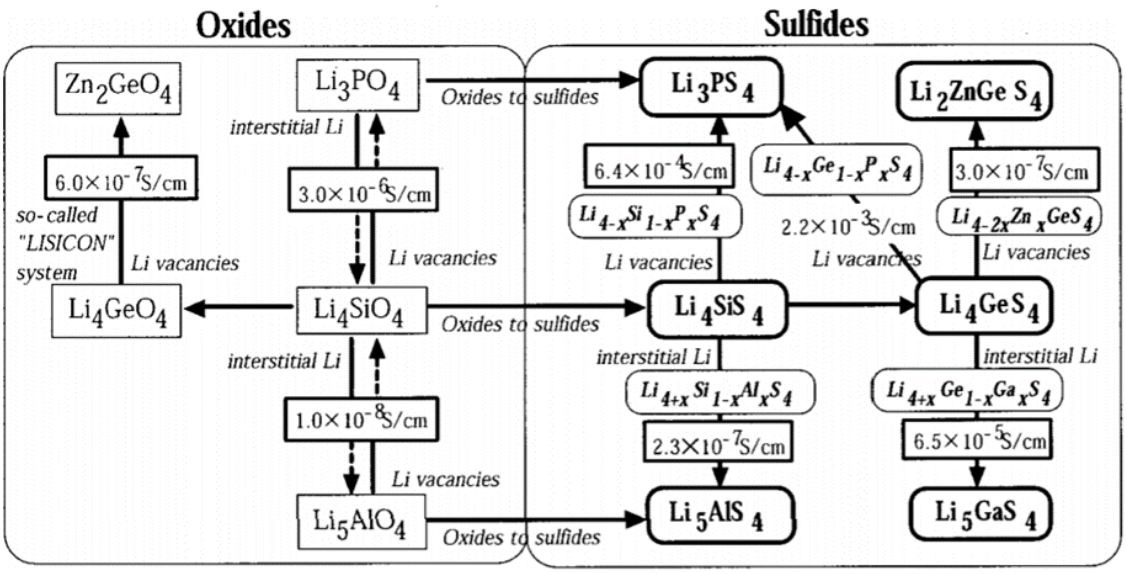


Figure I.15 *: Comparaison de la conductivité des LISICON et Thio-LISICON* [165]

ii. LGPS : le matériau qui a relancé le tout-solide inorganique

C'est l'équipe de *Kanno* qui a déclenché un véritable engouement et bouleversement en 2011, dans le milieu des conducteurs ioniques avec la découverte de la phase $Li_{10}GeP_2S_{12}$ (LGPS) présentant une conductivité ionique de $1{,}2.10^{-2}$ $S.cm^{-1}$ à température ambiante [103]. Le LGPS présente une structure tridimensionnelle reposant sur des tétraèdres ($Ge_{0.5}P_{0.5}S_4$), PS_4, LiS_4 et des octaèdres LiS_6, permettant une diffusion des ions lithium le long de l'axe *c* mais aussi sur les autres plans *ab* (**Figure I**.16). Le groupe d'espace de ce composé est $P4_2/nmc$.

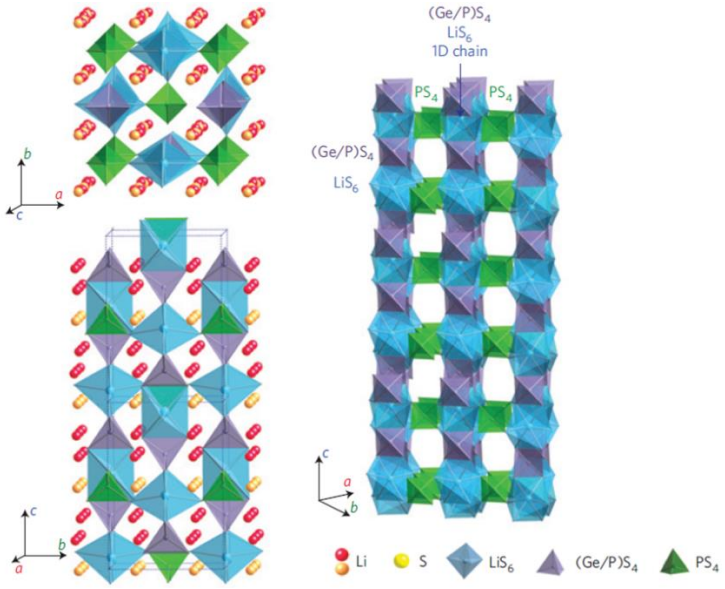


Figure I.16 : *Structure cristalline des composés types LGPS* [103]

Il fut proposé dans un premier temps que la stabilité électrochimique du LGPS monte jusqu'à 5V pour un système spécifique type Li / LGPS / Pt [166]. Cependant une étude DFT du groupe de *Ceder* a proposé que la fenêtre de stabilité électrochimique fût bien plus restreinte, de 2V à 2,3V versus Li^+ / Li [167].

Cette étude DFT a été confirmée par l'expérience sur un système Li / LGPS / LGPS-C démontrant une fenêtre de stabilité électrochimique de 1,7V à 2,1V. Il existe aujourd'hui de nombreux dérivés de ce composé, de formule $Li_{10\pm1}MP_2X_{12}$ (avec M = Ge, Si, Sn, Al ou P, and X = O, S ou Se), qui permettent d'une part de substituer le Ge afin de réduire les coûts, et aussi d'augmenter la conductivité ionique [168]. Nous pouvons citer par exemple le composé $Li_{10}SnP_2S_{12}$ qui présente une conductivité ionique intéressante de l'ordre de 7.10^{-3} $S.cm^{-1}$ à température ambiante [169].

iii. Binaire Li_2S-P_2S_5

La famille des électrolytes binaires type Li_2S-P_2S_5 a commencé à être étudiée dans les années 1980 notamment par l'équipe du professeur *Mercier* à Besançon [170] [171]. Ce sera 20 ans plus tard que l'intérêt des binaires sera relancé grâce aux travaux *d'Hayashi* avec les vitrocéramiques permettant la fabrication de batteries tout-solide performantes, notamment avec un système LCO / $80Li_2S$ - $20P_2S_5$ / Li-In affichant 100 $mAh.g^{-1}$ réversibles après 200 cycles à 64 $\mu A.cm^{-2}$ [172] [173]. Les conductivités des différents binaires vont de 10^{-7} à 10^{-2} $S.cm^{-1}$ [174].

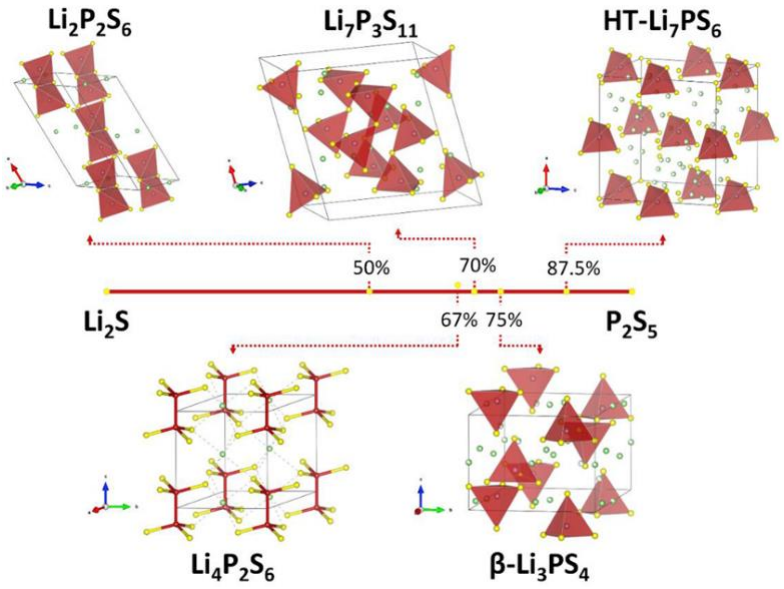


***Figure I.17** : Structures cristallines de différents composés formés suivant la composition du binaire Li_2S-P_2S_5* [174].

Il existe aujourd'hui différentes structures cristallines formées suivant la composition du binaire Li_2S-P_2S_5 reporté à la **Figure I.17** [174] [175].

iv. La famille des argyrodites

La découverte de l'argyrodite remonte au 19ème siècle, et plus précisément en 1886, par *Clemens Winkler*, dans les mines d'Himmelsfurst en Allemagne [176] (**Figure I.18**). Ce minéral de formule chimique Ag_8GeS_6 a été le premier représentant d'un groupe de solides connu sous le nom d'argyrodites qui se caractérisent, en général, par une conductivité ionique élevée ($\approx 10^{-3}$ $S.cm^{-1}$), et une bonne mobilité des ions Ag^+. Ce matériau possède de nombreux sites tétraédriques formés par des atomes de soufres partiellement occupés par Ag^+ et Ge^{4+}.

Figure I.18 *: Minerai d'Argyrodite provenant de la mine d'Himmelsfurst en Allemagne* [176]

Le nom Argyrodite vient du grec Arghyrodes qui signifie "contenant de l'argent". Comme nous pouvons le voir à la **Figure I.18**, l'argyrodite est un minerai opaque aux reflets métalliques, gris ou noir. Les premières recherches significatives concernant ce matériau n'ont été initiées qu'à la fin des années 1970, avec les études de *Kuhs et al.*, qui en 1979, établit une formule générale pour cette famille de composés [177] [178]:

$$A^{m+}_{12-n-x}\,B^{n+}\,Ch^{2-}_{6-x}\,X^{-}_{x}$$

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

Dès lors, de nombreuses études structurales ont été entreprises dès 1979 [179] [180] [181] [182], permettant notamment une meilleure compréhension des chemins de diffusion des ions Ag^+ au

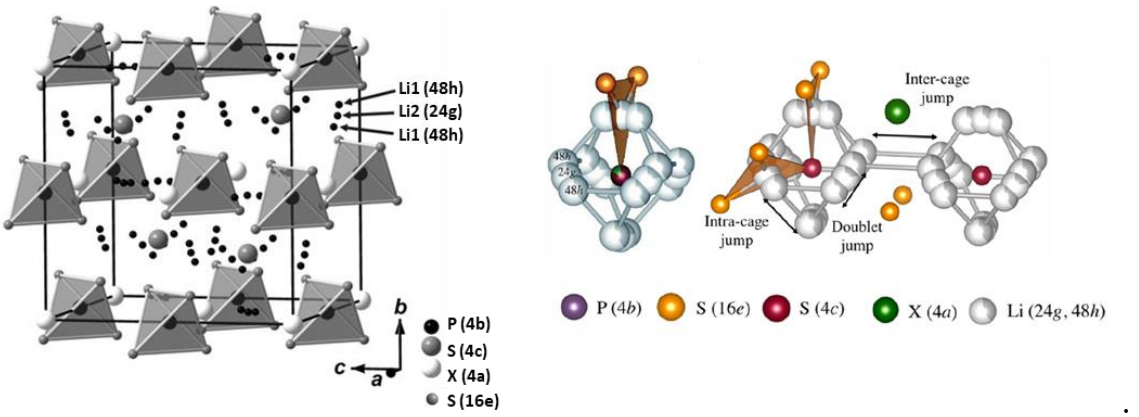
sein de la structure, ainsi que de l'influence de la cristallinité de ce matériau et de la température sur la conductivité ionique des argyrodites. En effet, il s'avère que les ions Ag^+ peuvent être substitués (soit par Cu^+, ou Li^+), mais il existe également des réactions de substitution polyvalentes de P et S, tout en maintenant la structure de l'argyrodite.

En 2008, *Deiseroth et al*, substituent l'ion Ag^+ par Li^+ en remplaçant un atome chalcogène par un halogène, permettant ainsi de préparer les premières argyrodites au lithium Li_6PS_5X (X = Cl, Br ou I) [183]. Cette famille de composés s'inscrit dans la continuité du travail d'Hayashi sur les vitrocéramiques Li_2S-P_2S_5 [184]. *Deiseroth* a réussi à obtenir ces nouvelles phases par un mélange stœchiométrique de Li_2S, LiCl et P_2S_5, réalisés en atmosphère inerte (Ar <1 ppm H_2O <1 ppm O_2) selon la réaction :

Équation I.1 *:*

$$\frac{5}{2}\,Li_2S + \frac{1}{2}\,P_2S_5 + LiX \rightarrow Li_6PS_5X$$

Le mélange est ensuite pressé en pastille, puis ces pastilles sont placées dans une ampoule de quartz, et portées à 550°C pendant 7 jours.



:

Figure I.19 *: Structure cristallographique de Li_6PS_5X (X = Cl, Br, I)* [183][103]

Les composés Li_6PS_4SX (X = Cl, Br, I) sont organisés selon un réseau cubique à faces centrées d'anions X^- dans lequel les tétraèdres $(PS_4)^{3-}$ occupent 100% des sites octaédriques et les ions S^{2-} occupent 50% des sites tétraédriques (**Figure I.19**). Cette structure cristallise selon le groupe d'espace $F\bar{4}3m$, et les paramètres de maille de Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br et Li_6PS_5I sont 9,85, 9,98 et 10,14 Å, respectivement [183]. L'argyrodite Li_6PS_5Cl est l'électrolyte solide utilisé et

étudié pour ce projet de recherche. Sa structure, sa synthèse, ainsi que sa stabilité aux interfaces, principalement à l'interface lithium métal / Li_6PS_5Cl, seront présentés et discutés en détail dans le Chapitre II.

5.2. Différents types de batteries tout-solide

On peut distinguer 3 types de batteries tout-solide actuellement : les microbatteries tout-solide, qui est l'une des technologies les plus abouties d'un point de vue industriel ; les batteries massives, largement étudiées à l'échelle du laboratoire, et récemment les films minces d'électrolyte solide à base de composite inorganique / polymère qui sera certainement la technologie la plus accessible pour une « production à grande échelle », bien que non maîtrisée encore de nos jours. Les microbatteries au lithium se caractérisent par un empilement de couches minces de l'électrode positive, l'électrolyte solide et l'électrode négative ainsi que d'une couche de protection [185]. Il s'agit du type de batterie utilisant généralement du LIPON comme électrolyte solide [186] [187] [188] (**Figure I.20.a**).

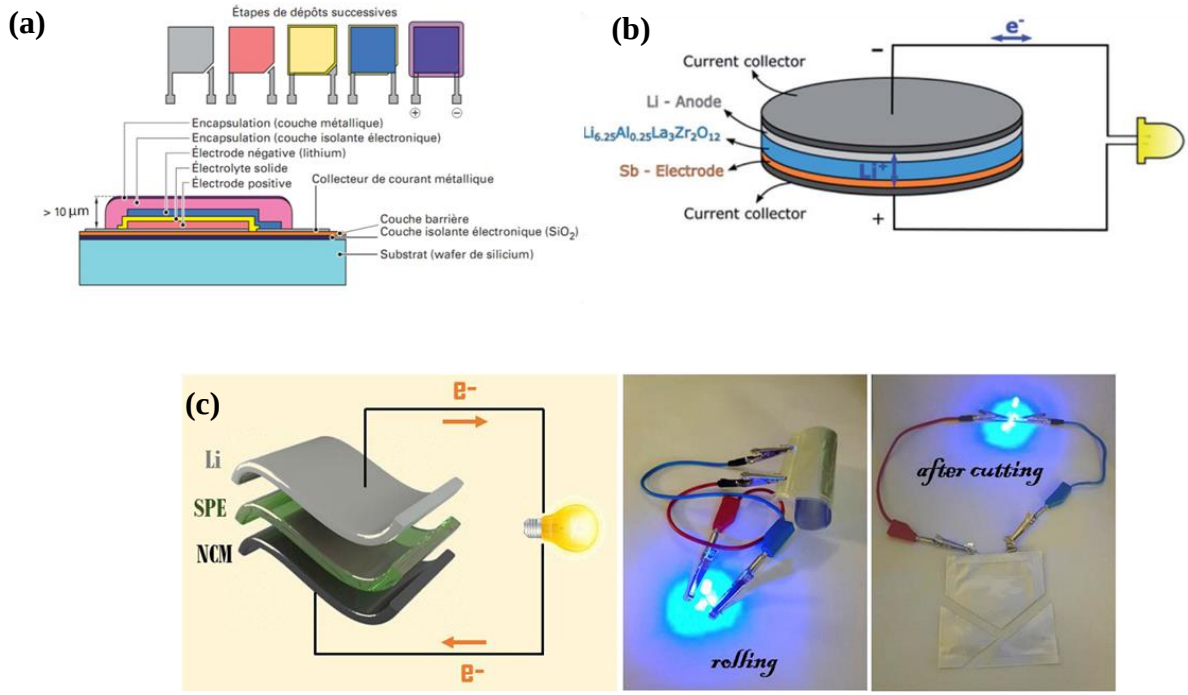


***Figure I.20** : Différents types de batteries tout-solide : (a) microbatterie* [189] *; (b) batterie massive* [190] *; (c) batterie tout-solide type pouch-cell* [125]

Les dimensions de ces cellules ne dépassent généralement pas 15 µm d'épaisseur. La capacité et l'énergie stockées par ces microbatteries par unité de surface sont relativement faibles, entre

100-200 μA.h.cm^{-2}, le principal secteur cible de ces batteries étant la microélectronique, avec des applications telles que le remplacement des piles pour horloges internes ou des cartes RFID.

Les batteries tout-solide massives sont encore au stade de la recherche très avancée certes, mais non encore commercialisées. Nous pouvons distinguer 2 types de batteries tout-solide massives : les cellules pressées à froid et/ou à chaud qui sont généralement utilisées avec des électrolytes soufrés ; et les cellules fabriquées par SPS (« Spark Plasma Sintering ») utilisées avec des électrolytes NaSICON et/ou grenat par exemple, donc des matériaux inorganiques (**Figure I.20.b**). Les films minces d'électrolyte solide à base de polymères ou de composite inorganique / polymère type « pouch cell », sont de plus en plus étudiés et présentent un intérêt grandissant, principalement d'un point de vue industriel. En effet, l'ajout de polymère permet une meilleure stabilité mécanique, de meilleurs contacts, un séparateur beaucoup plus fin, et une bonne flexibilité des composants. Ces batteries tout-solide peuvent être assemblées en stack dans une pouch-cell, rendant une possibilité de production industrielle plus accessible (**Figure I.20.c**).

5.3. Procédés de fabrication

Les procédés de fabrication de la batterie vont être fortement dépendants de l'électrolyte solide utilisé, et de l'utilisation (production industrielle ; étude en laboratoire de recherche ; microélectronique…). Il existe principalement trois grands procédés de fabrication / assemblage de batteries tout-solide.

- **Batteries tout-solide pressées à froid / chaud :**

Tout d'abord, pour assembler une batterie tout-solide massive, il est possible d'utiliser 4 procédés différents : la densification à froid ou à chaud ; le frittage à haute température ; le frittage à froid [191] (**Figure I.21**).

Le principe est le même pour tous. La première étape consiste en la densification de l'électrolyte solide, qui joue le rôle de séparateur. La seconde étape consiste à ajouter la poudre composite (positive et/ou négative), de l'homogénéiser manuellement en surface puis de presser une nouvelle fois. S'il s'agit d'une électrode négative de lithium métallique, celle-ci n'est généralement pas pressée, afin d'éviter un fluage du lithium au travers de l'électrolyte jusqu'à la cathode, pouvant provoquer ainsi un court-circuit. Des collecteurs de courant (conventionnel aux batteries Li-ion) peuvent être ajoutés. Un paramètre très important lors de l'étape d'assemblage est la pression [192]. En effet, l'absence de mouillabilité d'un électrolyte liquide

est un challenge du tout-solide. La percolation ionique au sein des électrodes est dépendant du contact entre les particules, que ce soit à l'électrode négative, positive, ou au sein de l'électrolyte solide.

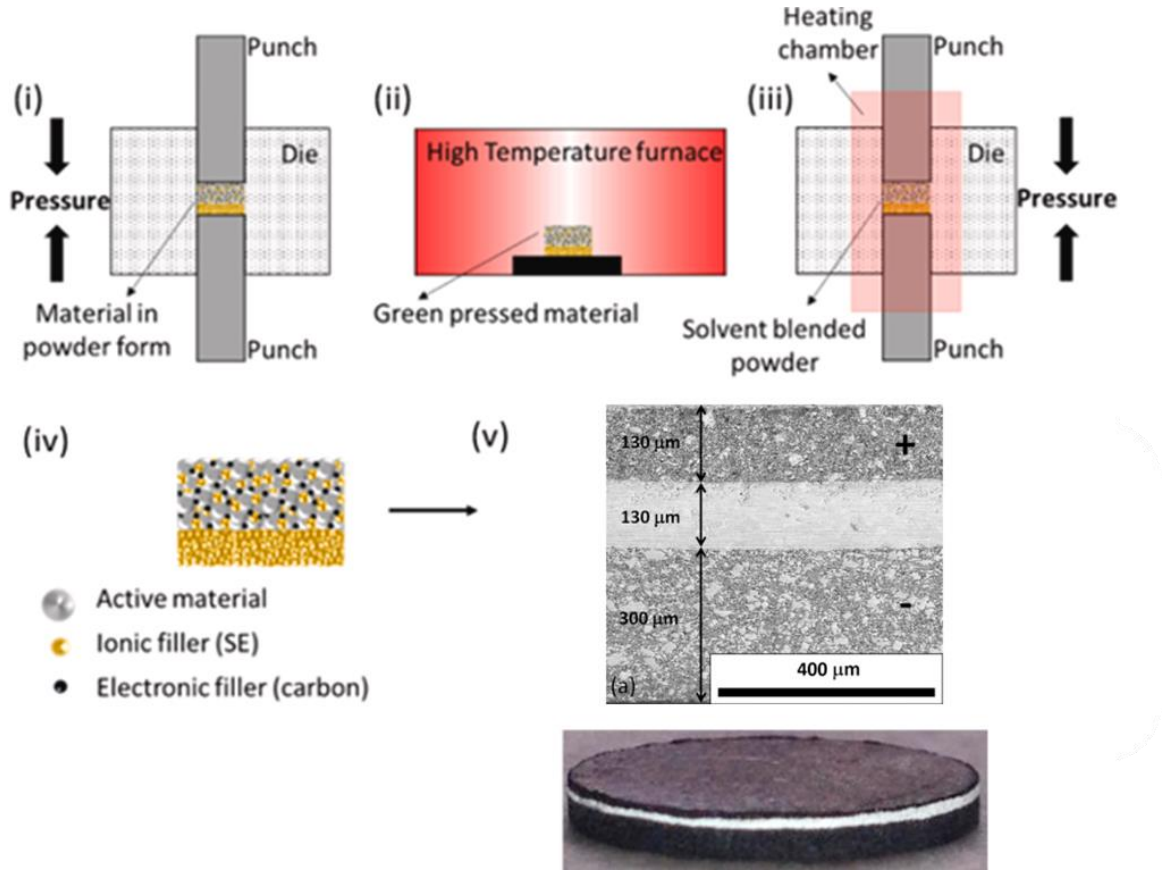


***Figure I.21** : Procédés de densification par voie sèche : (i) pressage à froid / chaud ; (ii) frittage à haute température ; (iii) frittage à froid ; (iv) schéma d'un stack composite-électrolyte ; (v) cross section MEB de $Na_3V_2(PO_4)_3$ | NZSP | $Na_3V_2(PO_4)_3$ préparé par SPS* [193] [194]

Concernant les batteries tout-solide à base de soufre, cyclées en dispositif ASSB (matrices PMMA etc…) la pression appliquée durant cyclage est un autre paramètre clef de ce type d'assemblage [195]. Des contraintes mécaniques peuvent être engendrées durant le cyclage électrochimique dues à l'expansion volumique des matériaux actifs en fonction du taux de lithiation. Ainsi, la microstructure de la batterie est endommagée (formation de fissures, pertes de contact, dendrites). A l'inverse une pression trop importante durant cyclage peut aussi endommager la batterie, due à la limite de tenue mécanique des éléments, qui peuvent se fissurer durant l'application d'une pression trop élevée. Ainsi, une pression optimale doit être trouvée, en fonction de l'électrolyte solide, et des matériaux employés [196] [197].

- **Microbatteries tout-solide :**

Comme dit précédemment, pour les microbatteries, l'épaisseur de l'électrolyte solide n'excède généralement pas 15 µm d'épaisseur. Ainsi, les techniques employées pour ce type de format restent les méthodes de dépôt par dépôt physique en phase vapeur (PVD) / dépôt chimique en phase vapeur (CVD) / dépôt de couches minces atomiques (ALD) (**Figure I.22**), permettant un contrôle de l'épaisseur et de l'homogénéité à l'échelle du nanomètre.

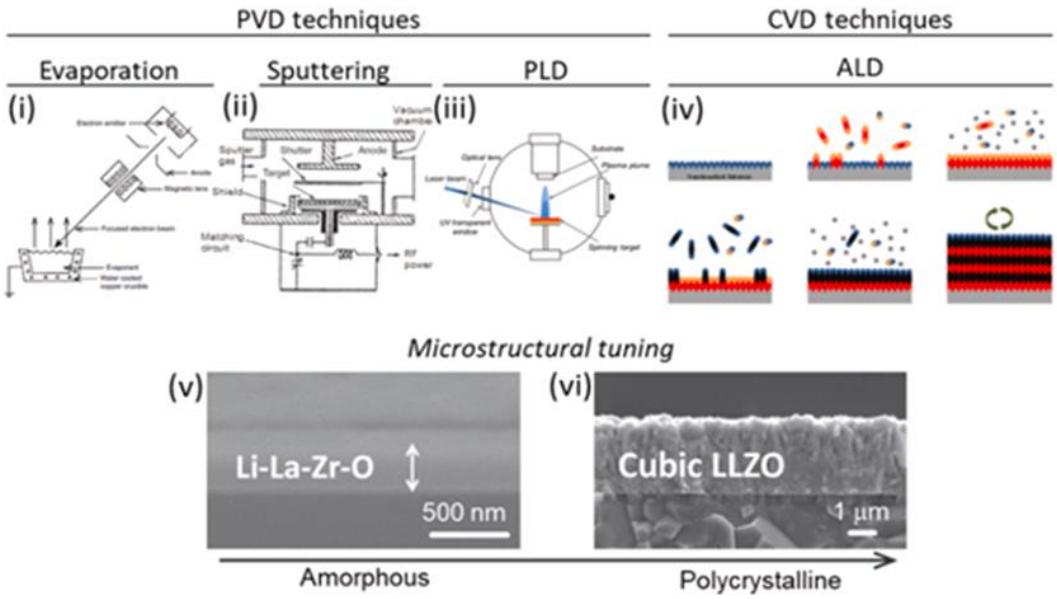


***Figure I.22** : Procédés de dépôt par phase vapeur : (i) évaporation ; (ii) sputtering ; (iii) PLD ; (iv) ALD ; (v) film de Li-La-Zr-O amorphe ; (vi) film de $Li_7La_3Zr_2O_{12}$* [193]

- **Batteries tout-solide polymères / hybrides :**

Enfin, les procédés de mise en forme par voie liquide sont plutôt réservés aux électrolytes solides polymères et/ou hybrides. En effet, les lignes de production actuelles des batteries Li-ion [198], ne sont pas adaptées à la mise en forme de batteries tout-solide massives ou microbatteries tout-solide, bien que des études récentes tentent de mettre en place une méthode permettant l'utilisation d'un tel procédé pour les batteries tout-solide [199].

Le principe repose sur des procédés d'enduction réalisés à l'aide d'un solvant (**Figure I.23.a**). Cela implique la mise en solution de l'électrolyte solide (dispersion), ainsi que des matériaux actifs, du carbone, et l'utilisation d'un liant afin d'assurer une bonne tenue mécanique de l'électrolyte. Les différentes couches (composites et électrolyte solide) sont assemblées l'une après l'autre, après avoir été séchées et calandrées via un procédé dit « roll to roll », c'est-à-

dire que les opérations d'enduction et calandrage des différentes couches de la batterie sont menées en continu sur un substrat flexible (le collecteur de courant) [200].

Il existe également d'autres procédés comme l'extrusion et la co-extrusion qui sont adaptables industriellement parlant, et applicables aujourd'hui pour des films polymères (**Figure I.23.b**) [193] [201]. Des méthodes moins courantes par 2D-printing et 3D-printing [202] [203] sont aussi de plus en plus étudiées. Enfin, des méthodes similaires dites « solvent-free » [201] ou le polymère / liant est fondu puis mélangé aux composants, sont aussi de plus en plus étudiés. Cela permet notamment de s'abstenir de l'utilisation de solvant généralement toxique, et coûteux.

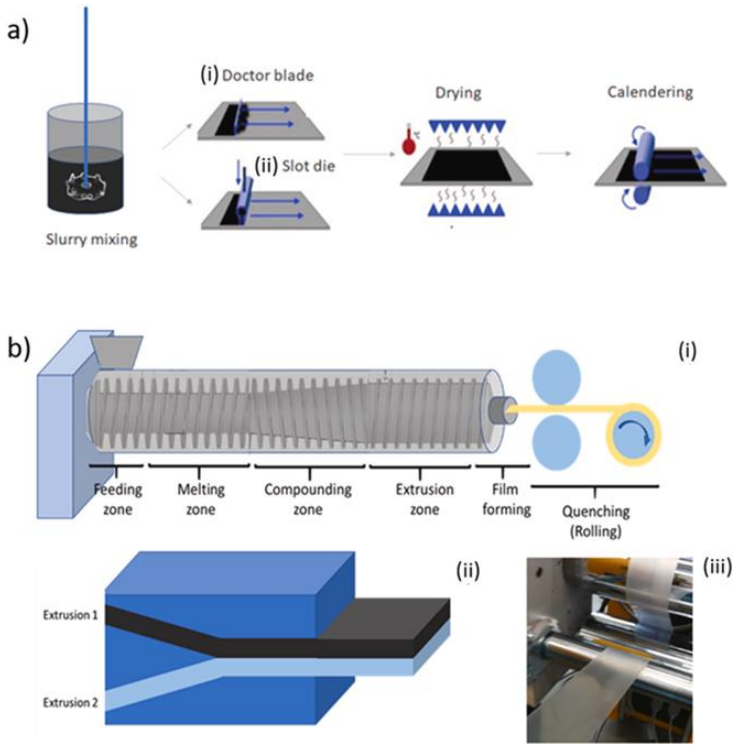


***Figure I.23** : Procédés en voie liquide : (a) slurry ; (i) tape casting (doctor blading) ; (ii) slot-die coating ; (b) (i) melt extruder ; (ii) co-extrusion ; (ii) polymère extrudé après calandrage* [193]

Comme évoqué précédemment, les méthodes de mise en forme vont être très majoritairement dépendantes de l'électrolyte solide choisi. Les oxydes seront mis en forme principalement par des méthodes de traitements thermiques, les électrolytes soufrés peuvent être assemblés par des méthodes de pressage à froid, et les méthodes de mise en forme par slurry ou par extrusion peuvent être également envisagées pour les électrolytes soufrés si on trouve le bon solvant et le bon binder stable avec l'électrolyte utilisé. Les méthodes PVD / CVD / ALD sont de plus en

plus utilisées avec différentes familles d'électrolytes solides bien qu'initialement prévues pour le LIPON. Enfin les polymères et composés hybrides polymères / inorganiques utiliseront plutôt le procédé « roll to roll » [105]. Chaque famille d'électrolytes solides présente des avantages et inconvénients de mise en forme (**Figure I.24.a**). Cependant, beaucoup de recherches aujourd'hui s'orientent vers la dernière classe à savoir les composés hybrides polymères / inorganiques, qui rassemble l'avantage de la facilité de mise en forme des polymères avec les bonnes conductivités ioniques des inorganiques (**Figure I.24.b**) [111]. Cela permettra éventuellement le « stacking » de différentes couches via un procédé de manufacture adéquat à grande échelle pour batteries tout-solide, comme celui présenté à la **Figure I.24.c** [108].

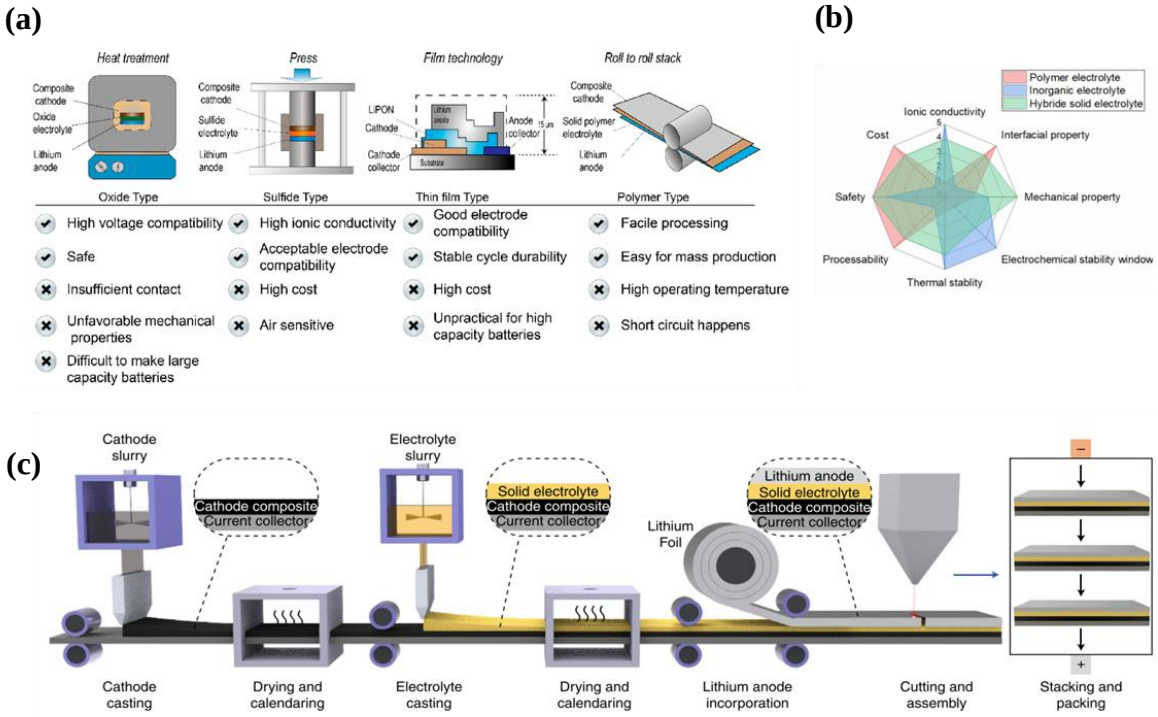


***Figure I.24** : (a) Méthodes de mises en forme suivant le type d'électrolyte solide* [105]*; (b) Diagramme de Kiviat des performances des familles d'électrolytes solides inorganiques / polymères / hybrides* [111]*; (c) Schéma de manufacture type à grande échelle pour batteries tout-solide* [108].

5.4. Engouement (buzz !!) autour de la technologie « tout-solide »

La technologie tout-solide fait l'objet d'un véritable engouement depuis une peu plus de 10 années. En atteste le nombre de papiers par an sur le sujet « All-Solid-State-Battery » (75 papiers en 2000 contre 1365 en 2020 d'après *Web of Science*), ainsi que « Solid-Electrolyte » (1520 papiers en 2000 contre 9733 en 2020 d'après *Web of Science*), en atteste la **Figure I.25.a**.

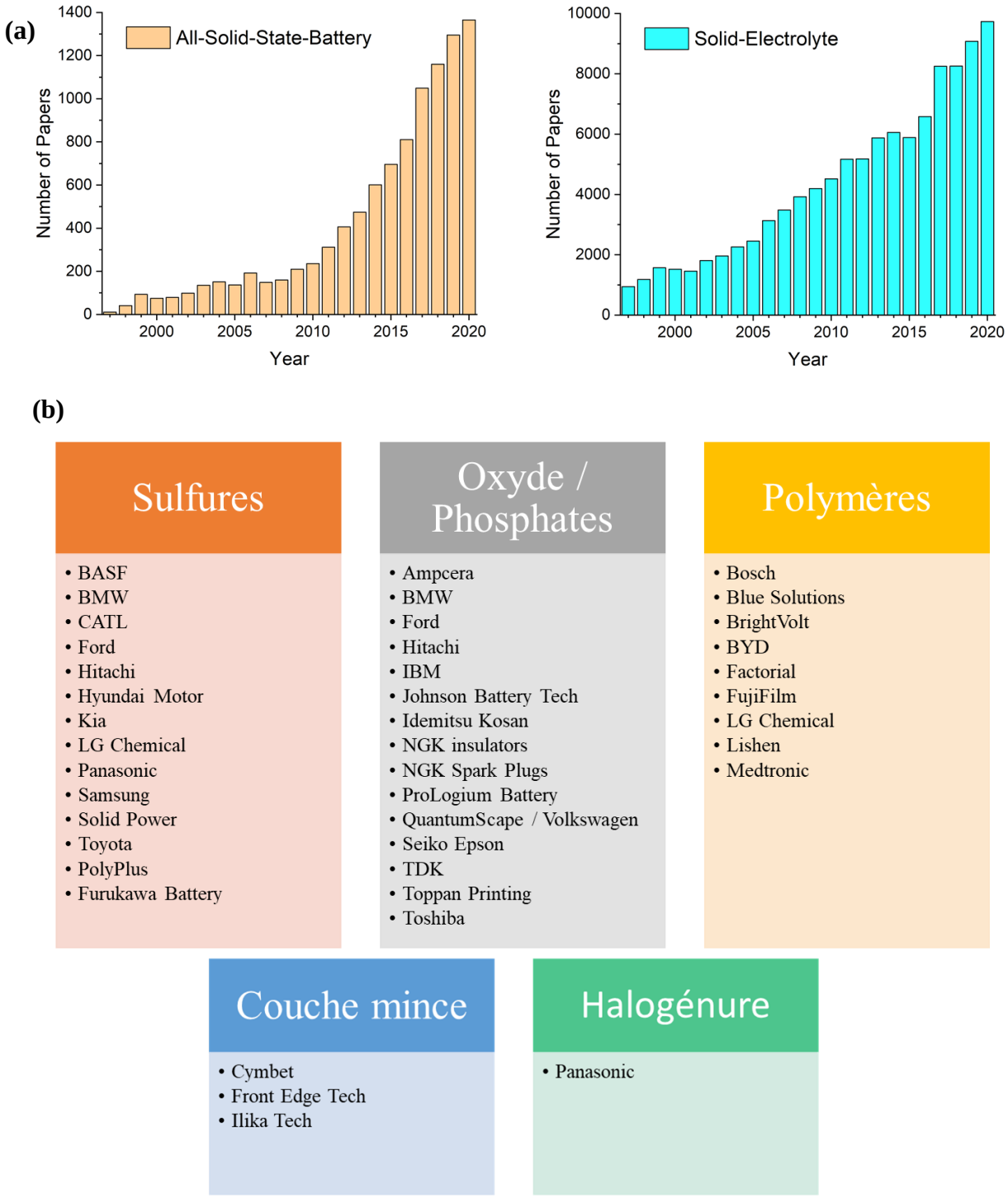


***Figure I.25** : (a) Nombre d'articles par an sur le sujet « All-Solid-State-Battery », ainsi que « Solid-Electrolyte » (source : Web of Science) ; (b) Efforts de R&D sur les brevets - électrolytes solides* [204]

De plus, au-delà de l'aspect académique, de nombreux industriels travaillent aussi dans ce domaine, au travers de production de plusieurs brevets sur les électrolytes solides qui sortent chaque année (**Figure I.25.b**). Le **Groupe Bolloré** fut l'un des premiers à commercialiser cette

technologie, via du tout-solide « Lithium Métal Polymère » (électrolyte : PEO-LiTFSI) avec la BlueCar.

L'engouement est tel que ces batteries sont sur la feuille de route de toutes les institutions et compagnies asiatiques, européennes et américaines.

À titre d'exemples, voici un aperçu d'annonces de presse de quelques articles parus récemment en 2020-2021, plus ou moins crédibles :

- **Toyota** est actuellement (septembre 2021) en train de tester un prototype de voiture électrique à base de batteries tout-solide via un *concept-car* autonome nommé LQ [205]

- **Solid Power** a annoncé en décembre 2020 l'obtention d'une batterie tout-solide utilisant du lithium métal en tant qu'anode et un hybride à base de soufre en tant qu'électrolyte solide avec des capacités de 330 $Wh.kg^{-1}$ avec un objectif de 400 $Wh.kg^{-1}$ pour 2022 [206]

- **QuantumScape** met en place une ligne pilote pour la production de batterie tout-solide [207]

- **Ampcera** annonce l'obtention d'un brevet permettant « l'ultra fast charging » pour la technologie tout-solide appliquée aux véhicules électriques [208]

- **BMW** souhaite une application tout-solide pour 2030 [209]

- **JAXA** (agence d'exploration spatiale japonaise) va mener une expérimentation à bord de la station spatiale internationale fin 2021, afin de tester la technologie tout-solide dans l'environnement spatial [210]

Il existe encore de nombreux exemples de communications de presse sur ce sujet, sur différents industriels. Cependant il est aussi important de noter que cette technologie est déjà sur le marché aujourd'hui (2021). Nous pouvons citer tout d'abord l'exemple le plus connu avec la BlueCar du **Groupe Bolloré** utilisant la technologie tout-solide lithium métal polymère [211]. Plus récemment, **Mercedes** a délivré des batteries tout-solide pour une application en bus électrique (eCitaro G) mise en circulation à Hambourg [212].

L'objectif à long terme de ces différents industriels étant d'avoir pour 2030, une batterie tout-solide utilisant du lithium métal en tant qu'anode, avec une densité d'énergie de 500 $Wh.Kg^{-1}$ et travaillant à température ambiante (**Figure I.26**) [213] [214], sans oublier la charge rapide, le cyclage à haute température sans dégradation de la batterie tout en conservant un bon niveau de sécurité.

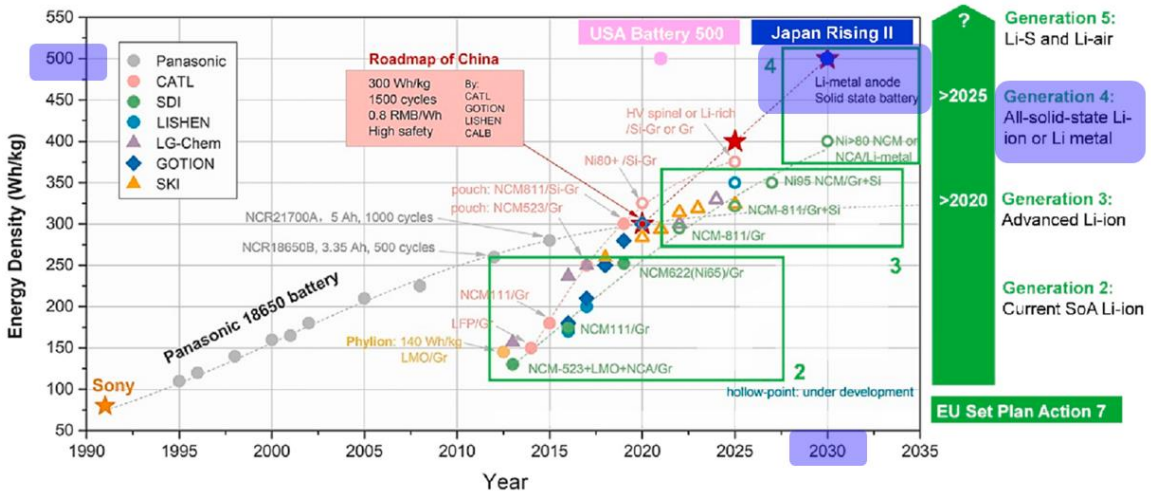


Figure I.26 *: Roadmaps et objectifs de différents programmes R&D d'industriels* [213].

5.5. Faisabilité de la technologie

5.5.1. Densité d'énergie

Les annonces dans le domaine du tout-solide, que ce soit au travers de publications scientifiques, de brevets, ou de publicité industrielle, n'aident pas à faire le tri et tirer des conclusions sur la viabilité de la technologie aujourd'hui. De plus, tous les paramètres (pressions appliquées, diamètres / épaisseurs des pastilles, compacité, pourcentage de matières actives, tailles des particules etc…) ne sont pas toujours clairement indiqués rendant une comparaison d'un système à un autre difficilement faisable.

C'est pour cette raison, que l'équipe de *Randau et al.* s'est lancée dans la tâche gigantesque d'uniformiser tous les résultats accumulés ces dernières années sur la technologie tout-solide (**Figure I.27**).

Le premier résultat constaté est qu'après uniformisation des données, les énergies spécifiques rapportées sont pour la majorité inférieure à 50 $Wh.kg^{-1}$ donc encore loin des objectifs fixés pour 2030 (500 $Wh.kg^{-1}$). La seconde information d'importance au sujet des énergies

spécifiques concerne les systèmes obtenus par un procédé en voie liquide ou sur un mélange d'électrolyte polymère / inorganique qui affichent d'après cette étude les meilleurs résultats (les résultats de l'équipe de *Nam*, *Chen* et *Hovington* restent les meilleurs). Ainsi, *Randau* a conclu que, d'une part les performances dépendent en partie du procédé de mise en forme, et d'autre part que l'épaisseur du séparateur qu'est l'électrolyte solide doit être la plus fine possible.

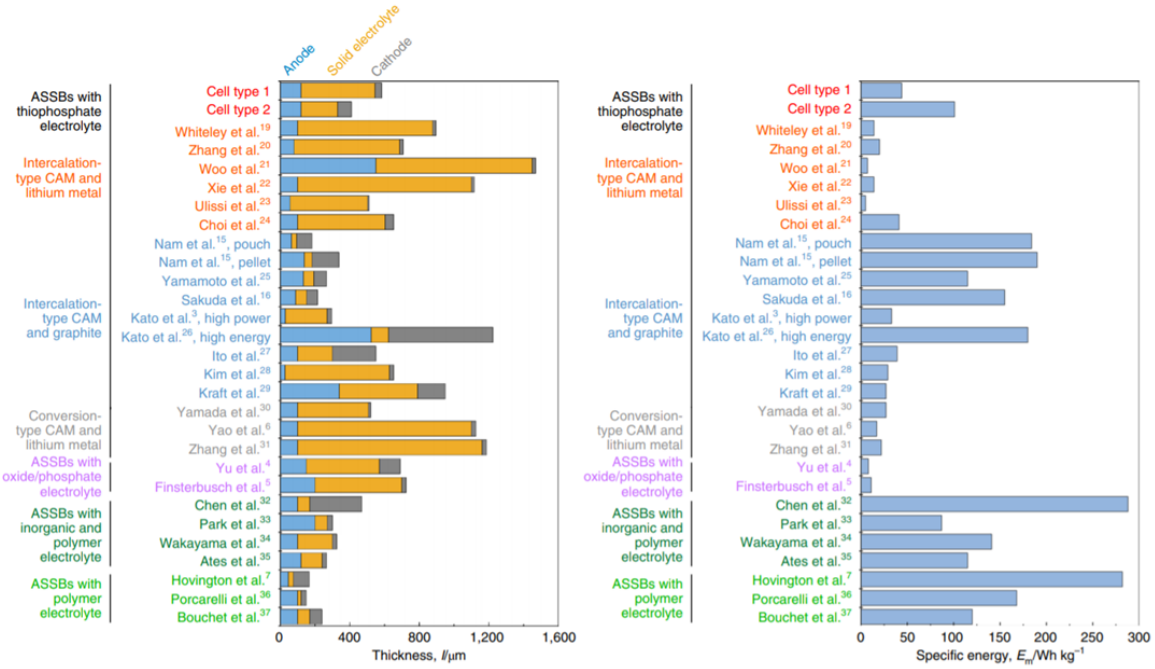


Figure I.27 *: Uniformisation de la technologie à électrolyte solide en fonction : (a) de l'épaisseur ; (b) de la densité d'énergie* [215]

5.5.2. Le recyclage

La technologie tout-solide étant considérée comme nouvelle, il est important d'avoir dès le départ une réflexion poussée sur son impact environnemental, sur les procédés de production, et plus spécifiquement sur la fin de vie de ces batteries, dès maintenant.

De nos jours, le recyclage de batteries Li-ion repose sur des procédés pyro ou hydrométallurgiques à étapes multiples dont la demande en énergie et en solvant reste trop importante [216]. Cependant grâce aux normes d'analyses de cycle de vie (ACV) [217], il est possible de réaliser un suivi et une quantification liés à chaque étape du produit (extraction des minerais ; procédé de fabrication ; recyclage des électrodes), en termes de cout énergétique, d'eau, de matériaux consommés et de dégagement de CO_2. Ainsi les normes ACV permettent d'évaluer de façon précise l'effet d'un procédé vu dans son ensemble, sur l'environnement.

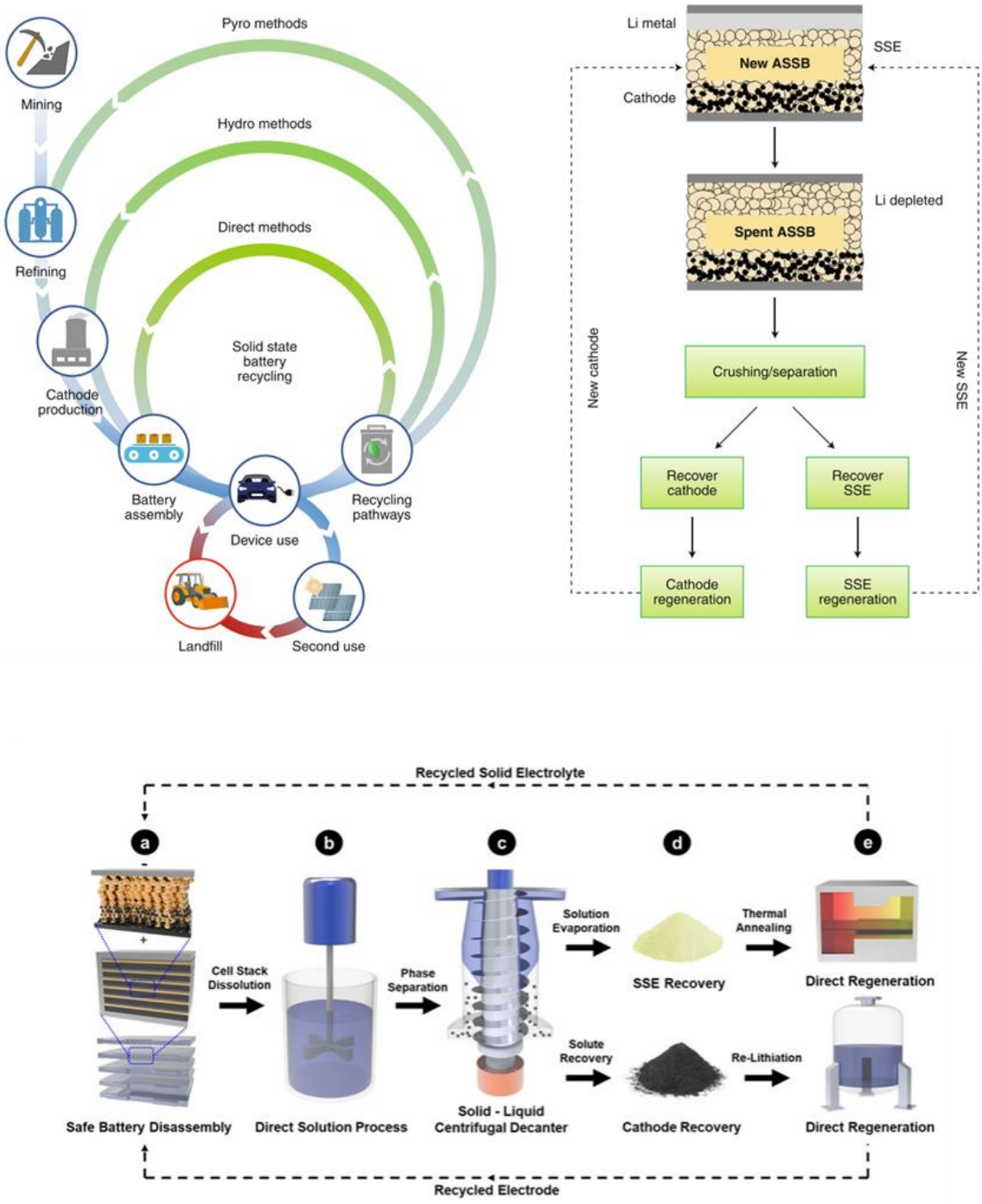


Figure I.28 *: Stratégies de recyclage ASSB proposées par Tan [108]* [218]

Un procédé très étudié par différentes équipes est dénommé « Direct Recycling » [219]. Ce procédé permet de préserver les éléments structuraux de l'électrode de manière à réaliser une simple étape de recuit. Les publications scientifiques sur le recyclage de batteries tout-solide restent encore rares bien que certains groupes commencent à regarder cela de plus près. L'un des avantages cités par *Tan et al.* du tout-solide est de pouvoir récupérer l'électrolyte solide par simple dissolution **(Figure I.28**) [108] [218].

5.5.3. De nombreux challenges à relever

L'augmentation de la densité d'énergie devra passer inévitablement par l'utilisation de lithium métallique en tant qu'anode, ayant une capacité 10 fois supérieure à celle du graphite utilisé aujourd'hui en Li-ion.

Cependant cette idée n'est malheureusement pas une projection réaliste pour le moment en raison des problèmes liés à l'intégration des anodes de lithium métal. Aujourd'hui, la plupart des électrolytes solides sont thermodynamiquement instables vis-à-vis du lithium métal, et généralement des films protecteurs ou une interphase sont nécessaires pour stabiliser l'interface lithium/électrolyte solide. Dans les électrolytes solides cristallins, les dendrites de lithium peuvent croître le long des joints de grains et/ou des zones de vide, et conduire à des courts-circuits rapides. De plus, la mise en forme de telles batteries utilisant du lithium métal par un procédé industriel est encore un autre challenge.

Les principaux défis des batteries tout-solide sont de pouvoir tout d'abord trouver une solution permettant l'utilisation de lithium métallique, tout en évitant les réactions de décomposition à l'interface entre l'électrolyte solide et le lithium, responsables de la formation d'une SEI non contrôlée, conduisant à l'augmentation de la résistance à l'interface, et par là même à la dégradation des performances électrochimiques des batteries au cours du cyclage.

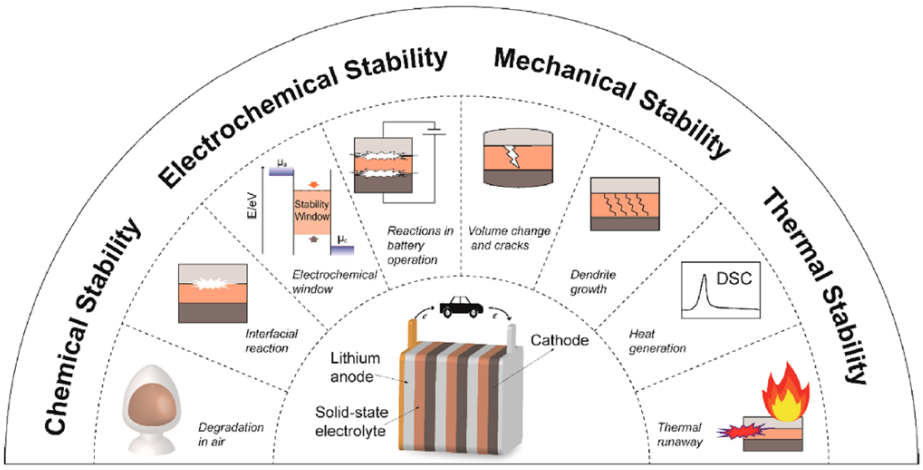
D'autres problèmes liés à la stabilité mécanique de ces électrolytes devront être résolus, notamment dus au problème de variation volumique des matériaux actifs durant le cyclage qui amplifie ce problème, avec la perte de contact entre l'électrolyte et le matériau actif. De même les réactions de dégradation des électrolytes solides au contact des matériaux actifs, du lithium métallique, ou du carbone en tant qu'additif, doivent aussi être étudiées afin d'éviter cela (**Figure I.29.a**). La mise en forme de ces batteries devra aussi être discutée entre les différents acteurs du domaine, de façon à trouver la mise en forme adéquate, et s'affranchir au mieux des problèmes de tenue mécanique.

Sans solutions à ces problèmes, la technologie tout-solide ne pourra pas se substituer au Li-ion sur le marché. Les batteries tout-solide pourront devenir un concurrent commercial majeur du Li-ion si et seulement si, il est possible de fournir une amélioration significative des performances dans une ou plusieurs des propriétés clés. Outre le problème de stabilité thermodynamique des électrolytes solides vis-à-vis du lithium, la densité d'énergie est considérée comme une priorité absolue, et la puissance est encore plus importante lorsqu'il s'agit

de la nécessité d'une charge rapide, comme pour une application aux VE (véhicule électrique), ainsi que la durée de vie de ces batteries.

Enfin, le coût par kWh de capacité de stockage d'énergie, fortement dépendant de la technologie de production, est également important (**Figure I.29.b**).

(a)



(b)

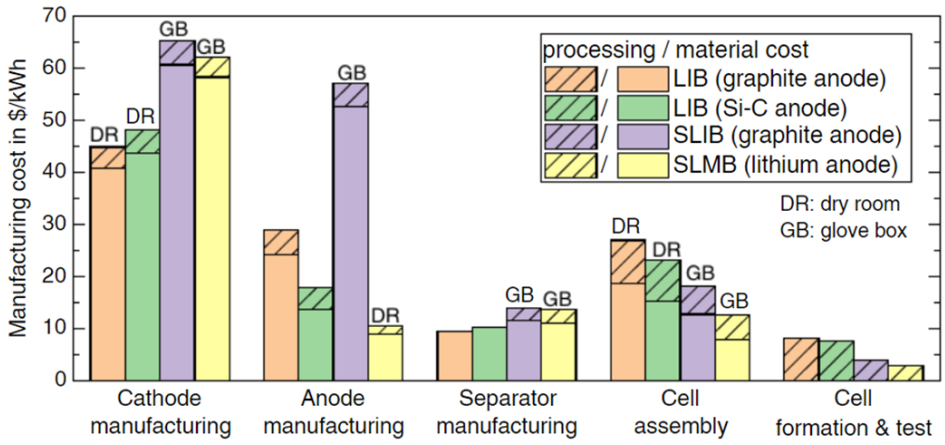


***Figure I.29** : (a) Défis de la technologie tout-solide* [105] *; (b) Estimation de coût du procédé et des matériaux pour différentes configurations* [136]

Malgré l'engouement très important pour la technologie tout-solide et face aux nombreux challenges qui restent à relever, certains rares industriels ont décidé de mettre un terme à leurs programmes R&D de batterie tout-solide, comme l'industriel **Fisker Inc** [220]. Pour finir, une batterie tout-solide sera considérée comme écologiquement intéressante lorsque : i) l'énergie stockée dans ces batteries sera issue de ressources renouvelables ou d'énergie décarbonée comme le nucléaire, ii) les procédés de mise en forme seront moins énergivores, iii) elle sera plus écocompatible avec des procédés de recyclage adaptés et performants et iv) on aura mis

au point des procédés d'élaboration des matériaux d'électrodes de plus haute capacité constitués de métaux abondants, via des procédés d'extraction moins énergivores.

5.5.4. Importance des techniques de caractérisation par operando

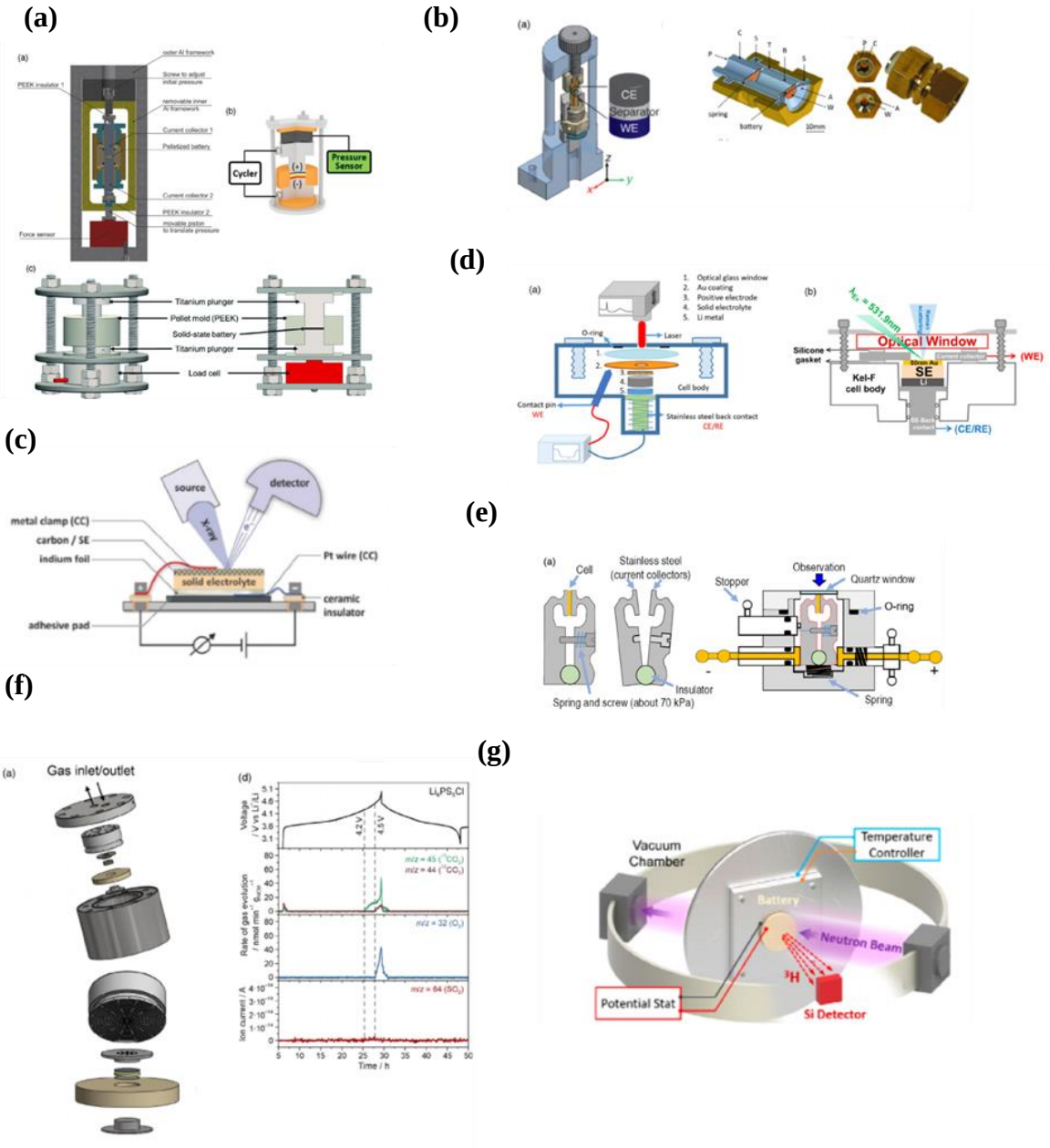


Figure I.30 *: Différentes cellules operando développées pour la technologie tout-solide (a) Operando monitoring of external Cell Pressure ; (b) Operando X-Ray Tomography ; (c) Operando XPS ; (d) Operando RAMAN Spectroscopy ; (e) Operando Confocal Microscopy ; (f) Operando monitoring of Gas Evolution ; (g) Operando Neutron Depth Profiling* [221]

Il est important de noter que de par la nature dynamique des interfaces (évolution constante dans le temps et durant cyclage) et des composants au sein des batteries tout-solide, un important développement pour des cellules *operandi* est mené ces dernières années [221]. En effet, les techniques de caractérisation *operandi* sont extrêmement importantes, car elles permettent de donner une information en direct de ce qui se passe au sein de la batterie. Nous pouvons voir sur la **Figure I.30** un condensé des dernières cellules *operandi* développées pour la technologie tout-solide.

6. Objectifs de thèse

Il apparaît aujourd'hui que le verrou scientifique limitant le développement des accumulateurs au lithium « tout-solide » n'est plus la conductivité ionique des électrolytes solides inorganiques soufrés, mais la stabilité des interfaces électrodes/électrolyte. Des études ont montré la réactivité de ces matériaux avec le lithium métallique ou encore avec des alliages tels que LiIn. Cette réactivité interfaciale ne concerne d'ailleurs pas que l'électrode négative, mais également l'électrode positive puisque l'interface avec $LiCoO_2$ et d'autres matériaux actifs d'électrodes positives n'est pas stable non plus. Cela se traduit par la formation d'une interphase à partir des produits de la réaction de décomposition de l'électrolyte solide, entraînant généralement une forte augmentation d'impédance de la batterie et une perte des performances. Les problèmes d'interfaces dans les systèmes tout-solide s'avèrent donc tout aussi complexes que dans les batteries Li-ion classiques.

Dans la continuité des travaux réalisés entre le LRCS d'Amiens et l'IPREM de Pau (thèse de *J. Auvergniot* soutenue en 2017) qui ont porté sur l'étude des interfaces entre des matériaux de cathodes et l'argyrodite Li_6PS_5Cl, il apparaissait important maintenant de se focaliser sur les interfaces électrodes négatives métalliques / électrolytes solides. En effet, l'augmentation de la densité d'énergie des batteries tout-solide passe par l'utilisation de lithium métal en tant qu'anode. Notre travail a donc consisté à réaliser une étude des interfaces entre un électrolyte solide à base de soufre, l'argyrodite, de formule Li_6PS_5Cl, et l'électrode négative de lithium métallique, avec l'utilisation d'une couche ou interphase protectrice par différentes voies pour l'électrode de lithium.

Ce travail a été mené conjointement entre le LRCS d'Amiens, l'IPREM de Pau et le Groupe Renault qui a participé au financement de ce sujet de thèse via une convention CIFRE. Une collaboration a été initiée avec l'IEMN de Lille durant cette étude pour du dépôt par Atomic Layer Deposition (ALD). Enfin, une étude de cyclage operando en température par diffraction

des neutrons sur un système tout-solide basé sur l'argyrodite a été menée en collaboration avec l'ILL de Grenoble et l'ICMCB de Bordeaux.

Chapitre II : Étude de Li_6PS_5Cl en tant qu'électrolyte pour batterie tout-solide

1. Introduction

La famille des argyrodites à base de lithium Li_6PS_5X (avec X = Cl, Br, I) est un groupe d'électrolyte solide soufré, extrêmement prometteur, qui connaît un développement et des avancées fulgurantes depuis sa découverte en 2008. En effet, sa conductivité ionique proche de certains électrolytes liquides (Li_6PS_5Cl, $\sigma_i \approx 10^{-3}$ $S.cm^{-1}$), mais aussi sa facilité de mise en forme, en fait un électrolyte de choix pour la technologie tout-solide. Depuis sa découverte il y a 12 ans, l'argyrodite Li_6PS_5Cl est aujourd'hui utilisée en tant qu'électrolyte solide dans des batteries tout-solide aussi bien à l'échelle du laboratoire, que dans des prototypes de batterie tout-solide, tel que celui de Samsung fin 2020 [222]. De nombreuses annonces vantant les mérites de cet électrolyte solide sont régulièrement faites, bien que de nombreux défis sont encore à relever avant une probable commercialisation en batteries tout-solide.

Durant ce chapitre, nous verrons dans un premier temps un court état de l'art sur l'argyrodite, puis dans un second temps, utilisée dans ces travaux de thèse, sera présenté une caractérisation complète et détaillée de l'argyrodite Li_6PS_5Cl, en abordant des points essentiels tels que sa stabilité chimique, électrochimique, mécanique et structurale.

2. Étude bibliographique autour de l'argyrodite

2.1. Cristallographie : Li_6PS_5Cl

La structure cristallographique de l'argyrodite est représentée à la **Figure II.1** L'argyrodite de structure Li_6PS_5Cl est organisée selon un réseau cubique à faces centrées d'anions Cl^- (Wyckoff 4a) dans lequel les tétraèdres $(PS_4)^{3-}$ occupent 100% des sites octaédriques avec P en position de Wyckoff 4b, et les ions S^{2-} occupent 50% des sites tétraédriques (Wyckoff 16e). Les positions de Wyckoff 4a et 4d sont partagées par l'anion Cl^- et S^{2-}. Cette structure cristallise selon le groupe d'espace $F\bar{4}3m$, et le paramètre de réseau de Li_6PS_5Cl est égal à 9.85 Å.

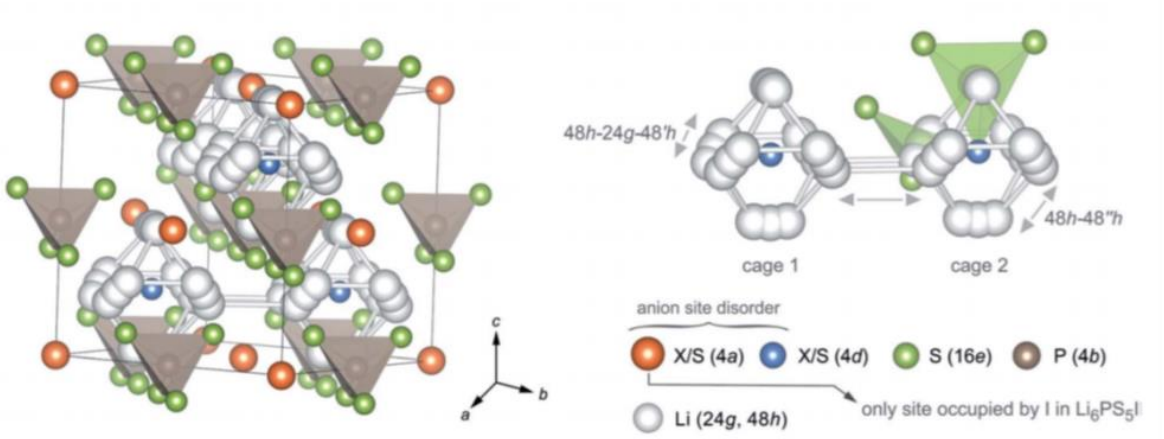


Figure II.1 : *(a) Structure cristallographique de Li_6PS_5X (X = Cl ; Br ; I) ; (b) Différents sauts au sein des polyèdres Li^+ de type cage* [223].

Les anions S_2^- dans les sites tétraédriques et ceux dans le coin des tétraèdres PS_4^{3-}, forment des polyèdres de Frank-Kasper, qui renferment deux positions du Li différentes autour des sites anioniques (au sein des polyèdres), dans lesquelles plusieurs processus de saut sont possibles.

Li (Wyckoff 48h) est le site d'équilibre et a l'énergie la plus faible, et Li (24g) est le site interstitiel entre Li (Wyckoff 48h). Trois Li (Wyckoff 48h) et trois Li (Wyckoff 24g) forment un hexagone de basse énergie, et quatre de ces hexagones sont reliés par des sites interstitiels. Cet ensemble forme des cages de polyèdres autour des S^{2-} en position Wyckoff 4d (cf **Figure II.1**). Il existe des sauts entre les positions du lithium 48h-24g-48h appelés saut en doublet, des sauts intracage entre les sites 48h-48h (c'est-à-dire entre les doublets), et enfin des sauts intercage peuvent se produire, ce qui relie les cages entre elles [224].

2.2. Synthèses de l'argyrodite

2.2.1. Synthèses par voie sèche

La mécanosynthèse suivie d'un traitement thermique est la méthode la plus employée jusqu'à présent pour la synthèse d'électrolytes solides soufrés. La première étape consiste en un « ball-milling » des précurseurs entre eux (dans un ratio précis donné à l'équation partie **2.2.1.i**), suivi d'un recuit (sous argon) afin d'obtenir le produit final cristallin. Ce processus de synthèse est encore largement utilisé aujourd'hui pour l'argyrodite, permettant l'obtention d'une conductivité ionique élevée à température ambiante ($\approx 10^{-3}$ S.cm^{-1}).

i. Première synthèse d'argyrodite de lithium par Deiseroth

Rappelons que la première synthèse d'argyrodite de lithium a été obtenue par *Deiseroth* en 2008 via un mélange stœchiométrique de Li_2S, LiCl et P_2S_5, en atmosphère inerte (Ar <1 ppm H_2O <1 ppm O_2) [183] :

$$\frac{5}{2}\,Li_2S \;+\; \frac{1}{2}\,P_2S_5 \;+\; LiX \;\rightarrow\; Li_6PS_5X$$

La poudre obtenue est ensuite compactée puis placée dans une ampoule de quartz, puis portée à recuit à 550°C pendant 7 jours.

Dans les structures désordonnées Li_6PS_5Cl et Li_6PS_5Br, la substitution des ions S^{2-} par des ions halogénures plus électronégatifs se traduit par une forte délocalisation de la charge au sein des polyèdres permettant une plus grande mobilité des ions Li^+. Cela contribue à faire de ces composés de bons conducteurs ioniques. Dans Li_6PS_5I, I^- ne peut pas être échangé avec S^{2-} en raison de la différence de rayons ioniques entre I^- (220 pm) et S^{2-} (184 pm) par rapport aux anions Cl^- (181 pm) et Br^- (196 pm), ce qui conduit ainsi à une structure ordonnée. De ce fait, la diffusion du Li^+ se produit à travers ces positions partiellement occupées (48h et 24g), formant des cages hexagonales. Ces cages hexagonales sont reliées entre elles par un site interstitiel autour de l'halogénure dans le cas de Li_6PS_5Cl et Li_6PS_5Br, et autour des anions de soufre dans le cas du Li_6PS_5I [224] [225].

Les conductivités ioniques à température ambiante pour Li_6PS_5Cl, Li_6PS_5Br, et Li_6PS_5I sont respectivement de $1{,}9.10^{-3}$, $6{,}8.10^{-3}$, et $4{,}6.10^{-7}$ $S.cm^{-1}$ [224] [226] [225]. La bonne conductivité des argyrodites de lithium obtenues, mais aussi la différence de conductivité ionique de Li_6PS_5I, plus faible par rapport à Li_6PS_5Cl et Li_6PS_5Br, peut être expliquée par la distribution aléatoire du lithium entre les différents sites, et d'autre part, par la différence dans la connectivité des cages hexagonales, ainsi que le désordre sur le sous-réseau S^{2-} / X^-, qui existe en chlorure et bromure, mais pas en iodure.

ii. Mécanosynthèse et traitement thermique

En 2011 [227] et 2012 [228], *Rao* et *Adams* ont été les premiers à reporter une mécanosynthèse d'argyrodite Li_6PS_5X (X= Cl ; Br ; I) suivi d'un traitement thermique. Pour cette étude, *Rao* et *Adams* ont commencé par un broyage planétaire à haute énergie de 20h, en utilisant une jarre en agate de 45 ml contenant 15 billes de 10 mm de diamètre, suivi d'une étape de recuit à 550 °C pendant 5h sous forme de pastilles de 10 mm de diamètre et d'environ 1,5 mm d'épaisseur. L'argyrodite Li_6PS_5Cl obtenue présente/possède une conductivité ionique de 10^{-4} $S.cm^{-1}$ à

température ambiante. Des analyses MEB de l'échantillon Li_6PS_5Br synthétisé par broyage à billes avant le recuit, ont démontré la nature partiellement cristalline du composé. La caractérisation par diffraction des rayons X a révélé la formation et la croissance de Li_6PS_5X cristallin aussi bien avant qu'après recuit. En effet, un caractère majoritairement amorphe est observé après broyage, avec des pics relativement importants de Li_2S, LiX et P_2S_5. En revanche, un caractère cristallin est observé après recuit avec une diminution des phases Li_2S, LiX et P_2S_5. Cette première étude a montré que les étapes de broyage permettent de réduire considérablement la durée du traitement thermique, en passant de 7 jours pour *Deiseroth*, à 5 heures.

En 2012 au LRCS, *Boulineau et al*. [229] ont étudié l'impact du temps de broyage sur la synthèse de l'argyrodite. Cette étude a montré que la conductivité ionique diminue après 10h de broyage. *Yu et al*. [230] ont constaté que la conductivité ionique reste inchangée entre 8 et 16 heures de broyage, et obtiennent une conductivité ionique de 1.10^{-3} $S.cm^{-1}$ après 8h de broyage mécanique. Cette conductivité ionique est améliorée à $1{,}1.10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ par un traitement thermique à 550°C pendant 5h, une valeur proche de celle rapportée par *Boulineau et al*. [229] ainsi que *Rao et al* [227] [228]. De plus, cette amélioration de la conductivité ionique par traitement thermique s'accompagne d'une augmentation de la cristallinité de Li_6PS_5Cl. Un autre paramètre non négligeable lors de la mécanosynthèse, pouvant avoir un impact important sur la conductivité ionique des argyrodites obtenues, est le choix du matériel utilisé. En effet, l'agate est un élément léger qui produit difficilement de hautes énergies, encore plus avec un nombre limité de billes à taille unique. Les billes de zircone semblent donc plus appropriées au broyage mécanique.

Dans une autre étude, des mesures par diffraction de neutron *in situ* ont été réalisées afin de suivre l'évolution de la phase d'argyrodite Li_6PS_5Cl durant le recuit [231]. Cette étude montre qu'en dessous de 80°C, une composition d'argyrodite Li_7PS_6 est majoritairement formée par mécanosynthèse. La composition Li_6PS_5Cl commence à se former entre 80 et 150°C avec une conductivité ionique modérée. L'augmentation de la température permet une amélioration de la conductivité ionique, et des études complémentaires par spectroscopie d'impédance ont montré que pour obtenir une bonne conductivité ionique à température ambiante ($\approx$ $1mS.cm^{-1}$) avec une faible énergie d'activation ($\approx$ 0,16 eV), les échantillons d'argyrodite doivent être chauffés au minimum à 250°C.

iii. Impact de la trempe / refroidissement rapide après recuit

Des études récentes, notamment celle de *Gautam et al*. [232] ont montré qu'un refroidissement rapide (une trempe), après seulement une minute de traitement thermique, permet d'isoler une forme d'argyrodite avec augmentation du désordre au sein de la phase.

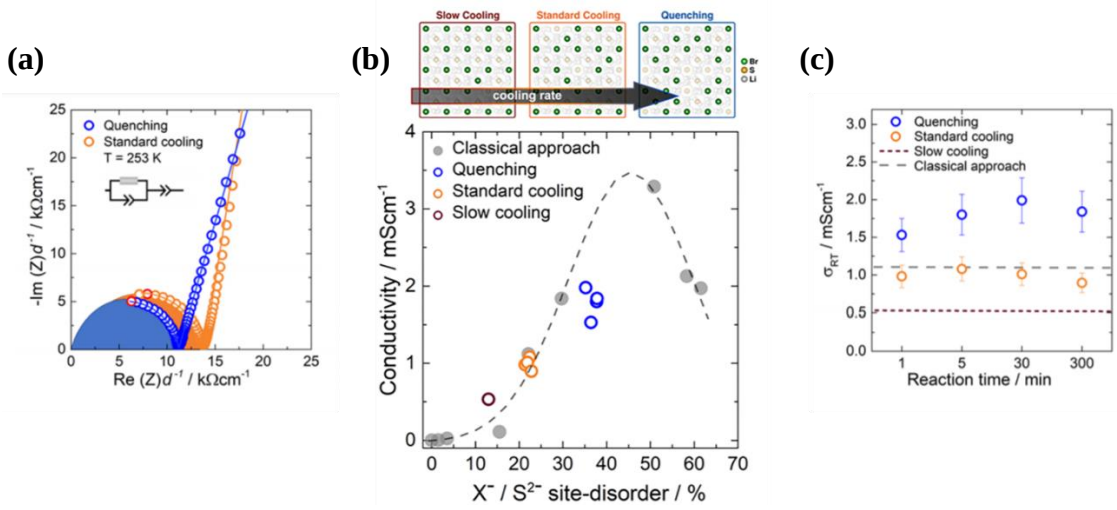


***Figure II.2** : Effet du refroidissement rapide sur la phase Li_6PS_5Br après traitement thermique à 550°C* [232]

La **Figure II.2** fait état des propriétés de conduction ionique de la phase Li_6PS_5Br en fonction de la vitesse de refroidissement après recuit, soit via un « quenching » (refroidissement rapide dans l'azote liquide), ou d'un refroidissement naturel après extinction du four (appelé « standard cooling »). Nous pouvons constater sur la **Figure II.2.a** que l'impédance diminue pour un échantillon trempé par rapport au refroidissement classique. La **Figure II.2.b** présente le désordre de la structure, c'est-à-dire le ratio Br^-/S^{2-}, et les échantillons quenchés présentent plus de désordre au sein de leur structure, que ceux qui sont refroidis naturellement. La **Figure II.2.c** montre l'influence du temps de refroidissement sur la conductivité. Nous pouvons constater que quelques minutes suffisent à améliorer la conductivité, et que les échantillons quenchés présentent une meilleure conductivité ionique. Cette étude permet aussi de confirmer que le désordre a un réel impact sur la conductivité ionique.

iv. Frittage

Il est aussi possible de synthétiser de l'argyrodite par frittage. Le procédé consiste tout d'abord à mélanger les précurseurs, soit au mortier, soit par « ball-milling » à vitesse très faible de façon

à homogénéiser les réactifs. Le mélange obtenu est ensuite pressé en pastille, puis placé dans un tube scellé sous argon pour recuit.

Une étude récente publiée en 2018 par *Wagemaker* fait état d'une synthèse d'argyrodite par recuit direct, permettant d'augmenter sa conductivité [233]. Dans cette étude les auteurs commencent par un mélange des réactifs dans une jarre à 110 rpm pendant 1h, afin d'accroître l'homogénéité. Le mélange est ensuite porté à recuit pendant 10h à différentes températures. Le résultat obtenu montre que la phase la plus pure est obtenue pour une température de recuit de 550°C (cf **Figure II.3.a**). Par la suite les auteurs ont étudié la structure des argyrodites obtenues, notamment la répartition des Cl dans la structure, ainsi que la distance Li^+- Li^+ des différents sauts expliqués précédemment.

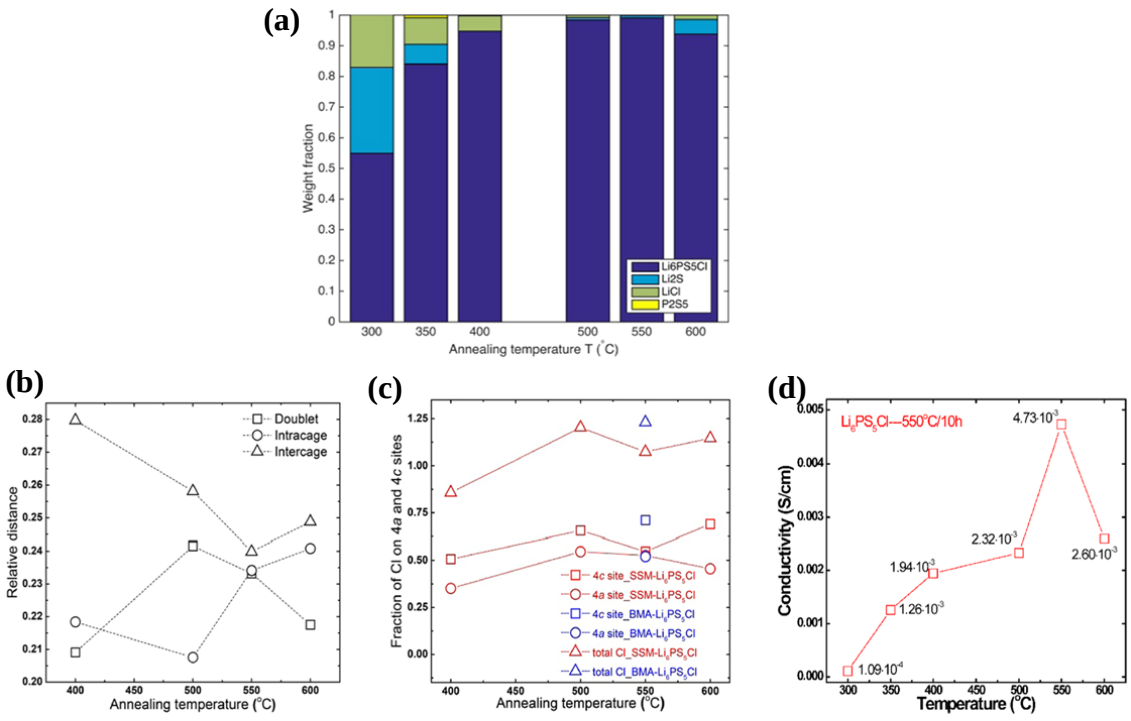


Figure II.3 : *(a) Fraction massique des différentes phases en fonction de la température de recuit ; (b) Distance relative des différents sauts Li^+ en fonction de T°C ; (c) Fraction des Cl suivant les sites 4a et 4c des deux argyrodites en fonction de T°C ; (d) Conductivité ionique en fonction de T°C* [233]

Les résultats obtenus montrent tout d'abord en **Figure II.3.b** une dépendance de la distance relative des Li^+- Li^+ en fonction de la température. A 550°C cette distance semble relativement faible, de l'ordre de 0,1 Å d'après leurs données (contre 0,7 Å habituellement, relevé par *Kraft et al.* [224]). Deuxièmement en **Figure II.3.c**, l'occupation des chlores en site 4a (0 ; 0 ; 0) et

4c ($\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}$) est dépendant de la température, et pour une température de 550°C, cette répartition semble équilibrée, et le nombre total de chlores est d'environ 1 (soit celui attendu pour la formule de l'argyrodite). Enfin, la **Figure II.3.d** montre que la conductivité la plus élevée est obtenue pour une température de recuit à 550°C ($\sigma = 4{,}73.10^{-3}$ S.cm^{-1}). Ainsi dans cette étude, les auteurs ont réussi à obtenir une argyrodite avec une conductivité ionique plus élevée, ce qu'ils expliquent par une phase pure, avec une distribution de Cl homogène et optimale, permettant d'avoir une structure maximisant la mobilité des ions lithium. Cette étude montre aussi que la phase majoritaire d'argyrodite obtenue après traitement thermique à haute température est la phase cristalline, avec toujours une faible quantité de phase(s) amorphe(s).

Tableau II.1 : *Synthèses par voie sèche d'argyrodite Li_6PS_5X (X=Cl, Br, I) (entièrement référencé par Chuang Yu et al.*[234]*)*

Référence	*Composition*	*Conductivité ionique (S.cm^{-1})*	*Température*	*Synthèse*
[230]	Li_6PS_5Cl	$1{,}00\times10^{-3}$	RT	Ball-milling, 550 rpm/16 h
	Li_6PS_5Cl	$1{,}33\times10^{-3}$	RT	Ball-milling, 600 rpm/10 h
[229]	Li_6PS_5Br	$6{,}20\times10^{-4}$	RT	Ball-milling, 600 rpm/20 h
	Li_6PS_5I	$1{,}90\times10^{-4}$	RT	Ball-milling, 600 rpm/20 h
[235].	Li_6PS_5Cl	$6{,}00\times10^{-4}$	RT	Ball-milling, 600 rpm/24 h
[236]	Li_6PS_5Br	$6{,}20\times10^{-4}$	RT	Ball-milling, 500 rpm/8 h
	Li_6PS_5Cl	$3{,}30\times10^{-5}$	RT	Ball-milling, 500 rpm/20 h
[227]	Li_6PS_5Br	$3{,}20\times10^{-5}$	RT	
	Li_6PS_5I	$2{,}20\times10^{-4}$	RT	
[229]	Li_6PS_5I	$1{,}00\times10^{-7}$	RT	Ball-milling, 600 rpm/20 h, puis recuit à 550 °C/5 h
[236]	Li_6PS_5Br	$1{,}11\times10^{-3}$	RT	Ball-milling, 500 rpm/8 h, puis recuit à 300 °C/5 h
[231]	Li_6PS_5Cl	$1{,}10\times10^{-3}$	RT	Ball-milling, 500 rpm/20 h, puis recuit à 250 °C/5 h
	Li_6PS_5Cl	$1{,}90\times10^{-3}$	RT	Ball-milling, 500 rpm/20 h, puis recuit à 550 °C/5 h
[227] [228]	Li_6PS_5Br	$6{,}80\times10^{-3}$	RT	
	Li_6PS_5I	$4{,}60\times10^{-7}$	RT	
[235]	Li_6PS_5Cl	$1{,}60\times10^{-3}$	RT	Ball-milling, 600 rpm/10 h, puis recuit à 550 °C/5 h
[183]	Li_6PS_5X (X=Cl, Br)	$10^{-3} \approx 10^{-2}$	RT	Frittage direct, 550 °C/7 jours
[233]	Li_6PS_5Cl	$4{,}96\times10^{-3}$	RT	Frittage direct, 550 °C/10 h
[237]	Li_6PS_5Br	$2{,}58\times10^{-3}$	RT	Frittage direct, 550 °C/10 h
	Li_6PS_5Cl	$1{,}70\times10^{-3}$	RT	Frittage direct, 600 °C
[235]	Li_6PS_5Br	$1{,}30\times10^{-3}$	RT	
	Li_6PS_5I	$1{,}50\times10^{-5}$	RT	
[238]	Li_6PS_5Cl	$3{,}34\times10^{-3}$	RT	Frittage direct, 550 °C/10 h

Le **Tableau II.1** [234], regroupe les différents résultats de synthèse par voie sèche d'argyrodite Li_6PS_5X (X=Cl, Br, I) cités dans la littérature, avec les conductivités ioniques associées.

Zhang et al. [235] ont comparé la synthèse d'argyrodite via frittage et mécanosynthèse. Leurs résultats montrent que pour la synthèse par frittage, un excès de Li_2S est favorable à l'obtention d'une phase plus pure, contrairement à une mécanosynthèse ou un mélange stœchiométrique des réactifs est préférable. Cependant la phase obtenue par frittage présente une conductivité ionique plus élevée que celle par mécanosynthèse. Enfin dans une autre étude, *Wang et al*. [238] ont réussi à obtenir une argyrodite Li_6PS_5Cl avec une conductivité ionique à température ambiante de $3{,}15.10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ par simple frittage à 550°C des précurseurs pendant 10 minutes, soit proche de celle obtenue par synthèse classique.

2.2.2. Synthèse par voie liquide

La synthèse par voie sèche est une voie de synthèse efficace permettant l'obtention de conductivités ioniques prometteuses, proche des électrolytes liquides. Cependant cette voie de synthèse est très énergivore en raison des températures de recuit élevées (≈ 550°C), ainsi que du temps de recuit (≈ 5h). De plus, de tels procédés sont difficilement réalisables à grande échelle pour une production industrielle, et quand bien même cela serait possible, la reproductibilité de synthèse d'argyrodite par voie sèche reste compliquée à l'échelle du laboratoire (synthèses jamais 100 % totale pour un batch de 1g), ce qui sera d'autant plus difficile à grande échelle.

En 2013, *Liang et al.* [239] font état de la synthèse de β-Li_3PS_4 en solution, via un mélange de Li_2S et P_2S_5 dans du tétrahydrofurane (THF). Dès lors, plusieurs méthodes de synthèses en voie liquide ont vu le jour pour la préparation d'électrolyte solide soufré, notamment l'argyrodite.

La synthèse en voie liquide peut en effet présenter de nombreux avantages. Pour ne citer que les plus importants, cette voie de synthèse est à priori plus adaptable à grande échelle pour de la production industrielle. Deuxièmement, il est possible de contrôler la taille (du nano au micro) et la morphologie des particules d'électrolyte solide. Enfin la synthèse en voie liquide ouvre la possibilité d'envisager la fabrication d'électrodes composites en solution, ce qui pourrait améliorer les contacts à l'interface matière active/électrolyte solide par exemple.

Concernant la synthèse de l'argyrodite en voie liquide, il existe deux approches. La première approche, appelée procédé en solution, consiste à trouver un solvant dans lequel les précurseurs Li_2S, P_2S_5 et LiX (X = Cl ; Br ; I) sont mélangés, en étant soit dissous, soit dispersés. Une fois

le solvant évaporé, le mélange obtenu est recuit afin d'obtenir la phase cristalline d'argyrodite. Cette première approche présente principalement l'avantage de se passer de la mécanosynthèse.

La seconde approche consiste en un procédé de dissolution – précipitation. L'argyrodite est d'abord préparée par mécanosynthèse classique, avant d'être dissoute dans un solvant organique afin de former la phase souhaitée. Le solvant est ensuite évaporé et l'argyrodite recuite à plus basse température (entre 150 à 300 °C).

i. Dissolution – précipitation

C'est en 2015 que la première synthèse d'argyrodite Li_6PS_5Cl en solution a été reportée par *Yubuchi et al*. [240] via un procédé de dissolution – reprécipitation dans l'éthanol. L'argyrodite synthétisée présente une conductivité ionique de $1{,}4.10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ et une énergie d'activation de 0,342 eV. En 2018, cette même équipe a synthétisé une argyrodite Li_6PS_5Br présentant une conductivité ionique de $1{,}9.10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ à température ambiante [241]. Cette étude a mis en évidence l'importance de paramètres tels que le solvant utilisé, le temps de dissolution ainsi que le temps de séchage qui est crucial pour une évaporation complète du solvant afin d'éviter tout résidu organique et d'obtenir une phase d'argyrodite hautement cristalline avec une bonne conductivité ionique. L'argyrodite Li_6PS_5Br a été séchée à 3 températures différentes (80°C ; 150°C et 200°C) et le résultat obtenu montre une augmentation de la conductivité ionique et une diminution de l'énergie d'activation avec la température, respectivement $5{,}5.10^{-5}$ $S.cm^{-1}$ (0,415 eV), $1{,}9.10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ (0,332 eV) et $2{,}5.10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ (0,311 eV) [241].

Afin de pouvoir contrôler la taille et la forme des particules durant la dissolution, l'ajout d'un dispersant (ex : Triton X-100) dans un mélange acétonitrile / éthanol permet l'obtention de particules d'argyrodite Li_6PS_5Cl submicroniques (≈ 500 nm) avec une conductivité ionique de $0{,}6.10^{-3}$ $S.cm^{-1}$ [242]. Cependant lors de la précipitation, l'argyrodite doit être initialement la plus pure possible, ce qui aura un impact sur le produit final obtenu.

ii. Procédé en solution

Ziolkowska et al. [243] ont montré en 2019 l'obtention d'une phase pure d'argyrodite Li_7PS_6 via tout d'abord un mélange stœchiométrique de Li_2S et P_2S_5 dans l'acétonitrile (ACN) afin d'obtenir la phase β-Li_3PS_4. La phase obtenue β-Li_3PS_4 a ensuite été utilisée dans un mélange stœchiométrique avec du Li_2S tous deux dissous dans de l'éthanol anhydre. Le solvant a ensuite été évaporé sous vide à 90°C, suivi d'un recuit d'une heure à 200°C afin d'obtenir la phase pure de Li_7PS_6 qui présente une conductivité ionique de $1{,}1.10^{-3}$ $S.cm^{-1}$, soit supérieur à la phase

Li_7PS_6 synthétisée par voie sèche. *Zhang et al*. [244] ont réussi à synthétiser l'argyrodite Li_6PS_5Cl en dissolvant Li_2S, P_2S_5 et LiCl dans l'éthanol, avec une conductivité ionique de $2{,}1.10^{-4}$ $S.cm^{-1}$.

Ainsi la synthèse par voie liquide présente de nombreux avantages que ce soit le procédé de dissolution – précipitation, et/ou le procédé en solution. En effet, la durée de synthèse est plus courte et les températures de synthèse sont relativement basses (en dessous des 300°C) par rapport à la synthèse par voie sèche (autour de 550°C). Ceci permet d'envisager la fabrication de composites en solution afin d'augmenter les contacts aux interfaces.

Cependant, quelques défis sont à relever avant de l'appliquer à grande échelle. Tout d'abord les argyrodites sont des composés sensibles à l'humidité et à l'air, ce qui implique un environnement de travail spécifique. Deuxièmement, le fait de travailler dans un solvant organique implique aussi des conditions particulières sachant que ces solvants peuvent être toxiques pour le manipulateur, mais aussi polluants. Il est donc important de penser dès à présent au retraitement de ces solvants après synthèse.

Enfin, la faible solubilité des précurseurs dans ces solvants est aussi un autre défi, car cela peut entraîner une réaction incomplète contenant des impuretés en fin de synthèse ce qui peut engendrer une diminution de la conductivité ionique de l'argyrodite obtenue.

Comme nous pouvons le voir dans le **Tableau II.2** [223], de plus en plus d'argyrodites Li_6PS_5Cl sont synthétisées par voie liquide, avec de bonnes conductivités ioniques :

Tableau II.2 : *Différentes argyrodites Li_6PS_5Cl synthétisées par voie liquide* [223]

Électrolyte	*Solvant*	*Conductivité ($mS.cm^{-1}$)*	*Référence*
Li_6PS_5Cl	EtOH	0,014	[240]
Li_6PS_5Cl	EtOH	0,19	[245]
Li_6PS_5Cl	EtOH et AcOEt	0,06	[246]
Li_6PS_5Cl	AcOEt	1,1	[247]
Li_6PS_5Cl	THF et EtOH	2,4	[248]
Li_6PS_5Cl	EtOH	0,24	[244]
Li_6PS_5Cl	EtOH et ACN	0,6	[242]

2.3. Stratégies de substitutions

Afin d'augmenter la conductivité ionique des argyrodites (et aussi la stabilité chimique qui sera discutée durant ce chapitre et le Chapitre III), il est possible de jouer sur la composition et structure de ces composés. Il existe deux grandes stratégies : l'introduction de lacunes de lithium et le « doping ».

2.3.1. Introduction de lacunes sur le sous-réseau lithium

Comme nous avons pu le voir dans la **partie 2.2**, l'origine de la bonne conductivité ionique des argyrodites réside dans le désordre des S^{2-} et des anions X^- (Cl^- / Br^-) dans les structures Li_6PS_5Cl et Li_6PS_5Br, permettant ainsi une bonne mobilité des ions Li^+, ce qui n'est pas le cas des argyrodites à base de X = I^-, en raison de son rayon ionique plus important que ceux de Cl^- et Br^-, rendant impossible l'échange avec S^{2-} et conduisant donc à une structure Li_6PS_5I ordonnée [231] [228] [249]. Afin de mieux comprendre les différences de conductivités ioniques au sein des argyrodites, des études de répartition de densité de lithium ont été réalisées sur les structures d'argyrodites Li_7PS_6, Li_6PS_5Cl et Li_6PS_5I, par simulation de dynamique moléculaire [250].

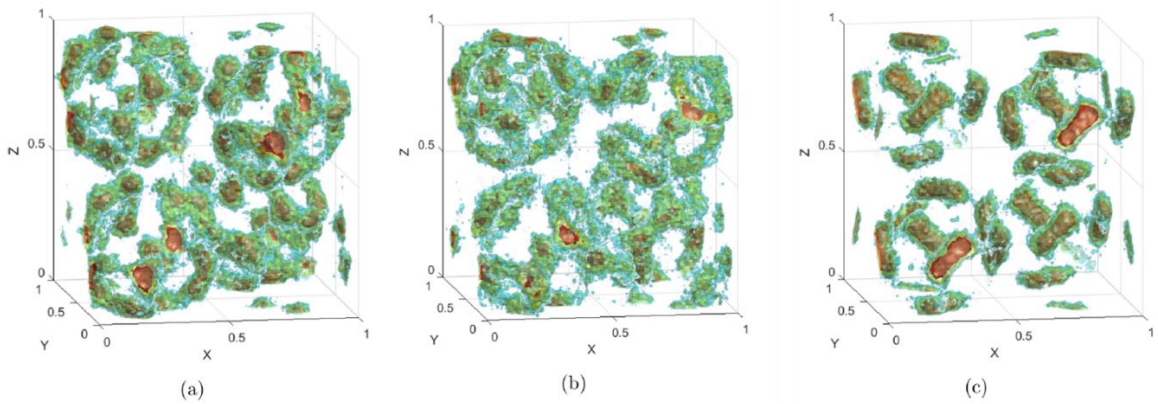


***Figure II.4** : Répartition de la densité de Li^+ au sein des structures d'argyrodite (a) Li_7PS_6, (b) Li_6PS_5Cl et (c) Li_6PS_5I, obtenu par simulation de dynamique moléculaire à 450K* [250][234].

Les structures Li_7PS_6 et Li_6PS_5Cl révèlent une densité de Li^+ similaire au sein des cages (**Figure II.4.a** et **Figure II.4.b** respectivement). La simulation de dynamique moléculaire montre que pour ces deux structures, les régions à haute densité de lithium (zones rouges) sont connectées à des régions voisines aussi à haute densité d'énergie, au sein de cages. Ces zones à haute densité de lithium semblent être plus localisées dans la structure Li_7PS_6, cependant la

distribution de la densité de lithium au sein de la structure Li_6PS_5Cl suggère une mobilité des ions Li^+ plus rapide. Concernant la structure Li_6PS_5I (**Figure II.4.c**), la répartition de la densité de lithium est différente des deux structures précédentes. Les régions à haute densité de Li^+ (en rouge) reflètent une mobilité élevée du lithium entre des paires de sites de 48h-48h intracage (les sauts entre les doublets), cependant pas un seul saut intercage 48h-24g-48h n'est observé durant la simulation de dynamique moléculaire. Ce résultat révèle sans ambiguïté pourquoi Li_6PS_5I a une conductivité ionique inférieure aux autres structures d'argyrodites, seuls des sauts de lithium locaux existent dans cette structure.

Ainsi, l'une des stratégies afin d'augmenter la conductivité ionique est de contrôler le désordre des S^{2-} et des anions X^- (Cl^- / Br^-) dans les structures Li_6PS_5Cl et Li_6PS_5Br. Un contrôle du temps et des températures de recuit peut être un moyen mis en œuvre afin d'augmenter les lacunes de Li^+ à un certain degré, et donc améliorer la diffusion des ions Li^+ [231] [250] [237]. *Adeli et al*. [251] ont par exemple démontré que par une substitution d'halogénure dans la structure Li_6PS_5Cl, il est possible d'augmenter la conductivité ionique. En effet, une composition optimale riche en halogénure permet de quadrupler la conductivité de Li_6PS_5Cl via la composition $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$, qui présente une conductivité ionique de 9,4 $mS.cm^{-1}$. Dans $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ seul le site 48h est occupé par Li, tandis que S et Cl partagent les sites 4a et 4c, le Cl supplémentaire étant réparti uniformément sur les deux sites. Dans une étude similaire, *Jung et al*.[252] ont eux aussi montré qu'une substitution partielle de S^{2-} par Cl^- dans Li_7PS_6 sur les sites 4a et 4c peut conduire à des lacunes de Li^+ dans Li_6PS_5Cl avec une conductivité ionique plus élevée pour une composition optimale similaire, à savoir $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ (cf **Figure II.5.a**). Cette phase a été obtenue par un broyage UMA (« ultimate-energy mechanical alloying ») qui permet de fournir une énergie de broyage de 49 G-force, suivie d'une étape de recuit thermique rapide.

En 2013, Rao et Adams ont aussi réalisé une étude montrant que la conductivité est intrinsèquement liée à la quantité de chlore, dénoté x dans $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$ [231]. En effet, comme on peut le voir sur la **Figure II.5.b**, la phase argyrodite ne contient pas une quantité importante de Cl jusqu'à 190 °C. La rupture se fait au-delà de 200°C (courbe rouge). À partir de 430 °C, lorsque l'échantillon est refroidi (courbe bleue), la quantité x de chlore diminue à une valeur d'environ 0,5 à 310 °C, puis augmente légèrement pour se stabiliser à environ 0,65 pour une température de 310 °C jusqu'à la température ambiante. En couplant ce résultat aux courbes de refroidissement **Figure II.5.c** réalisées après un premier traitement thermique à 150, 200 et 250 °C, nous pouvons constater que la conductivité dépend de la teneur en chlore dans la phase Li_{7-}

$_xPS_{6-x}Cl_x$. En effet, le composé chauffé à 250 °C est celui contenant le plus de chlore, et la conductivité ionique la plus élevée (1.10^{-3} S.cm^{-1}).

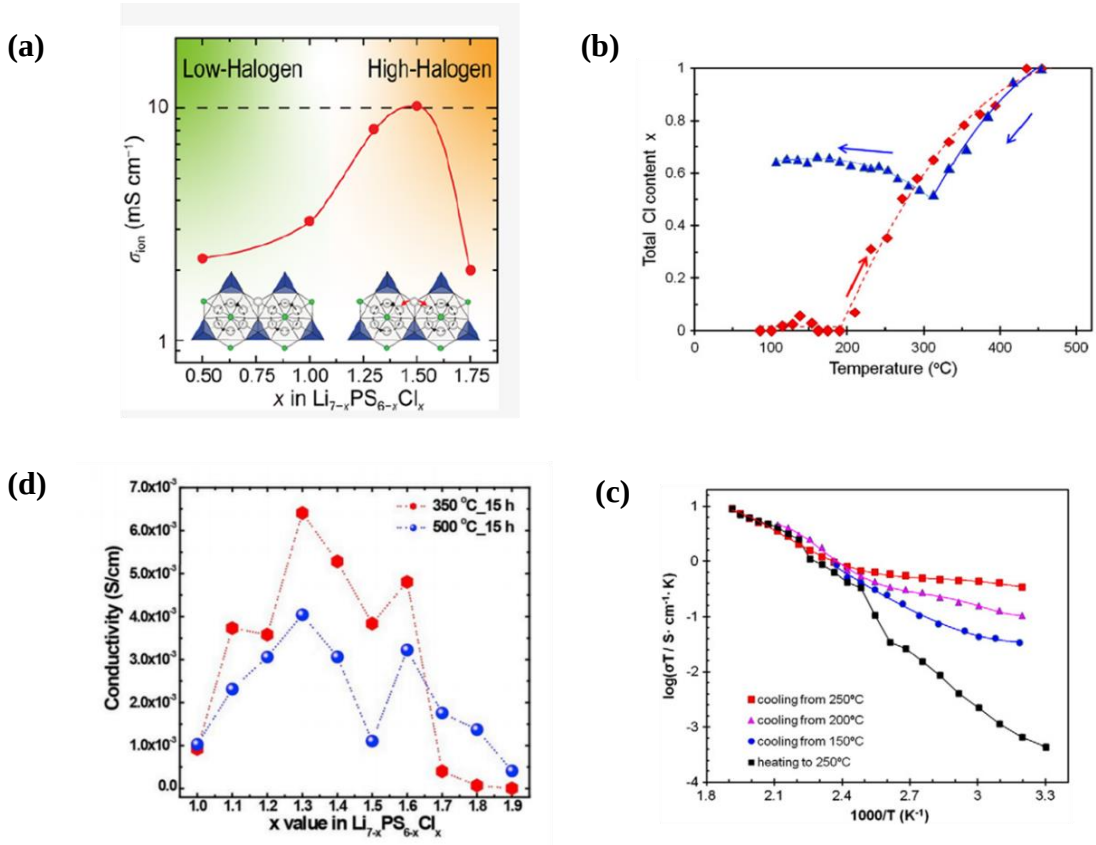


Figure II.5 : *(a) Conductivité ionique en fonction du taux d'halogène dans* $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$ [252]*; (b) Évolution de la quantité de Cl en fonction de T°C* [231]*; (c) Tracé d'Arrhenius de la conductivité ionique fonction de différente température de refroidissement* [231]*; (d) Conductivité ionique à température ambiante pour* $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$ *(x = 1.0, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6, 1.7, 1.8)* [253]

Comme précisé dans la **partie 2.2,** la conductivité, et donc l'organisation structurale, est aussi fortement dépendante de la méthode de synthèse utilisée. En effet, dans une autre étude, *Yu et al.* [253] ont obtenu la conductivité ionique la plus élevée pour une composition de $Li_{5.7}PS_{4.7}Cl_{1.3}$ (6,4 mS.cm^{-1}) parmi les argyrodites de lithium modifiées $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$ (x = 1.1–1.9). Les effets des températures de recuit ont été étudiés (cf **Figure II.5.d**), et ont démontré (pour cette méthode de synthèse) qu'une température de recuit inférieure de 350°C est appropriée pour une faible quantité de dopage de Cl, soit un x variant de 1 à 1,6 afin d'obtenir de bonnes conductivités ioniques. En revanche, une température de recuit élevée (500 °C) est requise pour un dopage plus important, soit des teneurs en Cl de x = 1,7, 1,8 et 1,9. Nous pouvons donc constater qu'ici, la phase $Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$ ne présente pas la conductivité ionique

la plus élevée, aussi bien pour un recuit à 350°C qu'à 500°C, montrant donc que la conductivité ionique est dépendante de la méthode de synthèse employée, *Yu et al*. [253] n'ayant pas utilisé un broyage UMA (« ultimate-energy mechanical alloying ») suivi d'une étape de recuit thermique rapide comme *Jung et al*. [252].

Enfin, *Feng et al*. [254] ont rapporté en 2020, avoir préparé avec succès une argyrodite de composition $Li_{5.3}PS_{4.3}Cl_{1.7}$ ayant une conductivité ionique de 17 $mS.cm^{-1}$ à température ambiante, et ont constaté que l'augmentation de la conductivité est associée à un haut degré de désordre dans la structure, permettant un transport rapide des ions Li^+.

Le **Tableau II.3** liste les argyrodites types $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$ les plus reportées avec leurs conductivités ioniques associées.

Tableau II.3 : *Conductivités ioniques de différentes argyrodites types* $Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$

$Li_{7-x}PS_{6-x}Cl_x$	Conductivité ionique ($S.cm^{-1}$)	Reference
Li_7PS_6	$1{,}1.10^{-4}$	[243]
Li_6PS_5Cl	1.10^{-3}	[230]
$Li_5PS_4Cl_2$	$1{,}85.10^{-3}$	[250]
$Li_{5.5}PS_{4.5}Cl_{1.5}$	$10{,}2.10^{-3}$	[252]
$Li_{5.7}PS_{4.7}Cl_{1.7}$	17.10^{-3}	[254]
$Li_{5.3}PS_{4.3}Cl_{1.3}$	$6{,}4.10^{-3}$	[253]

2.3.2. Dopage de la structure argyrodite

Une autre méthode permettant une augmentation de la conductivité ionique des argyrodites est le doping de positions privilégiées telles que les sites S, Li et P. À y regarder de plus près, il s'agit d'ailleurs de la première méthode employée sur la composition basique de l'argyrodite Li_7PS_6 qui a permis l'obtention des phases Li_6PS_5X (X = Cl ; Br et I). En effet, la composition basique de l'argyrodite Li_7PS_6 présentait avant 2008, une conductivité ionique de l'ordre de $1{,}6.10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ pour la phase basse température, et 3.10^{-5} $S.cm^{-1}$ pour la phase haute température. Grâce au travail de *Deiseroth et al*. [183] déjà présenté au **Chapitre I**, la substitution partielle de S par des éléments halogènes a permis d'obtenir la composition Li_6PS_5X (X = Cl, Br, I), présentant des conductivités ioniques respectives de $1{,}9.10^{-3}$, $6{,}8.10^{-3}$,

et 4,6.10^{-7} S.cm^{-1}, soit une amélioration par rapport à Li_7PS_6 pour les phases Li_6PS_5X (X = Cl et Br).

La **Figure II.6** résume les principales stratégies de substitutions des sites S en position de Wyckoff 16e, 4a et 4c, P en position de Wyckoff 4b et Li en position de Wyckoff 24g et 48h qui peut être remplacés par des dopants de haute valence tels Al^{3+}, Ge^{4+}, Si^{4+} , B^{3+} [255] et Fe^{2+} [256].

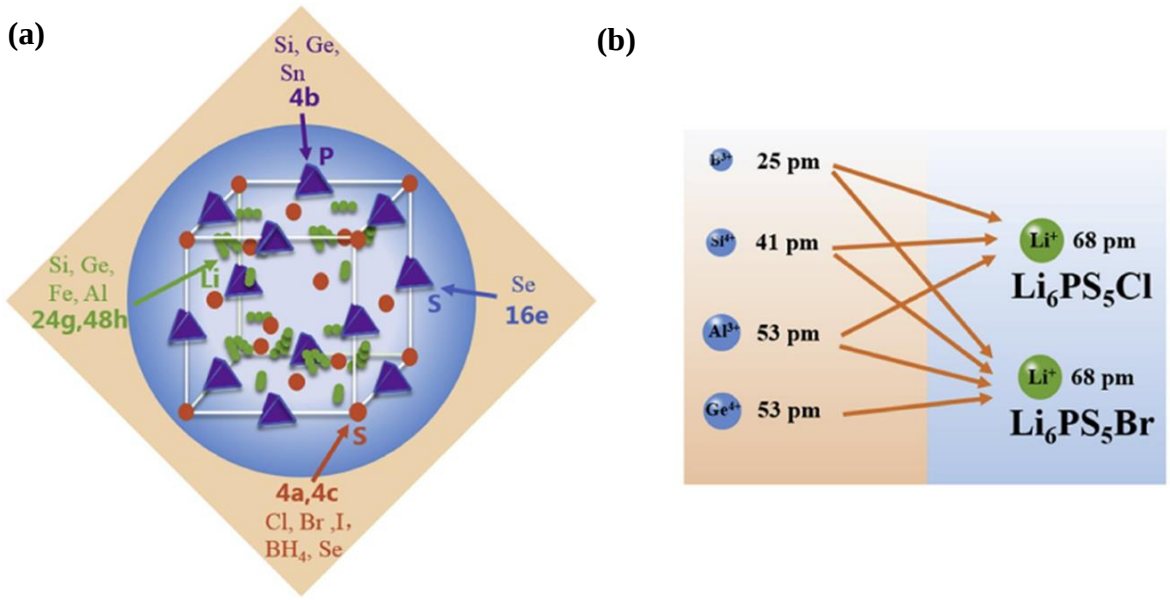


Figure II.6 : *(a) Schéma des différents sites et substitution possible dans la phase initiale d'argyrodite Li_7PS_6 ; (b) Substitutions cationiques possibles du Li^+ dans les phases Li_6PS_5X (X = Cl et Br)* [255] [234]

Les stratégies de substitutions sur Li en position Wyckoff 24g et 48h ont été réalisées sur la phase haute température Li_7PS_6 afin de stabiliser la structure et augmenter sa conductivité ionique. *Schneider et al*. [256] ont substitué le Li^+ par du Fe^{2+} conduisant à une nouvelle famille d'argyrodite $Li_{7-2x}Fe_xPS_6$ avec une composition optimale de $Li_6Fe_{0.5}PS_6$ une conductivité ionique de 1,4.10^{-4} S.cm^{-1}, soit bien meilleure que la conductivité ionique de Li_7PS_6 1.10^{-5} S.cm^{-1}. Dans un autre exemple, *Zhang et al*. [255] ont substitué le Li^+ par du Al^{3+} dans la structure Li_6PS_5Br. La conductivité ionique de la phase optimale a été améliorée (2,3.10^{-3} S.cm^{-1}) par rapport à la conductivité de la phase Li_6PS_5Br (0,9.10^{-3} S.cm^{-1}). L'amélioration de la conductivité ionique a été attribuée à la distance de diffusion du lithium raccourcie avec des sauts intercages passant de 3,089 Å pour Li_6PS_5Br à 2,806 Å.

La substitution de S par des ions halogènes de rayon ionique plus important dans Li_7PS_6 induit une déformation structurale. En raison des différentes polarisabilités des anions de substitution, la diffusivité du Li^+ résultant des argyrodites de lithium dopées diffère. La substitution de S^{2-} dans Li_7PS_6 par Se (Li_7PSe_6) est aujourd'hui bien connue. *Bernges et al*. [257] ont démontré que l'incorporation de Se^{2-} plus grand et plus polarisable que S^{2-} dans la structure Li_6PS_5Br améliorait la conductivité ionique. Dans une autre étude de *Epp et al*. [226], la diffusivité du Li^+ semble augmenter de Li_7PSe_6 < Li_6PSe_5Cl < Li_6PS_5Br sur la base de plusieurs analyses par RMN. La structure Li_6PS_4SeBr affiche la conductivité ionique la plus élevée à température ambiante ($3{,}9.10^{-3}$ S.cm^{-1}) pour la famille $Li_6PS_{5-x}Se_xBr$ ($0 \leq x \leq 1$). Les paramètres de maille de $Li_6PS_{5-x}Se_xBr$ et l'occupation du site 16e par Se^{2-} augmentent en fonction du taux de substitution Se^{2-}, conduisant ainsi à une diminution du désordre au sein de la structure et à un réarrangement du Li^+ du site 24 g au site 48 h. Les voies de diffusion du Li^+ sont donc élargies, ce qui est bénéfique au transport rapide des ions lithium.

La substitution du phosphore P est aussi une autre stratégie de substitution / doping pour l'argyrodite élémentaire Li_7PS_6. Grâce à des études de DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité), ainsi que des études expérimentales, les substitutions aliovalentes Si et Ge du P dans le site 4b de la structure Li_7PS_6 aident à stabiliser la phase cubique à haute température donnant la structure $Li_{7+x}M_xP_{1-x}S_6$ (M = Si, Ge), qui affiche une conductivité ionique améliorée au-dessus de 10^{-3} S.cm^{-1} [258]. De plus, ces électrolytes solides semblent avoir une bonne compatibilité avec le lithium métal [259]. Comme précédemment pour le cas du Se, l'amélioration de la conductivité ionique peut être attribuée à des atomes Si^{4+} plus gros donc plus polarisables, ce qui permet une augmentation de la circulation des charges dans la structure attribuée à une augmentation du volume de la maille. De même, une substitution aliovalente de P^{5+} par Ge^{4+} dans Li_6PS_5I permet d'apporter des changements structuraux et une augmentation du volume du réseau des argyrodites dans $Li_{6+x}P_{1-x}Ge_xS_5I$, qui facilite les sauts intercages dans le réseau de diffusion Li^+, et donc la conductivité ionique de $5{,}4.10^{-3}$ S.cm^{-1} à $18{,}4.10^{-3}$ S.cm^{-1} suivant que la pastille soit pressée à froid ou par frittage [260].

Zhao et al.[261] ont récemment rapporté la substitution partielle de P^{5+} par Sn^{4+} dans Li_6PS_5I. Cette substitution a permis d'obtenir une conductivité ionique beaucoup plus élevée (0,35 mS.cm^{-1} contre 0,0028 mS.cm^{-1}), et une excellente stabilité à l'air ainsi qu'une compatibilité avec les anodes métalliques de lithium.

3. Stabilité de Li_6PS_5Cl

Dans les parties précédentes, il a été montré que les électrolytes à base de soufre et plus particulièrement l'argyrodite sont très largement étudiés. En effet, ils présentent un intérêt grandissant en tant qu'électrolyte solide pour les batteries tout-solide, de par leurs conductivités ioniques élevées et leur mise en forme à température ambiante, leurs différentes voies de synthèses, et leurs versatilités structurales via les différentes stratégies de substitution / dopage. Cette partie sera consacrée à la caractérisation complète de l'argyrodite Li_6PS_5Cl utilisé durant ces travaux de thèse. L'impact de la pression, la stabilité structurale et électrochimique, ainsi que la stabilité chimique de l'argyrodite versus lithium métal ont été étudiés.

3.1. Synthèse et caractérisations de l'argyrodite

La synthèse de l'argyrodite à l'échelle du laboratoire, a été réalisée par voie sèche (mécanosynthèse, expliquée à la **partie 2.2.1**). Pour cela, deux fois 1 gramme de mélange stœchiométrique de Li_2S, LiCl et P_2S_5 sont introduits dans deux jarres en zircone (stabilisées à l'yttrium) de 45 ml, sous atmosphère inerte (boite à gants sous argon) :

$$\frac{5}{2}\,Li_2S \quad + \quad \frac{1}{2}\,P_2S_5 \quad + \quad LiCl \quad \rightarrow \quad Li_6PS_5Cl$$

Afin d'assurer le broyage mécanique, 15 billes de zircones stabilisées à l'yttrium de diamètre 10 mm sont ajoutées dans chaque jarre, puis ces jarres sont scellées en boite à gants à l'aide de chatterton. Le nombre de billes introduites dans chaque jarre est calculé de façon à ce que le ratio $\frac{m\ billes}{m\ matière}$ = 30. En effet, la masse et le nombre des billes sont directement liés à l'énergie mise en jeu (lors du choc de ces billes entre elles et sur les parois de la jarre), et nécessaire à la réalisation de la mécanosynthèse. Il est important de préciser que les jarres ainsi que les billes sont constituées d'un mélange de zircone stabilisé à l'yttrium afin de minimiser les risques de contaminations. Une fois scellées, les jarres sont sorties de boîte à gants, afin d'être placées dans un mélangeur planétaire (Pulverisette 7 de Fritsch). Les conditions expérimentales du mélange sont celles établies par *Sylvain Boulineau* [229], soit une vitesse de mélange de 600 rpm pendant 10 heures. Nous obtenons une argyrodite que nous nommerons « argyrodite ball-milled » pour la suite de l'étude. À l'issue du mélange, l'argyrodite dite « ball-milled » est recuite à 550°C pendant 5 heures, dans un réacteur autoclave pour four tubulaire, afin de

favoriser la cristallisation de l'argyrodite et donc augmenter sa conductivité [228]. L'argyrodite obtenue sera nommée « argyrodite annealed ».

3.1.1. Caractérisation par Diffraction de Rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation non destructive des matériaux cristallisés qui permet de distinguer des produits ayant la même composition chimique, mais des arrangements atomiques diffèrent. Cette technique permet d'analyser des matériaux massifs, sous forme de poudre ou de dépôts, cristaux.

Figure II.7 : *Cellule hermétique avec une fenêtre en béryllium utilisée pour la diffraction de rayons X* [262].

L'analyse de nos échantillons d'argyrodite a été réalisée à l'aide d'une cellule hermétique développée au LRCS par *J-B Leriche* [263], constituée d'une fenêtre de béryllium absorbant peu les rayons X (cf **Figure II.7**). L'argyrodite étant sensible à l'air cela permet de réaliser une analyse sans risque de réaction/dégradation avec le milieu extérieur. Les argyrodites synthétisées (argyrodite ball-milled et argyrodite annealed) ont été analysées par DRX. Un affinement des paramètres de maille a été réalisé via le logiciel FullProf (Profil Matching) [264].

La **Figure II.8** présente les diffractogrammes des argyrodites ball-milled (**Figure II.8.a**) et annealed (**Figure II.8.b**). Ce résultat confirme que les deux argyrodites cristallisent bien selon une maille cubique dans le groupe d'espace F$\bar{4}$3m, avec un paramètre de maille a = 9,890 Å pour l'argyrodite ball-milled, soit similaire à celui reporté par *Kraft et al*. [224], et un paramètre de maille après recuit à 550°C pendant 5 heures, a = 9,846 Å similaire à celui reporté par Rao et al. [228]. Au-delà d'un changement du paramètre de maille avant et après recuit, nous pouvons aisément constater l'importance du traitement thermique sur la cristallinité de l'argyrodite. En effet, à l'aide d'un échantillon étalon composé de LaB_6 et Si, fournit par le

National Institute of Standards and Technology (NIST), nous avons pu calibrer la gamme des pics de diffraction [265], afin de déterminer la taille des cristallites des argyrodites.

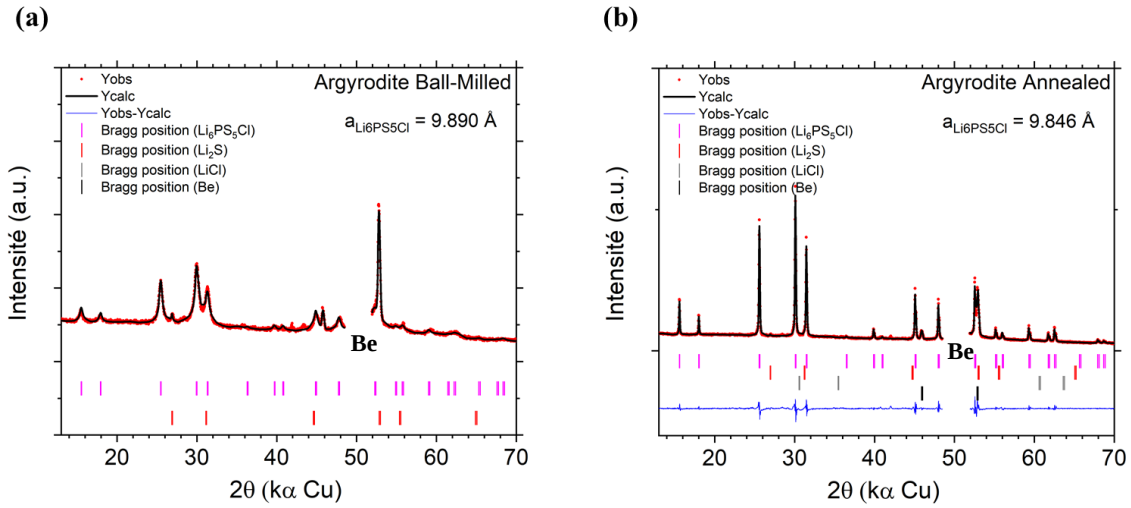


Figure II.8 : *Affinement (Profil Matching) des diffractogrammes de rayon X des poudres (a) Argyrodite Ball-Milled ; (b) Argyrodite Annealed (le pic principal du Be autour de 50° a été retiré afin de faciliter l'analyse).*

La **Figure II.9** présente le diffractogramme affiné de l'échantillon étalon LaB_6-Si. La taille de cristallites de la phase ball-milled est d'environ 13 nm, tandis que pour la phase annealed, la taille de cristallites est d'environ 93 nm. L'argyrodite obtenue après traitement thermique est donc plus cristalline que celle après obtenue après mécanosynthèse.

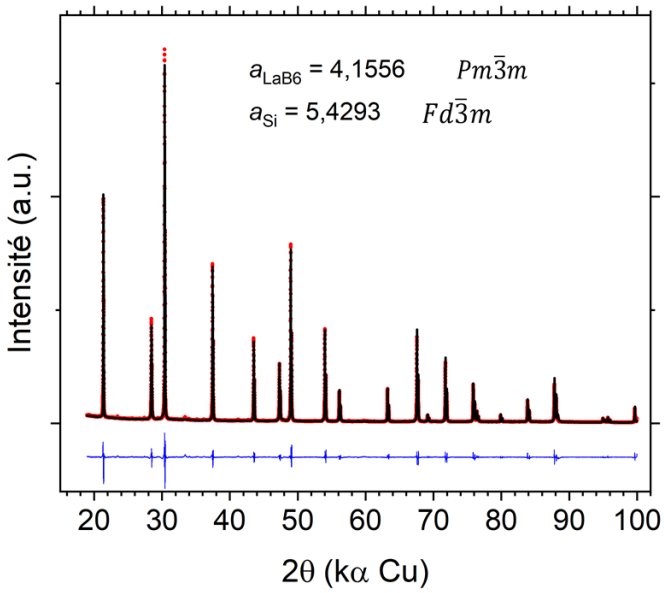


Figure II.9 : *Affinement (Profil Matching) du diffractogramme de rayon X de la poudre étalon LaB_6-Si de NIST.*

Enfin, nous pouvons observer qu'un peu de Li_2S ($2\theta = 27{,}1°$) pour l'argyrodite ball-milled et annealed (**Figure II.8**) est présent, signifiant une réaction incomplète lors de la mécanosynthèse qui expliquerait ainsi ce reste de Li_2S, présent aussi bien avant et après traitement thermique. Cependant, après plusieurs synthèses d'argyrodite réalisées durant la première année de thèse, nous avons pu constater un manque de reproductibilité d'un batch à un autre possiblement dû à une mécanosynthèse incomplète, ou à une possible oxydation durant le recuit (étanchéité de l'autoclave). Afin de mener cette étude dans les meilleures conditions possibles, et de pouvoir caractériser les interfaces $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl sur un seul et unique batch, nous avons acheté une argyrodite commerciale de chez Ampcera (1 kg).

La **Figure II.10** présente le diffractogramme de l'argyrodite provenant de chez Ampcera, qui confirme aussi que cette argyrodite cristallise bien selon une maille cubique dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$, avec un paramètre de maille a = 9,842 Å soit similaire à celui reporté par Rao et al. [228]. Enfin la taille de cristallites de cette argyrodite est supérieure à 100 nm, soit plus cristalline que celle obtenue après recuit (annealed), cependant il est à noter que cette argyrodite semble contenir légèrement plus de Li_2S ($2\theta = 27{,}1°$) que celle synthétisée au laboratoire.

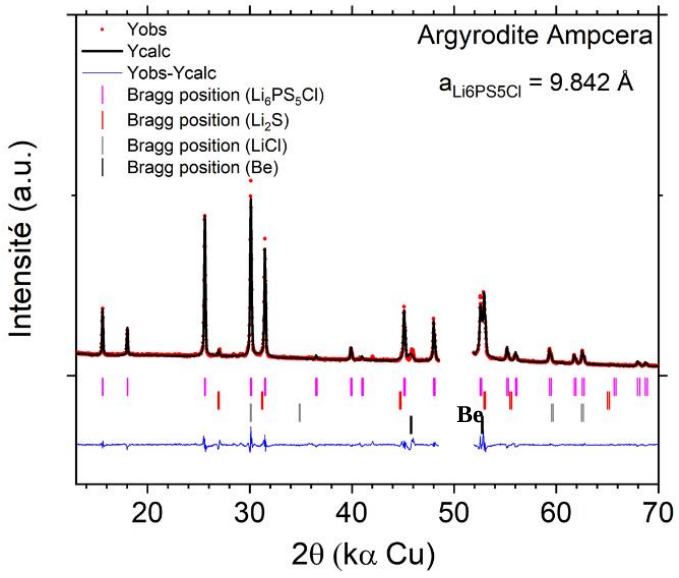


Figure II.10 : *Affinement (Profil Matching) du diffractogramme de rayon X de l'argyrodite Ampcera (le pic principal du Be autour de 50° a été retiré afin de faciliter l'analyse).*

3.1.2. Caractérisation par spectroscopie RAMAN

La spectroscopie Raman est une technique de spectroscopie optique d'analyse physico-chimique non destructive et non invasive. Les analyses Raman ont été effectuées sur un appareil

DXR Microscope (Thermo Fischer Scientific). Les échantillons d'argyrodites ont été placés sur des lamelles en verre, et recouverts de chatterton afin de les isoler de l'environnement extérieur. Les conditions de mesures sont les suivantes : longueur d'onde du faisceau laser de 532 nm ; une faible puissance laser de 0,1mW afin d'éviter un chauffage excessif de l'échantillon (et donc une possible dégradation / réactivité) ; une exposition de 2 secondes répétée 24 fois pour la collecte du spectre. L'argyrodite Li_6PS_5Cl est un composé possédant des modes de vibration actifs, donc observables en Raman, notamment grâce aux tétraèdres PS_4^{3-} situés au milieu des arêtes de la structure cubique face centrée de chlore. En effet, il existe deux modes principaux de vibration, à savoir l'élongation (ν), pouvant être asymétrique et notée ν_a, ou bien symétrique et notée ν_s, et la flexion notée δ. Les liaisons P-S étant polarisables, elles seront donc observables suivant la longueur d'onde correspondant aux différents modes de vibration. Le

Tableau II.4 indexe les différents modes de vibration des PS_4^{3-} de l'argyrodite [266].

***Tableau II.4** : Indexation des différents modes de vibration des PS_4^{3-} dans Li_6PS_5Cl*

Fréquence (cm^{-1})	Vibration	Composé
199	PS_4^{3-}	Li_6PS_5Cl
272	δ (S-P-S) dans PS_4^{3-}	Li_6PS_5Cl
425	ν_s (PS_4^{3-}) dans PS_4^{3-}	Li_6PS_5Cl
573	PS_4^{3-}	Li_6PS_5Cl

La **Figure II.11** présente les spectres Raman des 3 argyrodites avec un zoom sur la région d'intérêt (100-600 cm^{-1}).

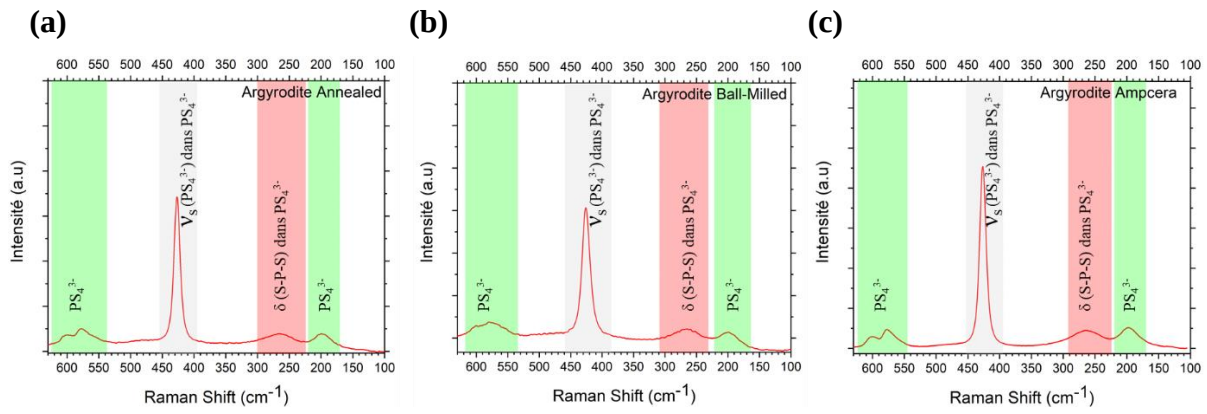


***Figure II.11** : Spectres Raman des argyrodites (a) Annealed ; (b) Ball-Milled ; (c) Ampcera entre 100 et 600 cm^{-1}*

3.1.3. Caractérisation par Spectroscopie de Photoélectrons (XPS)

Les mesures XPS ont été réalisées sur un spectromètre XPS Thermo Kalpha, ainsi qu'un spectromètre XPS Thermo Escalab. Les données obtenues ont été traitées via le logiciel CasaXPS. Avant de débuter l'analyse des argyrodites, il est important de préciser que dans notre cas, nous nous intéressons à la dégradation de l'argyrodite Li_6PS_5Cl versus lithium métal. Le processus de réduction de l'argyrodite en Li_2S, Li_3P et LiCl durant la décharge [267] [268], bien connu aujourd'hui, sera expliqué à la **partie 3.3.2**.

L'analyse XPS nous permet principalement d'observer la formation de Li_2S (composé le plus visible lors de la réduction de l'argyrodite), observable sur les pics de cœur XPS S 2p de l'argyrodite Li_6PS_5Cl en un doublet S $2p_{3/2}$ – $2P_{1/2}$ à $E_l \approx 161,7$ eV. Ainsi, la majeure partie de nos analyses seront focalisées sur les pics de cœur XPS S 2p de l'argyrodite Li_6PS_5Cl, de façon à pouvoir quantifier précisément la dégradation de l'argyrodite, tout en évitant de prendre en compte de possible pollution propre à chaque échantillon, et qui pourrait fausser notre calcul.

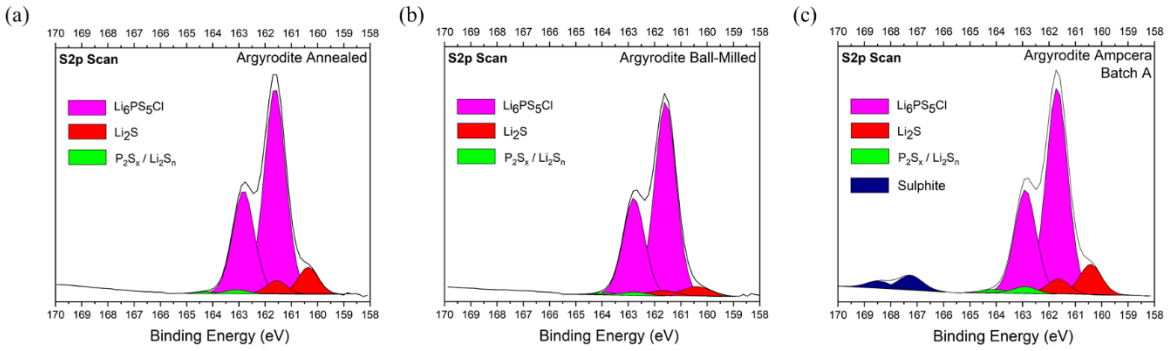


Figure II.12 : *Pics de cœur XPS S 2p de Li_6PS_5Cl (a) Annealed ; (b) Ball-Milled ; (c) Ampcera*

La **Figure II.12** représente les pics de cœur XPS S 2p des trois argyrodites. Du fait du couplage spin-orbite, les signaux XPS S 2p sont divisés en deux composantes, représentées par un doublet S $2p_{3/2}$ – $2p_{1/2}$ avec un rapport d'aire environ égal à 2/1. Nous pouvons retrouver le doublet caractéristique de l'argyrodite avec la composante S $2p_{3/2}$ – S $2p_{1/2}$ située à E_l (énergie de liaison) = 161,7 eV (composante en magenta). Le doublet d'intensité plus faible avec S $2p_{3/2}$ situé à E_l =162,9 eV correspond à des traces de P_2S_x/Li_2S_n (composante en vert). Un autre doublet avec S $2p_{3/2}$ à E_l =167,5 eV correspond à des traces de sulfites SO_3^{2-} (composante bleu marine), dû à une légère oxydation de l'argyrodite en surface. Enfin, le doublet qui nous intéresse le plus, car caractéristique de la réduction de l'argyrodite versus lithium métallique,

est celui avec S $2p_{3/2}$ à E_l =160,4 eV qui attribué au Li_2S (composante en rouge). Rappelons que ce Li_2S est naturellement présent dans l'argyrodite, car il fait partie des réactifs de sa synthèse, et confirme le fait que cette synthèse n'est pas totale. Le Li_2S est déjà visible sur le diffractogramme **Figure II.10**.

Il est nécessaire de pouvoir le quantifier, afin de pouvoir découpler le Li_2S dû à la réduction de l'argyrodite, et celui présent initialement dans l'échantillon. Pour cela, en se basant uniquement sur les pics de cœur XPS S 2p, il est possible de calculer le pourcentage de soufre de Li_2S, et donc de quantifier la dégradation de l'argyrodite en comparant avec l'échantillon initial, c'est-à-dire avant cyclage (dans notre cas l'argyrodite Ampcera présentée ici).

Prenons le cas de l'argyrodite Ampcera (**Figure II.12.c**). Le **Tableau II.5** présente les positions des S 2p de chaque élément, avec leurs pourcentages atomiques respectifs :

Tableau II.5 *: Quantification des pics de cœur XPS S 2p de Li_6PS_5Cl Ampcera*

S 2p X (X = élément)	Position (eV)	% atomique
S $2p_{3/2}$ Li_2S	160,4	7,8
S $2P_{1/2}$ Li_2S	161,6	3,9
S $2p_{3/2}$ Li_6PS_5Cl	161,7	52,8
S $2P_{1/2}$ Li_6PS_5Cl	162,9	26,4
S $2p_{3/2}$ P_2S_x/Li_2S_n	162,9	1,4
S $2P_{1/2}$ P_2S_x/Li_2S_n	164,1	0,7
S $2p_{3/2}$ SO_3^{2-}	167,5	4,4
S $2P_{1/2}$ SO_3^{2-}	168,5	2,2

Ainsi, comme la quantité de Li_2S est une donnée importante pour la suite de notre étude, car elle permet de quantifier la réduction de l'argyrodite à l'interface avec le lithium, il est important de préciser comment cette quantité de Li_2S a été reportée dans ce mémoire. Le pourcentage de soufre correspondant à Li_2S par rapport au soufre correspondant à l'argyrodite a été calculé à partir du spectre S 2p, et donné comme suit :

$$\textbf{Quantité de S du } \mathbf{Li_2S\ (S_{2p})} = \frac{(\%S\ Li_2S)}{(\%S\ Li_2S)+(\%S\ Li_6PS_5Cl)} = 12{,}9\ \%\ \text{at.}$$

Le (%S Li_2S) correspond dans cet exemple à la somme de % (S $2p_{3/2}$ Li_2S) + % (S $2P_{1/2}$ Li_2S), soit 7,8 % at. + 3,9 % at. = 11,8. De même, le (%S Li_6PS_5Cl) correspond dans cet exemple à la somme % (S $2p_{3/2}$ Li_6PS_5Cl) + % (S $2P_{1/2}$ Li_6PS_5Cl) soit 52,8 % at. + 26,4 % at. = 79,2 % at. Nous estimons donc une quantité de soufre de Li_2S, présent initialement dans l'argyrodite Ampcera, d'environ 12,9 % at. L'argyrodite Ball-Milled contient quant à elle 7,1 % at. de S du Li_2S, et l'argyrodite Annealed contient 10,9 % at. de S de Li_2S. Ce résultat peut sembler surprenant, cependant il faut prendre en compte une marge d'erreur en XPS qui est d'environ 5 % at. Ainsi une différence d'environ 3 % at. entre dans cette marge d'erreur. De plus, il s'agit d'analyses d'extrême surface, il est donc probable que la quantité de Li_2S ne soit pas homogène sur toute la surface des particules d'argyrodite.

Une différence notable est cependant à relever, dans les échantillons synthétisés au laboratoire, nous ne retrouvons pas de groupement sulfites SO_3^{2-}. Cela est donc dépendant des conditions de synthèse. L'argyrodite commerciale Ampcera a subi lors d'une de ses étapes une oxydation de surface due à un réactif, une possible synthèse en solution (effet du solvant) etc… Les conditions de synthèse étant inconnues pour cette argyrodite commerciale, nous ne pouvons pas statuer dessus.

3.1.4. Caractérisation par Microscopie Electronique à Balayage

Les analyses MEB ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage QUANTA 800FEG équipé d'un détecteur EDX SDD (Oxford 80 mm^2). Les 3 échantillons d'argyrodites ont été caractérisés par MEB (**Figure II.13**).

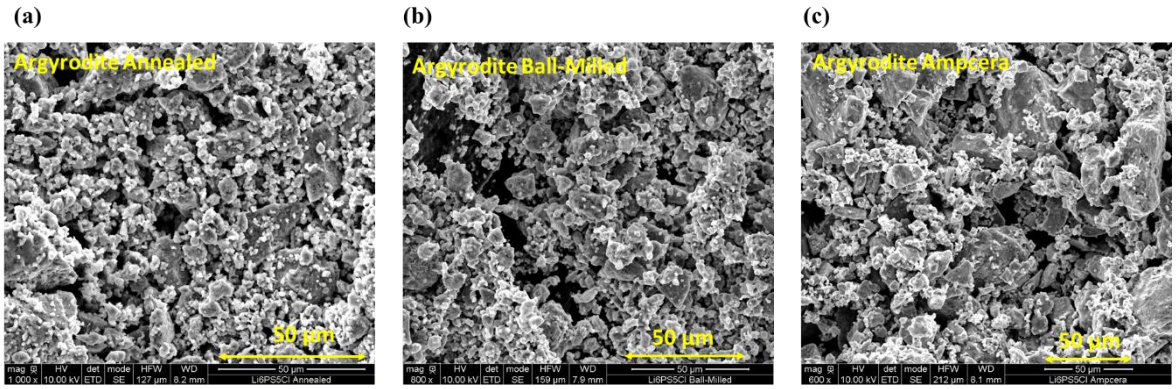


Figure II.13 : *Clichés MEB des Argyrodites (a) Annealed ; (b) Ball-Milled ; (c) Ampcera*

Tout d'abord, si nous comparons l'argyrodite synthétisée avant et après recuit (ball-milled et annealed respectivement), il est assez difficile de tirer des informations précises quant à

l'évolution de la morphologie. Cependant, la taille moyenne de particules dans l'argyrodite après recuit (**Figure II.13.a**) est légèrement plus petite, c'est-à-dire constituée majoritairement d'agglomérat de petites particules de 1 à 6 µm en moyenne, et de quelques particules plus volumineuses d'environ 13 à 26 µm. L'argyrodite ball-milled (**Figure II.13.b**) est constituée d'un mélange homogène de petites et moyennes particules allant de 5 à 35 µm. Cependant il est difficile de conclure de l'impact du traitement thermique sur la taille des particules. En effet, pour effectuer le traitement thermique, l'argyrodite est pressée en pastille de 10 mm à 2T. Il est aussi probable que la pression appliquée puisse fracturer certains grains.

Une nette différence est observable pour l'échantillon Ampcera (**Figure II.13.c**), constitué de particules bien plus volumineuses que les deux échantillons précédents. En effet, l'argyrodite Ampcera est constituée d'un mélange homogène de grosses particules d'environ 45 à 80 µm, et de particules plus petites de 5 à 15 µm. Malheureusement nous n'avons pas accès aux conditions de synthèse de cette argyrodite commerciale (voie sèche ou liquide), nous ne pouvons donc pas statuer sur l'impact des conditions de synthèse sur la morphologie et la taille de particules. Cependant, il a été démontré que de fines particules d'électrolyte solide au sein d'électrodes composites sont préférables, car cela induit de meilleures performances électrochimiques et une diminution de la résistance aux interfaces [269] [270] [244] [271]. Vérifions tout d'abord l'impact de cette morphologie sur la conductivité ionique des 3 argyrodites.

3.1.5. Caractérisation par spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédances présentées ici ont été réalisées à l'aide d'une cellule d'impédance hermétique CESH (Controlled Environment Sample Holder). La pastille d'argyrodite est placée dans un porte-échantillon entre deux électrodes d'or, et le porte échantillon est mis dans la cellule CESH et scellée en boite à gants sous argon. La cellule CESH est ensuite mise dans une chambre ITS (Intermediate Temperature System furnace de chez Biologic Company) qui permet un contrôle de la température durant la mesure. La mesure a été enregistrée à l'aide d'un impédancemètre MTZ-35 de chez Biologic Company. Pour cette étude, nous avons réalisé un balayage en température de -10°C à 60°C, rendu possible grâce à la chambre ITS et un thermocouple inséré directement dans la cellule impédance CESH, avec une perturbation ΔE de 50 mV, appliquée sur l'argyrodite selon une gamme de fréquences allant de 30 MHz à 0,1 Hz. Afin de mesurer la conductivité ionique des argyrodites, des pastilles de Li_6PS_5Cl de 10 mm de diamètre (pour 100 mg de matière), ont été pressées à l'aide d'une pastilleuse 3 corps. Ces pastilles ont été pressées entre deux électrodes souples de graphite de la marque Papyex®,

afin de protéger les électrodes d'or de la cellule CESH d'une possible réaction avec le soufre. La compacité des pastilles d'argyrodites varie de 79 à 88 %, suivant l'argyrodite utilisée et la pression de fabrication appliquée. Cette compacité a été calculée à l'aide de la densité de l'argyrodite selon la formule suivante :

$$C = \frac{\rho_{exp}}{\rho_{théo}} = \frac{m/V}{\rho_{théo}} = \frac{\frac{m}{e \times r^2 \times \pi}}{\rho_{théo}}$$

avec C la compacité (en %), m la masse en g, r et e le rayon et l'épaisseur (respectivement) de la pastille en cm, et $\rho_{théo}$ la densité théorique de l'argyrodite (via le calcul de la densité cristallographique des trois argyrodites ; voir annexe).

La conductivité ionique totale est calculée selon la formule suivante :

$$\sigma_i = \frac{1}{R} \times \frac{e}{A}$$

avec R la résistance en ohm, e l'épaisseur de la pastille en cm et A la surface de la pastille de 10 mm soit 0,785 cm^2. Enfin, grâce au diagramme d'Arrhénius, qui représente l'évolution de la conductivité ionique $\log(\sigma_i)$ en fonction de l'inverse de la température, il est possible d'extraire l'énergie d'activation, via une régression linéaire selon la formule suivante issue de la loi d'Arrhénius :

$$log(\sigma_i) = \frac{-E_A}{RT} + A$$

avec E_A l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz parfaits (8,314 $J.K^{-1}.mol^{-1}$), T la température en Kelvin et A le facteur de fréquence.

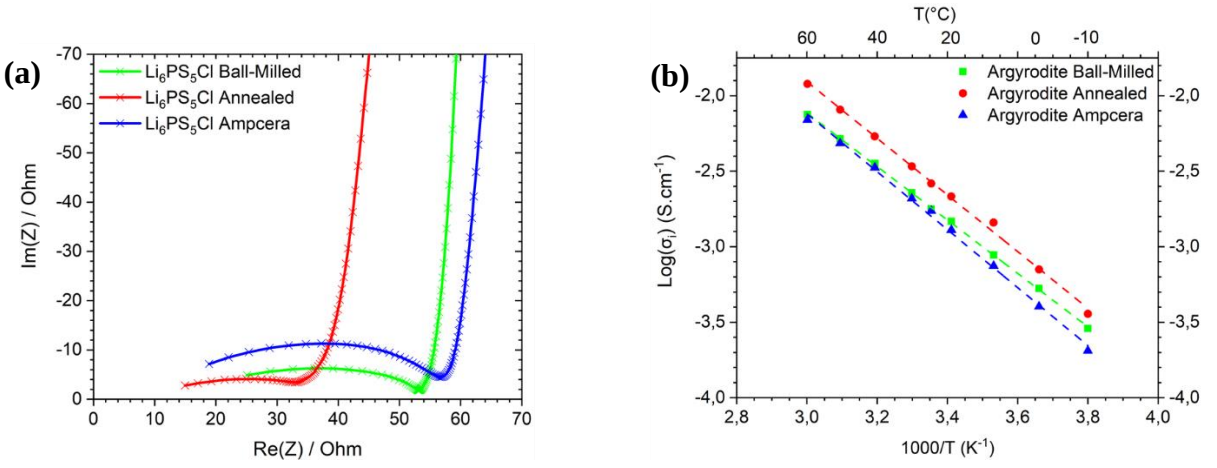


Figure II.14 : *Spectroscopie d'impédance électrochimique des 3 argyrodites avec (a) le diagramme de Nyquist à 25°C, et (b) le digramme d'Arrhenius entre 60°C et -10°C.*

Afin de mesurer et comparer la conductivité ionique des 3 argyrodites, nous avons pressé 100 mg d'argyrodite entre deux électrodes souples de graphite, à 5T (625 MPa) pendant 5 minutes, en diamètre 10 mm. La gamme de fréquences de balayage va de 3.10^{7} Hz à 1.10^{-1} Hz. La **Figure II.14.a** présente le diagramme de Nyquist à 25°C, et la **Figure II.14.b** présente le diagramme d'Arrhenius entre 60°C et -10°C tracés à partir de la régression linéaire des points expérimentaux.

La mesure de la conductivité ionique des 3 argyrodites montre que la meilleure conductivité ionique à 25°C est obtenue pour l'argyrodite annealed (σ_i= 2,61.10^{-3} S.cm^{-1} ; E_a = 0,22 eV ; Compacité = 89,7 %), suivi par l'argyrodite ball-milled (σ_i= 1,77.10^{-3} S.cm^{-1} ; E_a = 0,21 eV ; Compacité = 86,8 %), et l'argyrodite Ampcera (σ_i= 1,72.10^{-3} S.cm^{-1} ; E_a = 0,23 eV ; Compacité = 89,6 %) qui ont des valeurs de conductivités relativement proches. Une différence est donc bien notable entre l'échantillon annealed, et les deux autres. Cependant les conductivités ioniques obtenues sont toutes dans l'ordre de grandeur de celles présentées dans la littérature.

Cette différence de conductivité entre l'argyrodite annealed versus ball-milled et Ampcera, peut s'expliquer tout d'abord par la différence de taille de particules, plus petites pour l'argyrodite annealed, que les deux autres (**partie 3.1.4**), et qui pourrait donc induire de meilleures performances électrochimiques [271] [269]. Ensuite, à la vue des diffractogrammes DRX, la quantité de Li_2S semble être aussi moins importante pour l'échantillon « annealed », que pour les deux autres argyrodites. Le Li_2S étant un composé essentiellement isolant, sa présence peut entraîner une diminution de la conductivité ionique. Cependant, les analyses XPS nous ont montré que la quantité de Li_2S en surface est quasiment équivalente dans ces 3 échantillons. Cette différence de conductivité ionique entre les 3 échantillons peut donc s'expliquer d'une part par la présence des groupements sulfites SO_3^{2-} présent uniquement dans l'argyrodite Ampcera (conductivité sulfites $\approx$ 2.10^{-7} S.cm^{-1} [272]), ainsi qu'à la différence de microstructures des particules des 3 échantillons, comme expliqué précédemment (**partie 3.1.4**).

Un autre paramètre important reste les conditions de synthèses. Comme expliqué précédemment nous n'avons pas accès aux conditions de synthèse de l'argyrodite Ampcera, nous ne pouvons donc pas statuer sur ce paramètre. La pression est un paramètre clef dans le domaine du tout-solide, et nous pouvons distinguer deux types de pression : la pression de fabrication et la pression durant cyclage.

i. Impact de la pression de fabrication des pastilles

Dans cette sous partie, nous allons voir que la pression de fabrication de la pastille est un paramètre essentiel qui influe beaucoup sur la conductivité ionique de l'argyrodite. Pour cela, nous avons travaillé avec l'argyrodite Ampcera uniquement, et comparé les conductivités ioniques obtenues pour différentes pressions de fabrication. Nous avons donc pressé pendant 5 minutes 3 pastilles d'argyrodite, chacune entre deux électrodes souples de graphite, à 3 pressions différentes : une pastille pressée à 1T (63 MPa), une pastille pressée à 3T (375 MPa) et une dernière à 5T (625 MPa). La gamme de fréquences de balayage va de 3.10^{7} Hz à 1.10^{-1} Hz. La quantité de matière ainsi que le diamètre restent les mêmes (100 mg pour un diamètre 10 mm), le seul est unique paramètre qui varie est la pression de fabrication.

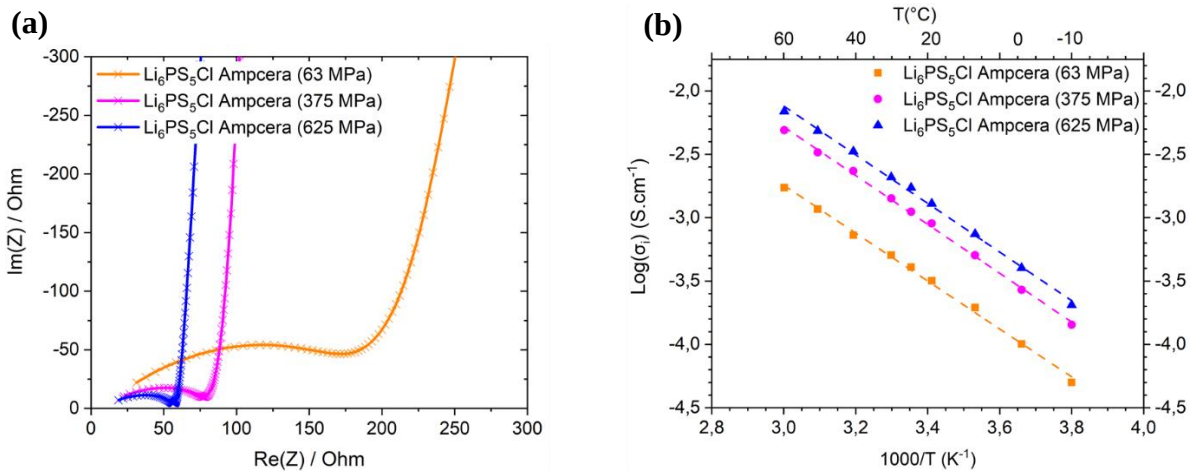


Figure II.15 : *Spectroscopie d'impédance électrochimique de l'argyrodite Ampcera en fonction de la pression de fabrication avec (a) le diagramme de Nyquist à 25°C, et (b) le digramme d'Arrhenius entre 60°C et -10°C.*

Le diagramme de Nyquist **Figure II.15.a** montre une diminution de la résistance, donc une augmentation de la conductivité ionique, avec l'augmentation de la pression de fabrication, laissant penser à une amélioration des contacts entre grains. Les compacités obtenues à ces 3 pressions vont dans le sens de cette hypothèse (cf **Tableau II.6**).

Le même phénomène est observé en température. En effet, le diagramme d'Arrhenius **Figure II.15.b** montre une amélioration de la conductivité ionique avec l'augmentation de la pression de fabrication (donc de la compacité), sur toute la gamme de température (60°C à -10°C). Cependant, il n'y a pas ou peu de changement concernant l'énergie d'activation (cf **Tableau II.6**).

Tableau II.6 : *Propriétés de Li_6PS_5Cl Ampcera en fonction de la pression de fabrication*

Pression de fabrication	**63 MPa**	**375 MPa**	**625 MPa**
Conductivité ionique ($S.cm^{-1}$) à 25°C	$0,4.10^{-3}$	$1,11.10^{-3}$	$1,72.10^{-3}$
Épaisseur (µm)	800	770	760
Compacité (%)	85,1	88,4	89,6
Énergie d'activation (eV)	0,22	0,23	0,23

Ce résultat est en adéquation avec celui obtenu par *Doux et al.* [192] qui ont montré l'importance de la densification de l'argyrodite. Cependant, nous allons voir dans la partie suivante que la pression appliquée durant le cyclage électrochimique est tout aussi importante.

ii. Impact de la pression exercée durant la mesure

Dans cette partie, nous allons étudier l'impact de la pression appliquée durant la mesure. Afin de réaliser cette étude, comme précédemment, nous avons pressé pendant 5 minutes 3 pastilles d'argyrodite, chacune entre deux électrodes souples de graphite, à 3 pressions différentes, dans une matrice en PMMA (cf **Figure II.16.a**) : une pastille pressée à 1T (63 MPa), une pastille pressée à 3T (375 MPa) et une dernière à 5T (625 MPa).

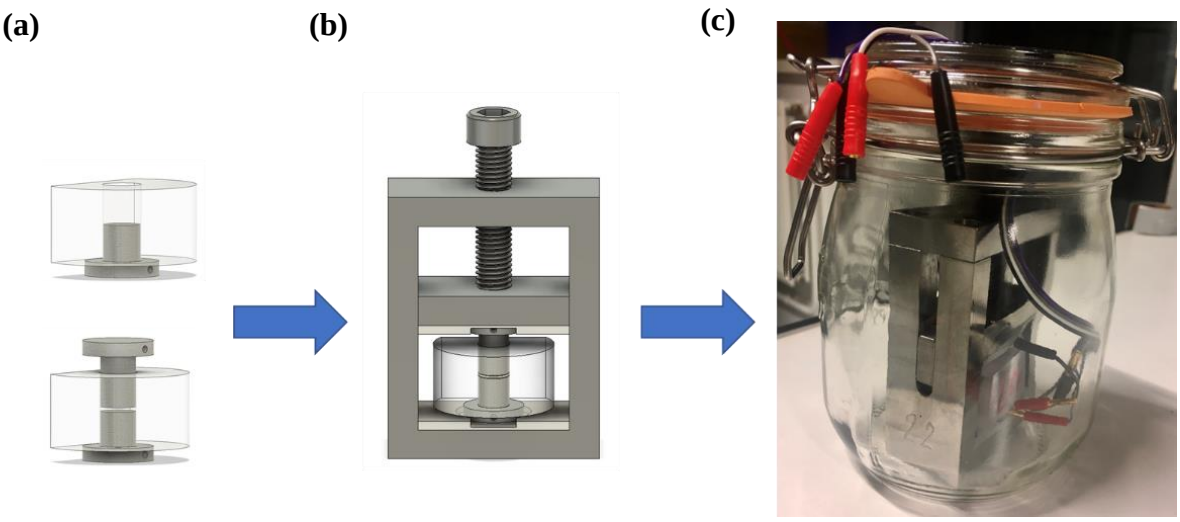


Figure II.16 *: Dispositif d'assemblage de mise sous pression avec (a) matrice en PMMA + pistons (@credit Mickael Bolmont) ; (b) porte-échantillon de mise sous pression (@credit Mickael Bolmont) ; (c) pot de cyclage « Le Parfait »*

Pour cette étude, nous n'avons pas utilisé la cellule ITS, qui ne permet pas d'appliquer de pression durant la mesure, mais un porte-échantillon mis au point par Tristan Lombard

(ingénieur au LRCS) permettant d'appliquer une pression fixe durant la mesure, pouvant aller jusqu'à 21 Nm (cf **Figure II.16.b**), soit environ 0,6 T (75 MPa). Le porte échantillon est ensuite placé dans un pot de cyclage type « Le Parfait » (cf **Figure II.16.c**), offrant ainsi la possibilité de rester en atmosphère inerte (Argon) afin d'éviter toute oxydation de l'argyrodite. La pression appliquée durant cyclage a été fixée aléatoirement à 9,5 Nm, ce qui équivaut à environ 0,3 T (soit 36,5 MPa), et la mesure est réalisée à 25°C. La **Figure II.17** représente la différence de conductivité ionique de pastilles pressées à 63 MPa, 375 MPa et 625 MPa, et mesurées via la cellule ITS (sans pression durant mesure) puis dans le dispositif sous pression à 9,5 Nm (soit une pression appliquée durant la mesure de 36,5 MPa).

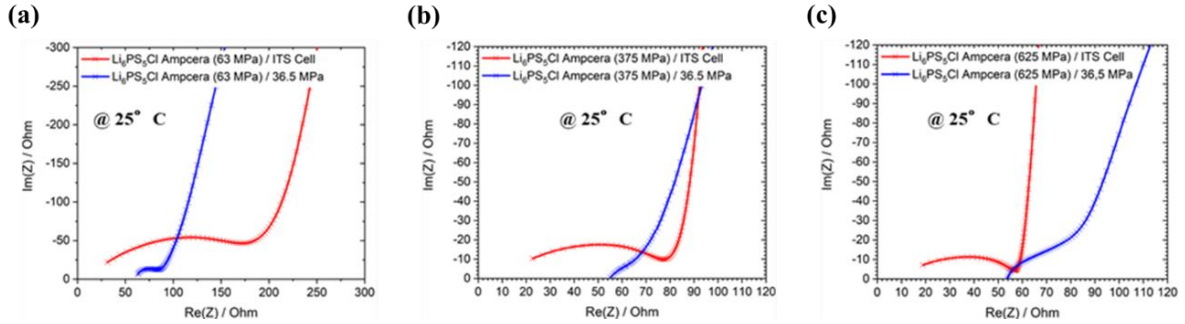


Figure II.17 : *Diagramme de Nyquist à 25°C de l'argyrodite Ampcera en fonction de la pression durant mesure avec (a) étude sur l'argyrodite Ampcera à 63 MPa ; (b) étude sur l'argyrodite Ampcera à 375 MPa ; (c) étude sur l'argyrodite Ampcera à 625 MPa*

Le premier phénomène observé est une différence de conductivité ionique entre les pastilles mesurées sans pression durant la mesure et celles mesurées avec pression, et qui affichent une meilleure conductivité ionique pour les pastilles pressées à 63 et 375 MPa. La différence de conductivité ionique est d'autant plus importante, que la pression de fabrication est faible. En effet, la conductivité ionique de la pastille pressée à 63 MPa et mesurée via la cellule ITS affiche une conductivité ionique de $0{,}4.10^{-3}$ S.cm^{-1} tandis que la pastille pressée à 63 MPa et mesurée sous pression à 36,5 MPa affiche une conductivité ionique de $1{,}24.10^{-3}$ S.cm^{-1} (cf **Figure II.17.a**). Ce phénomène est moins important lorsque la pression de fabrication de la pastille est plus élevée. La conductivité ionique de la pastille pressée à 375 MPa et mesurée via la cellule ITS affiche une conductivité ionique de $1{,}11.10^{-3}$ S.cm^{-1} tandis que la pastille pressée à 375 MPa et mesurée sous pression à 36,5 MPa affiche une conductivité ionique de $1{,}57.10^{-3}$ S.cm^{-1} (cf **Figure II.17.b**).

Un phénomène inverse se produit en revanche pour la pastille pressée à 625 MPa. En effet, la conductivité ionique de la pastille pressée à 625 MPa et mesurée via la cellule ITS, affiche une

conductivité ionique de $1{,}7.10^{-3}$ S.cm^{-1} tandis que la pastille pressée à 625 MPa et mesurée sous pression à 36,5 MPa, affiche une conductivité ionique de $1{,}34.10^{-3}$ S.cm^{-1} (cf **Figure II.17.c** et **Tableau II.7**). Cela peut être attribué à la formation de défauts microstructuraux (crack ; microfissures…) dus à une pression de fabrication déjà élevée couplée à l'ajout de la pression durant l'enregistrement de 36,5 MPa. Rappelons que les argyrodites possèdent un module de Young (constante qui relie la contrainte de compression, avec le début de déformation d'un matériau) de 22-30 E/GPa [273], c'est à dire relativement faible comparé à certains oxydes comme le LLZO (150 E/GPa [195]).

Tableau II.7 : *Comparaison des conductivités ioniques de Li_6PS_5Cl Ampcera en fonction de la pression de fabrication et de la pression appliquée durant la mesure.*

Pression de fabrication	**63 MPa**	**375 MPa**	**625 MPa**
Conductivité ionique (S.cm^{-1}) à 25°C sans pression durant mesure	$0{,}4.10^{-3}$	$1{,}11.10^{-3}$	$1{,}72.10^{-3}$
Conductivité ionique (S.cm^{-1}) à 25°C avec pression durant mesure de 36,5 MPa	$1{,}24.10^{-3}$	$1{,}57.10^{-3}$	$1{,}34.10^{-3}$

Afin de s'en assurer, il faudrait réaliser des analyses microstructurales par MEB. Le problème étant que l'argyrodite étant très friable, il est assez difficile de récupérer une pastille d'argyrodite intacte des matrices en PMMA, et quand bien même nous pouvons en récupérer une, il sera compliqué de différencier les défauts microstructuraux dus à une pression élevée (de fabrication et/ou durant mesure), et les défauts dus au retrait de la pastille de la matrice en PMMA. Remarquons également que la conductivité ionique de la pastille pressée à 63MPa et mesurée sous pression à 36,5 MPa affiche une conductivité ionique supérieure à la pastille pressée à 375 MPa et mesurée via la cellule ITS sans pression, ce qui peut laisser supposer que la pression appliquée durant cyclage a une influence plus importante que la pression de fabrication.

La **Figure II.18** démontre que l'effet de la pression appliquée durant la mesure semble supérieur à l'effet de la pression de fabrication. En effet, nous pouvons constater une différence de conductivité ionique importante entre les 3 pastilles d'argyrodite mesurée sans pression durant l'enregistrement, due à la différence de pression de fabrication (cf **Figure II.18.a**), tandis que les pastilles mesurées avec une pression de 36,5 MPa durant l'enregistrement semblent ne

pas avoir de grosse différence de conductivité ionique, qui est autour de 1,3.10^{-3} S.cm^{-1} (**Figure II.18.b**), bien que les pressions de fabrication diffèrent.

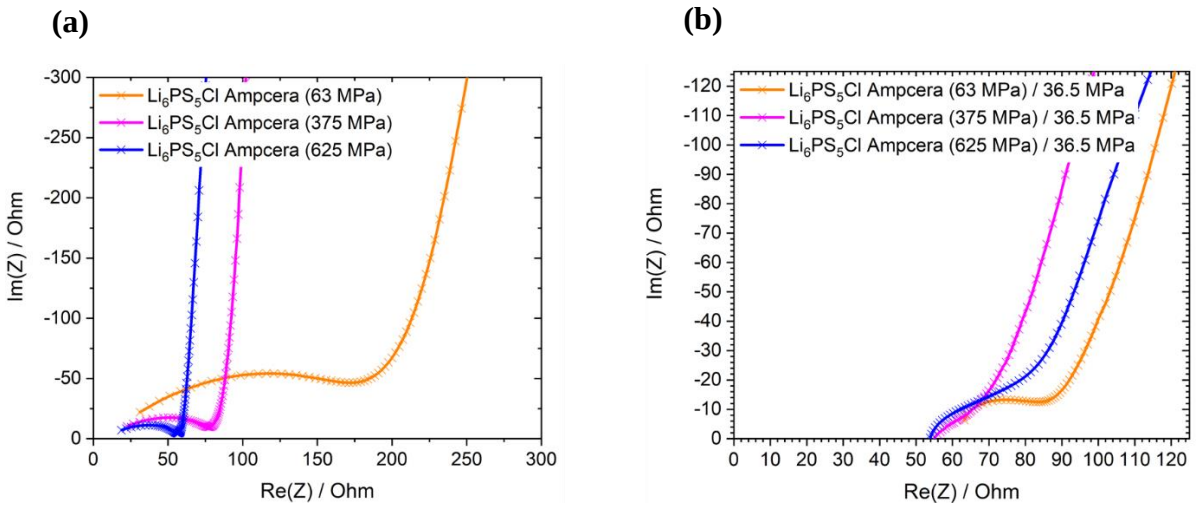


Figure II.18 : *Comparaison des diagrammes de Nyquist à 25°C de l'argyrodite Ampcera en fonction de (a) la pression de fabrication ; (b) la pression durant mesure.*

Cette étude démontre l'importance des pressions durant les mesures de conductivités ioniques des électrolytes solides, qu'il s'agisse de la pression de fabrication, ainsi que de la pression appliquée durant mesure.

Tableau II.8 : *Conductivité ionique de Li_6PS_5Cl reporté dans la littérature suivant la pression de fabrication, la pression appliquée durant mesure et les électrodes utilisées* [192].

Pression de fabrication (MPa)	**Pression durant mesure (MPa)**	**Électrodes**	**Conductivité ionique (S.cm^{-1})**	**Référence**
50 - 370	5 - 70	Carbone - Titane	0,22 – 3,02	[192]
1000	Ø	Acier inoxydable	4,96	[233]
333	Ø	Carbone	1,33	[229]
150	Ø	Acier inoxydable	3,15	[238]
750	Ø	Acier inoxydable	1,10	[230]
360	Ø	Acier inoxydable	0,06	[246]
330	Ø	Acier inoxydable	1,6	[274]
140	Ø	Acier inoxydable	1,4	[247]

Le **Tableau II.8** [192] reporte les différents résultats reportés dans la littérature. De façon générale, bon nombre d'articles de la littérature ne font malheureusement pas état de paramètres clés tels que le diamètre de la pastille, la pression appliquée lors de la fabrication de la pastille, la compacité, l'épaisseur ou la pression appliquée durant la mesure. En effet, nous avons pu constater une différence non négligeable de conductivités ioniques sur la même argyrodite (Ampcera) suivant ces paramètres, comme d'autres auteurs. Cependant quelques groupes de recherche ont aussi relevé une différence non négligeable de conductivité ionique suivant ces différents paramètres, allant dans le même sens que notre étude [192] [275] [276].

iii. Impact de la température et des électrodes utilisées

Un autre aspect important lors des mesures de conductivités ioniques concerne la compatibilité de l'électrolyte solide avec les électrodes. En effet, la rugosité de surface de l'électrode et le contact à l'interface de cette électrode avec l'électrolyte solide peuvent affecter la conductivité ionique obtenue. Dans une étude, *Doux et al.* [192] ont démontré cet effet d'électrode.

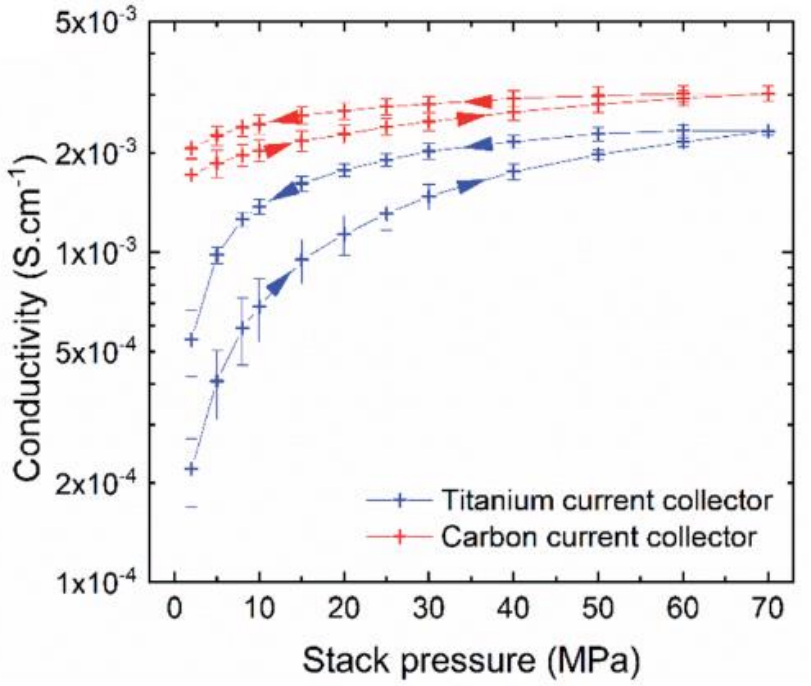


Figure II.19 : *Conductivité de Li_6PS_5Cl en fonction de la pression appliquée et des électrodes utilisées (titane ou poudre de carbone)*[192]

La **Figure II.19** représente l'effet de la pression sur la conductivité de l'argyrodite Li_6PS_5Cl suivant l'électrode utilisée, à savoir ici une électrode de titane dure, ou une électrode de carbone

plus souple que le titane. Il a été démontré que la conductivité ionique de l'argyrodite est fortement dépendante de la pression appliquée, lors de l'utilisation d'électrode de titane (de nature dure).

En revanche, lors de l'utilisation de carbone pressé en tant qu'électrode, cet effet est beaucoup moins important comme le carbone épouse bien la surface de l'argyrodite. Ainsi, suivant l'électrode utilisée, la pression pourra avoir plus ou moins d'impact. Dans le cas des résultats présentés précédemment, nous avons toujours utilisé une électrode souple de graphite de la marque Papyex®, en contact avec les électrodes d'or de la cellule CESH ou les pistons pour l'étude de l'impact de la pression durant la mesure.

Un dernier point important en rapport avec les électrodes utilisées lors de la mesure de conductivité ionique concerne la réactivité de ces électrodes avec l'électrolyte solide. Dans le cas des mesures effectuées avec la cellule CESH, la première mesure est réalisée à 25°C (t=0), puis la température est abaissée jusqu'à -10°C, avant de revenir à 25°C pour ensuite monter en température et atteindre les 60°C, puis enfin redescendre à 25°C.

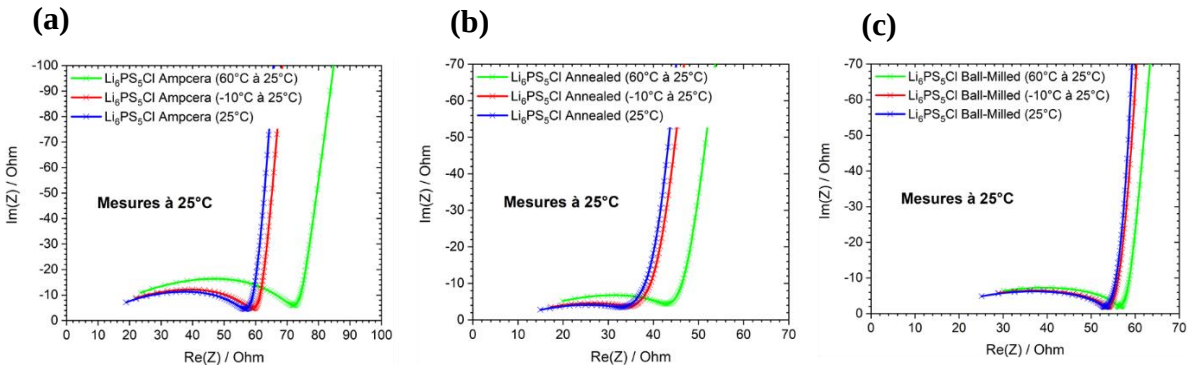


Figure II.20 : *Diagramme de Nyquist à 25°C des 3 argyrodites en fonction de la variation de température avec (a) l'argyrodite Ampcera (625 MPa) ; (b) l'argyrodite Annealed (625MPa) ; (c) l'argyrodite Ball-Milled (625 MPa)*

Deux points sont à soulever, tout d'abord lors de la descente en température jusqu'à -10 °C, suivis d'une remontée à 25°C, nous n'observons pas ou très peu de différence sur le diagramme de Nyquist entre la première mesure à t=0 à 25°C (diagrammes de Nyquist bleu), puis la seconde mesure à 25°C (diagrammes de Nyquist rouge) mesurée après la descente en température pour les 3 argyrodites (cf **Figure II.20**). En revanche, nous observons une augmentation de la résistance pour le dernier point de mesure à 25°C après la montée en température jusqu'à 60°C pour les 3 argyrodites (diagrammes de Nyquist vert), ce qui laisse

penser à une possible réactivité en température entre les électrodes et l'argyrodite (cf **Figure II.20**).

Figure II.21 : *Électrodes d'or de la cellule CESH, après quelques utilisations en température*

Une dégradation des électrodes d'or est observable après quelques utilisations en montée en température avec des électrolytes soufrés, nécessitant ainsi un changement régulier de ces électrodes d'or (cf **Figure II.21**). Nous pouvons supposer une réaction chimique entre la surface d'or et quelques ppm de composés soufrés en phase vapeur lors de la montée en température telle que du SO, SO_2, S_2 ou CS_2, présents en infime quantité entre 30 et 400°C (démontré précédemment par un doctorant LRCS / Renault, *Xavier Randrema*, par spectroscopie de masse). Ce résultat nous laisse donc à penser que les électrodes d'or pour la spectroscopie d'impédance électrochimique d'électrolytes solides soufrés ne sont peut-être pas la meilleure option, car l'or semble réagir avec le soufre [277] [278]. Ainsi, le choix d'utiliser du graphite souple (Papyex) entre l'argyrodite et les électrodes d'or est aussi bien plus pertinent, bien que les vapeurs de soufre semblent réagir avec les électrodes.

3.1.6. Conclusion

Durant cette **partie 3.1**, nous avons pu montrer que les argyrodites utilisées dans ces travaux cristallisent bien selon une maille cubique dans le groupe d'espace $F\bar{4}3m$. Trois argyrodites étudiées diffèrent dans leurs microstructures, leurs compositions chimiques par XPS avec notamment la présence d'une faible quantité de Li_2S, et leurs différents modes de vibration actifs, observables en Raman. Toutes ces analyses nous confirment bien l'argyrodite de composition Li_6PS_5Cl. Cependant, plusieurs synthèses en batch de 1g ont été réalisées durant la première année de thèse. Nous avons pu constater quelques différences mineures entre les différents batchs (présence de Li_2S / LiCl plus ou moins importante suivant les batchs, oxydation, cristallinité…), qui témoignent de la difficulté de reproductibilité d'une synthèse à

une autre (par voie sèche). Pour des raisons pratiques, et afin de réaliser une étude de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl la plus précise possible, nous continuerons donc cette étude avec un seul est unique batch, à savoir l'argyrodite commerciale Ampcera.

La conductivité de l'argyrodite Ampcera est de l'ordre de 1.10^{-3} S.cm^{-1} à température ambiante, soit équivalente à ce que nous pouvons trouver dans la littérature. Nous avons aussi mis en évidence une forte dépendance à la pression, avec des conductivités ioniques différentes suivant la pression appliquée lors de la fabrication et la pression appliquée durant la mesure. Pour l'argyrodite Ampcera, la meilleure conductivité ionique est obtenue via les conditions suivantes : une pression de fabrication de la pastille de 375 MPa (100 mg d'argyrodite en diamètre 10 mm), maintenue sous 36,5 MPa de pression durant la mesure ($\sigma_i \approx$ 1,6.10^{-3} S.cm^{-1} à température ambiante).

3.2. Stabilité électrochimique de l'argyrodite Li_6PS_5Cl

Au-delà d'une bonne conductivité ionique, l'intérêt principal des conducteurs ioniques solides est aussi une bonne stabilité électrochimique sur une grande gamme de potentiels. Concernant le cas de l'argyrodite Li_6PS_5Cl, la littérature fait état de différentes fenêtres de stabilités électrochimiques, suivant l'étude réalisée (théoriques ou expérimentales) [279] [280] [267], et suivant les techniques expérimentales employées [281]. Les fenêtres de stabilités obtenues pour l'argyrodite sont comprises entre 1,5V – 2,5V vs Li^+/Li toutes études confondues.

Dans cette partie nous allons donc nous intéresser à la stabilité électrochimique de l'argyrodite Ampcera Li_6PS_5Cl, et nous mettrons en évidence l'impact de la densité de courant sur la dégradation de l'argyrodite, ainsi que l'impact de la surface spécifique du carbone utilisé, et de la pression, sur la stabilité électrochimique de cette argyrodite.

3.2.1. Stabilité électrochimique en potentiel : de 0 à 5V vs Li^+/Li

L'étude de stabilité électrochimique en potentiel de l'argyrodite Ampcera a été réalisée à l'aide d'une pseudo batterie tout-solide. Celle-ci est composée d'une cathode composée majoritairement d'électrolyte solide, et d'une part non négligeable d'additif carboné (30 % massique). En effet, l'argyrodite étant un isolant électronique (environ 2.10^{-8} S.cm^{-1}), il est assez difficile d'observer des pics d'oxydation et de réduction, dû au fait que le déplacement des électrons soit de très faible intensité, voire inexistant. Ainsi, l'ajout d'un additif carboné induit une bonne percolation électronique, ce qui est susceptible d'exacerber la réactivité de l'argyrodite [166].

Le procédé expérimental consiste en une pseudo batterie de 10 mm de diamètre composé de 85 mg d'argyrodite Ampcera, préalablement pressée à 1T (63 MPa), de 15 mg de composite constitué de 70% massique d'argyrodite + 30% massique de VGCF (« Vapor Grown Carbon Fiber » pour nanofibre de carbone), pressée en second temps à 3T (375 MPa), puis enfin de lithium métallique. Le dispositif utilisé est le même que celui présenté à la **Figure II.16**. La pression appliquée durant cyclage est de 7 Nm (soit environ 29 MPa). Cette valeur de 7 Nm sera expliquée dans la **partie 3.3**.

i. Étude par voltammétrie cyclique

La **Figure II.22** représente la courbe de voltammétrie cyclique de l'argyrodite Ampcera à température ambiante, réalisée de 0V à 5V avec une vitesse de balayage de 0,05 $mV.s^{-1}$. On observe tout d'abord une fenêtre de stabilité électrochimique de 2,2V à environ 2,75V vs Li^+/Li. En effet, durant la phase d'oxydation, un premier changement de pente se produit à partir de 2,8V vs Li^+/Li avec un premier pic à 3,5V vs Li^+/Li, et un maximum à 5V vs Li^+/Li. Ces pics sont représentatifs de l'oxydation de l'argyrodite Li_6PS_5Cl, à haut potentiel, en LiCl, en polysulfure P_2S_5 et soufre S^0, autour de 2,6V vs Li^+/Li, comme mentionné dans la littérature [267] [282] [283].

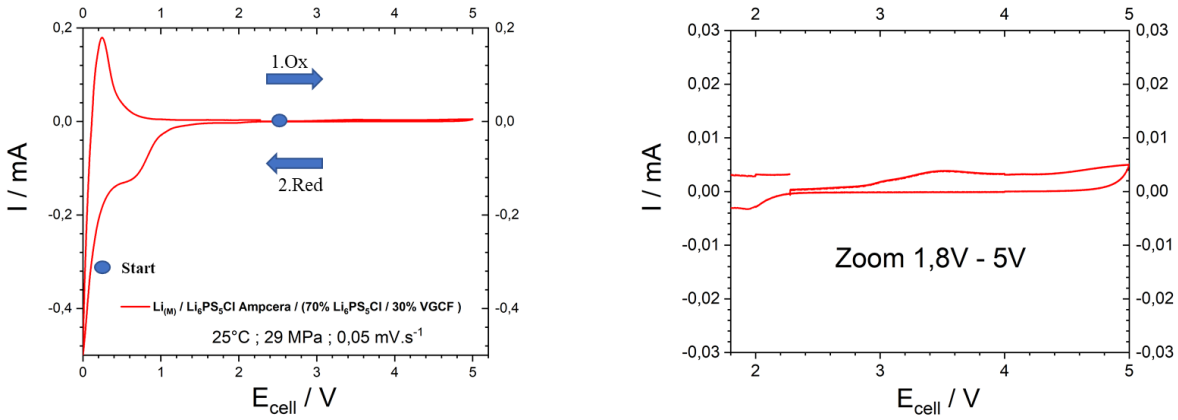


Figure II.22 : *Courbe de voltammétrie cyclique d'une cellule $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / Li_6PS_5Cl-VGCF*

Durant la phase de réduction, un premier changement de pente se produit à partir de 2,2V vs Li^+/Li avec un premier pic à 0,65 V vs Li^+/Li, et un maximum à 0V vs Li^+/Li. Ces pics sont représentatifs de la réduction de l'argyrodite Li_6PS_5Cl, à bas potentiel, en LiCl, en Li_2S et Li_3P, comme mentionné dans la littérature [267]. Nous détaillerons les mécanismes dans la partie suivante **3.2.1.ii** . On note que l'étude de stabilité électrochimique en potentiel d'un électrolyte

solide par voltammétrie cyclique, a récemment été démontrée ne pas être la meilleure technique d'analyse. En effet, l'allure des pics obtenus est affectée par un phénomène de transfert de charge et de masse, ce qui n'est pas le cas d'une étude par cyclage galvanostatique [281]. Afin d'observer des valeurs de potentiel de dégradation les plus justes possibles, nous avons continué cette étude exclusivement avec des cyclages galvanostatiques, sur le même type de cellule.

ii. Étude par cyclage électrochimique galvanostatique

Pour l'étude de cyclage galvanostatique, le procédé expérimental est le même que présenté précédemment à la **partie 3.2.1.i**, c'est-à-dire que cela consiste en une pseudo batterie de 10 mm de diamètre composé de 85 mg d'argyrodite Ampcera, préalablement pressée à 1T (63 MPa), de 15 mg de composite (70% massique d'argyrodite + 30% massique de VGCF), pressée en second temps à 3T (375 MPa), puis enfin de lithium métallique.

Le dispositif utilisé est aussi le même que celui présenté à la **Figure II.16**, et la pression appliquée durant cyclage est de 7 Nm (soit environ 30 MPa). Le cyclage galvanostatique a été réalisé de 0V à 5V vs Li^+/Li, sous une densité de courant de 50 $\mu A.cm^{-2}$ (soit quasiment équivalent à un C/Rate de C/20 pour nos batteries vs. NMC_{111}).

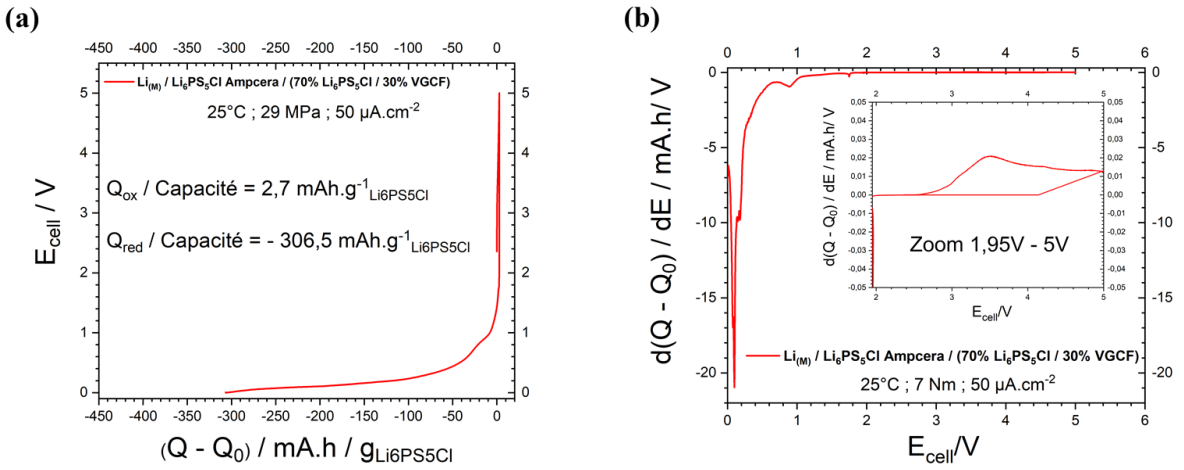


Figure II.23 : *(a) Courbe de cyclage galvanostatique d'une cellule $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / Li_6PS_5Cl-VGCF à 50 $\mu A.cm^{-2}$; (b) et sa dérivée en fonction du potentiel.*

La **Figure II.23.a** présente la courbe de cyclage galvanostatique de l'argyrodite Ampcera à température ambiante, réalisée de 0V à 5V vs Li^+/Li avec à une densité de courant de 50 $\mu A.cm^{-2}$. D'après la littérature, une oxydation de l'argyrodite Li_6PS_5Cl à haut potentiel, en LiCl, en polysulfure P_2S_5 et soufre S^0, a lieu autour de 2,5V vs Li^+/Li suivant le mécanisme réactionnel et la capacité théorique associée de Li_6PS_5Cl (Ox) suivants [267]:

Oxydation : $Li_6PS_5Cl \longrightarrow LiCl + \frac{1}{2} P_2S_5 + \frac{1}{2} S + 5Li^+ + 5e^-$ avec $Q_{théorique} = 499\ mAh.g^{-1}$

De même, d'après la littérature, une réduction de l'argyrodite Li_6PS_5Cl à bas potentiel, en LiCl, Li_2S et Li_3P, a lieu autour de 2V vs Li^+/Li suivant le mécanisme réactionnel et la capacité théorique associée de Li_6PS_5Cl (Red) suivants [267]:

Réduction : $Li_6PS_5Cl + 8Li^+ + 8e^- \longrightarrow LiCl + Li_3P + Li_2S$ avec $Q_{théorique} = 798\ mAh.g^{-1}$

D'après ce résultat, on relève tout d'abord une valeur de $Q_{oxydation}$ extrêmement faible, de 2,7 $mAh.g^{-1}_{Li6PS5Cl}$ par rapport à la valeur $Q_{théorique}$ de 499 $mAh.g^{-1}_{Li6PS5Cl}$, ce qui suggère que la quantité d'argyrodite affectée par l'oxydation est faible. De même, on relève une valeur de $Q_{reduction}$ de 306,5 $mAh.g^{-1}_{Li6PS5Cl}$ soit environ $\frac{3}{8}$ de la valeur $Q_{théorique}$ de 798 $mAh.g^{-1}_{Li6PS5Cl}$, ce qui signifie que la quantité d'argyrodite affectée par la réduction est bien plus importante que celle affectée par l'oxydation. Il semble donc plus facile de réduire l'argyrodite que de l'oxyder.

La **Figure II.23.b** représente la dérivée de la courbe galvanostatique en fonction du potentiel, dans une représentation assez similaire au résultat de la voltammétrie cyclique **Figure II.22**, ce qui permet de déterminer une valeur précise des potentiels d'oxydation et de réduction. Ainsi, d'après ce résultat, on observe tout d'abord une fenêtre de stabilité électrochimique de 1,95V à environ 2,55V vs Li^+/Li, soit légèrement différente de la fenêtre de stabilité obtenue par voltammétrie cyclique à la partie **3.2.1.i**. En effet, durant la phase d'oxydation, un premier changement de pente se produit à partir de 2,55V vs Li^+/Li avec un maximum obtenu à 3,5V vs Li^+/Li, et second pic à 4,2V vs Li^+/Li. Ces pics sont représentatifs de l'oxydation de l'argyrodite Li_6PS_5Cl, à haut potentiel, en LiCl, en polysulfure P_2S_5 et soufre S^0, autour de 2,6V vs Li^+/Li, comme mentionné dans la littérature [267] [282] [283].

Durant la phase de réduction, un premier changement de pente se produit à partir de 1,95V vs Li^+/Li avec un premier pic à 0,9 V vs Li^+/Li, et un maximum à 0,085V vs Li^+/Li. Ces pics sont représentatifs de la réduction de l'argyrodite Li_6PS_5Cl, à bas potentiel, en LiCl, en Li_2S et Li_3P, comme mentionné précédemment, et raccord avec la littérature [267].

iii. Impact de la densité de courant

Afin d'étudier l'impact de la densité de courant sur la dégradation de l'argyrodite en potentiel, nous avons réalisé le même procédé expérimental que précédemment, c'est-à-dire une pseudo batterie de 10 mm de diamètre composée de 85 mg d'argyrodite Ampcera, préalablement

pressée à 1T (63 MPa), de 15 mg de composite (70% massique d'argyrodite + 30% massique de VGCF), pressée dans un second temps à 3T (375 MPa), puis enfin de lithium métallique.

Le dispositif utilisé est le même que celui présenté à la **Figure II.16**, et la pression appliquée durant cyclage est de 7 Nm (soit environ 29 MPa). Le cyclage galvanostatique a été réalisé de 0V à 5V vs Li^+/Li, avec une densité de courant supérieure à celle appliquée à la **partie 3.2.1.ii**, soit 250 µA.cm^{-2}. La **Figure II.24.a** représente la courbe de cyclage galvanostatique de l'argyrodite Ampcera à température ambiante, réalisée de 0V à 5V vs Li^+/Li avec à une densité de courant de 250 µA.cm^{-2}.

On observe tout d'abord une valeur de $Q_{oxydation}$ encore plus faible que précédemment à 50 µA.cm^{-2}, de 1,9 mAh.g$^{-1}_{Li6PS5Cl}$ par rapport à la valeur $Q_{théorique}$ de 499 mAh.g$^{-1}_{Li6PS5Cl}$, ce qui signifie que la quantité d'argyrodite affectée par l'oxydation diminue avec l'augmentation de la densité de courant. De même, on observe une valeur de $Q_{reduction}$ de 154,2 mAh.g$^{-1}_{Li6PS5Cl}$ soit environ 5 fois inférieur à la valeur $Q_{théorique}$ de 798 mAh.g$^{-1}_{Li6PS5Cl}$, et deux fois moins importantes que celle obtenue à 50 µA.cm^{-2}, ce qui signifie que la quantité d'argyrodite affectée par la réduction diminue aussi avec l'augmentation de la densité de courant, mais reste cependant bien plus importante que celle affectée par l'oxydation.

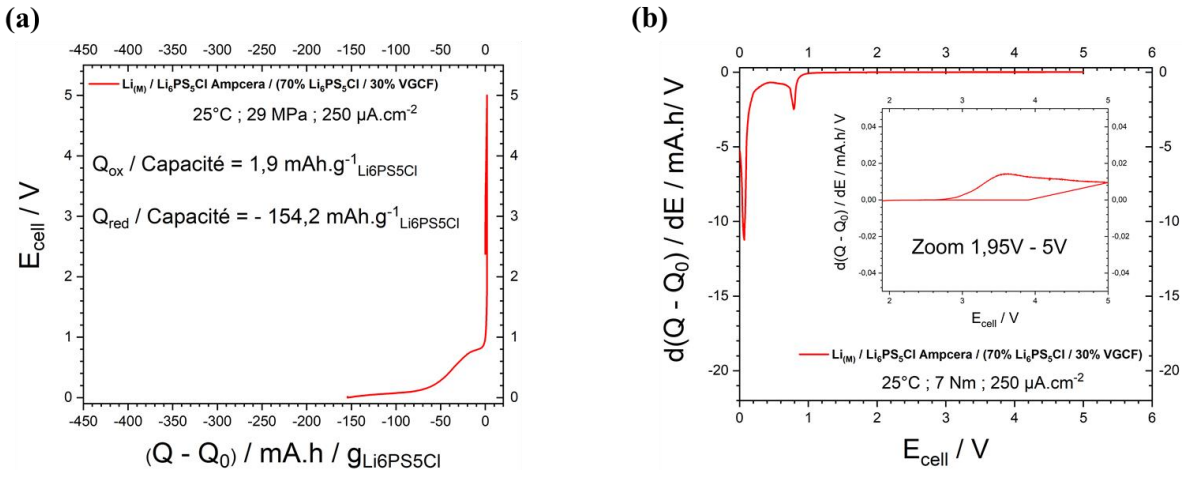


Figure II.24 : *(a) Courbe de cyclage galvanostatique d'une cellule $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / Li_6PS_5Cl-VGCF à 250 µA.cm^{-2} ; (b) et sa dérivée en fonction du potentiel.*

La **Figure II.24.b** représente la dérivée de la courbe galvanostatique en fonction du potentiel. On observe tout d'abord une fenêtre de stabilité électrochimique légèrement plus grande par rapport à celle obtenue à 50 µA.cm^{-2}, de 1,55V à 2,7V vs Li^+/Li. En effet, durant la phase d'oxydation, un premier changement de pente se produit à partir de 2,7V vs Li^+/Li avec un

maximum obtenu à 3,6V vs Li^+/Li, sans second pic. Ce pic est représentatif de l'oxydation de l'argyrodite Li_6PS_5Cl, à haut potentiel, en LiCl, en polysulfure P_2S_5 et soufre S^0, autour de 2,6V vs Li^+/Li, comme mentionné dans la littérature [267] [282] [283].

Durant la phase de réduction, un premier changement de pente se produit à partir de 1,55V vs Li^+/Li avec un premier pic à 0,7 V vs Li^+/Li, et un maximum à 0,07V vs Li^+/Li. Ces pics sont représentatifs de la réduction de l'argyrodite Li_6PS_5Cl, à bas potentiel, en LiCl, en Li_2S et Li_3P, comme mentionné et en accord avec la littérature [267]. Cette étude montre qu'à une densité de courant plus élevée, l'argyrodite semble moins se dégrader dans cette gamme de potentiel, dû au fait que la cinétique est brusquement accélérée et donc les réactions thermodynamiques incomplètes.

iv. Impact de l'additif carboné

Dans cette partie, nous allons étudier l'impact de l'additif carboné sur la dégradation de l'argyrodite en potentiel, et plus précisément, l'impact de la surface spécifique de cet additif.

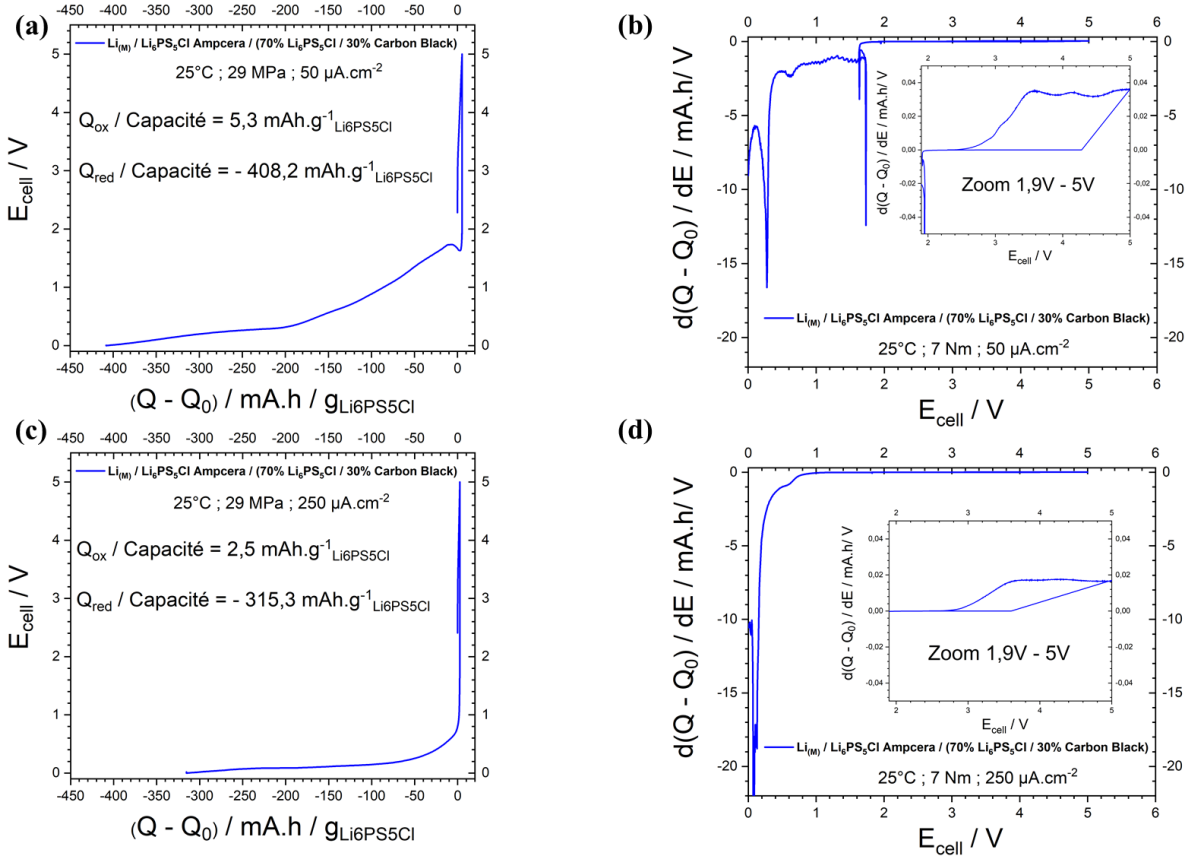


Figure II.25 : *(a) (c) Courbes de cyclage galvanostatique de cellules $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / Li_6PS_5Cl-Carbon Black à 50 µA.cm^{-2} et 250 µA.cm^{-2} respectivement ; (b) (d) leurs dérivées en fonction du potentiel.*

Afin d'étudier l'impact de l'additif carboné sur la dégradation de l'argyrodite en potentiel, nous avons réalisé le même procédé expérimental que précédemment en substituant le VGCF par du Carbon Black (acétylène). Nous avons donc monté une pseudo batterie de 10 mm de diamètre composée de 85 mg d'argyrodite Ampcera, préalablement pressée à 1T (63 MPa), de 15 mg de composite (70% massique d'argyrodite + 30% massique de Carbon Black), pressée en un second temps à 3T (375 MPa), puis enfin de lithium métallique. Le dispositif utilisé est le même que celui présenté à la **Figure II.16**, et la pression appliquée durant cyclage est de 7 Nm (soit environ 29 MPa). Le cyclage galvanostatique a été réalisé de 0V à 5V vs Li^+/Li, avec une densité de courant de 50 $\mu A.cm^{-2}$. Une seconde pseudo batterie a aussi été montée dans les mêmes conditions, mais cyclée avec une densité de courant de 250 $\mu A.cm^{-2}$.

Les **Figure II.25.a.c** représentent les courbes de cyclage galvanostatique de l'argyrodite Ampcera à température ambiante, réalisées de 0V à 5V vs Li^+/Li avec à une densité de courant de 50 $\mu A.cm^{-2}$ et 250 $\mu A.cm^{-2}$ respectivement. On observe tout d'abord des valeurs de $Q_{oxydation}$ supérieures à celle obtenues avec les pseudos batteries à base de VGCF, aussi bien à 50 $\mu A.cm^{-2}$ que 250 $\mu A.cm^{-2}$, ce qui signifie que la quantité d'argyrodite affectée par l'oxydation est plus importante avec du Carbon Black. De même, on observe exactement le même phénomène avec $Q_{reduction}$, ce qui signifie que la quantité d'argyrodite affectée par la réduction est aussi plus importante avec du Carbon Black. Les **Figure II.25.b.d** représentent la dérivée respective de ces courbes galvanostatiques en fonction du potentiel. Ainsi, d'après ce résultat, on observe tout d'abord une fenêtre de stabilité électrochimique de 2V à 2,43V vs Li^+/Li pour la cellule cyclée à 50 $\mu A.cm^{-2}$ et de 2V à 2,65V vs Li^+/Li pour la cellule cyclée à 250 $\mu A.cm^{-2}$, soit plus petite.

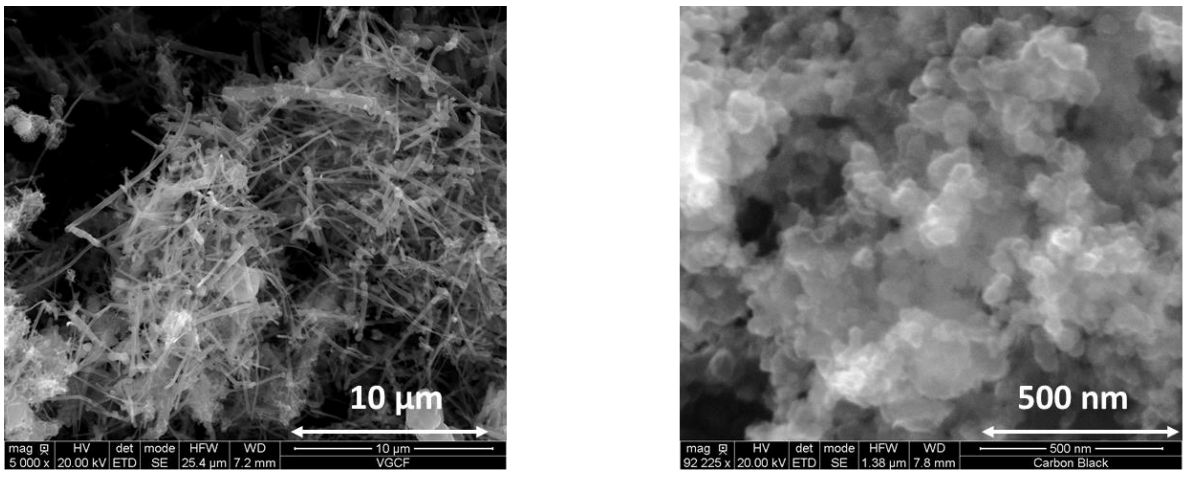


Figure II.26 : *Clichés MEB de (a) VGCF ; (b) Carbon Black*

Ce résultat s'explique par la différence de surface spécifique entre le VGCF et le Carbon Black. En effet, le VGCF possède une surface spécifique d'environ 13 $m^2.g^{-1}$ contre 75 $m^2.g^{-1}$ pour le Carbon Black. La **Figure II.26.a** montre la morphologie du VGCF (Vapor Grown Carbon Fiber) qui est un carbone se présentant sous forme de microfibres, qui s'organise sous forme de pelote de fibres d'une longueur de plusieurs micromètres et d'un diamètre de 150 nm.

Tableau II.9 : *Récapitulatif des $Q_{Ox/Red}$ obtenus en fonction du carbone utilisé et de la densité de courant appliquée.*

Additif carboné	**VGCF**	**Carbon Black**
Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	13	75
$Q_{Ox/Red}$ (50 µA.cm^{-2}) (mAh.g^{-1})	Q_{Ox} = 2,7 / Q_{Red} = 306,5	Q_{Ox} = 5,3 / Q_{Red} = 408,2
$Q_{Ox/Red}$ (250 µA.cm^{-2}) (mAh.g^{-1})	Q_{Ox} = 1,9 / Q_{Red} = 154,2	Q_{Ox} = 2,5 / Q_{Red} = 315,3

Le Carbon Black **Figure II.26.b** a une morphologie en forme de billes de diamètres de 40 nm environ. Sa surface spécifique va être plus importante, ce qui signifie plus de contact avec l'argyrodite donc plus de réactivité [284] / dégradation à l'interface avec l'électrolyte solide en potentiel (cf **Tableau II.9**). De plus, en comparant les Q_{Red} obtenus aussi bien avec VGCF que Carbon Black, ces résultats mettent bien en évidence l'aspect cinétique sur la dégradation de l'argyrodite. En effet, à densité de courant plus élevée, la dégradation est moindre.

v. Impact de la pression durant le cyclage électrochimique

Dans cette dernière sous partie, nous souhaitons déterminer si comme précédemment, la pression appliquée durant le cyclage a un impact sur la stabilité électrochimique de l'argyrodite. Afin de mener cette étude, nous avons comparé deux porte-échantillons : l'un permettant d'appliquer une pression fixe durant cyclage (cf **Figure II.27.b**), et l'ancienne version en PEHD (polyéthylène haute densité, cf **Figure II.27.a**) ne permettant pas d'appliquer une pression fixe durant cyclage dû à la déformation du polymère (donc du porte-échantillon) à partir d'une certaine pression, et avec laquelle nous avons travaillé pendant un peu plus d'un an et demi, avant la mise au point du nouveau porte-échantillon. Nous estimons une moyenne d'environ 6,7 MPa de force appliquée pour le porte-échantillon en PEHD, avant que celui-ci ne se torde (calculé via un capteur piézoélectrique). Cependant, certains porte-échantillons absorbent plus de pression que d'autres (torsion plus rapide et importante), dus à une usure d'utilisation, il

s'agit donc d'une valeur moyenne. Pour le porte-échantillon **Figure II.27.b** la valeur de 29 MPa est fixe pour tous les porte-échantillons de ce genre, cependant la pression appliquée peut monter jusqu'à environ 71,3 MPa (valeur limite).

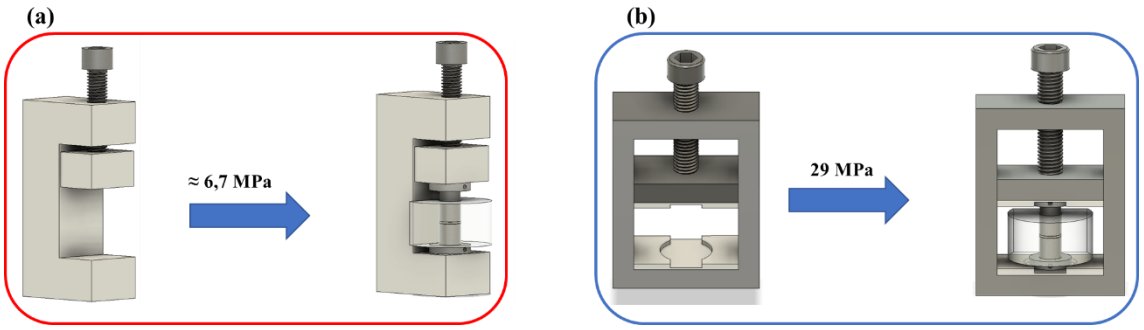


Figure II.27 : *Porte-échantillons de mise sous pression avec (a) matrice en PMMA + porte-échantillon en PEHD (@credit Mickael Bolmont) ; (b) matrice en PMMA + porte-échantillon de mise sous pression (@credit Mickael Bolmont)*

La pression à appliquer sur les porte-échantillon **Figure II.27.b** est réalisée via une clef dynamométrique digitale de la marque *Facom* (pouvant appliquer une pression de 5,5 Nm à 135 Nm). Afin d'étudier l'impact de la pression durant cyclage sur la dégradation de l'argyrodite en potentiel, nous avons réalisé le même procédé expérimental que précédemment avec une pseudo batterie utilisant du VGCF, et la seconde utilisant du Carbon Black (acétylène). Nous avons donc monté deux pseudo batteries de 10 mm de diamètre composé de 85 mg d'argyrodite Ampcera, préalablement pressée à 1T (63 MPa), de 15 mg de composite (70% massique d'argyrodite + 30% massique de carbone), pressé en second temps à 3T (375 MPa), puis enfin de lithium métallique.

Le dispositif utilisé est celui présenté à la **Figure II.27.a**, à savoir le porte-échantillon en PEHD, permettant d'appliquer une pression moyenne de 6,7 MPa avant torsion. Ainsi les résultats obtenus avec ce porte-échantillon, seront comparés à ceux obtenus avec celui permettant d'appliquer une pression de 7 Nm (≈ 29 MPa). Les cyclages galvanostatiques ont été réalisés de 0V à 5V vs Li^+/Li, avec une densité de courant de 50 µA.cm^{-2}.

Les **Figure II.28.a.b** représentent les courbes de cyclage galvanostatique de l'argyrodite Ampcera à température ambiante, réalisée de 0V à 5V vs Li^+/Li avec pour carbone du VGCF, une densité de courant de 50 µA.cm^{-2}, et une pression durant cyclage de 6,7 MPa et 29 MPa respectivement. De même, les **Figure II.28.c.d** représentent les courbes de cyclage galvanostatique de l'argyrodite Ampcera à température ambiante, réalisée de 0V à 5V vs Li^+/Li

avec pour carbone du Carbon Black, une densité de courant de 50 µA.cm^{-2}, et une pression durant cyclage de 6,7 MPa et 29 MPa respectivement.

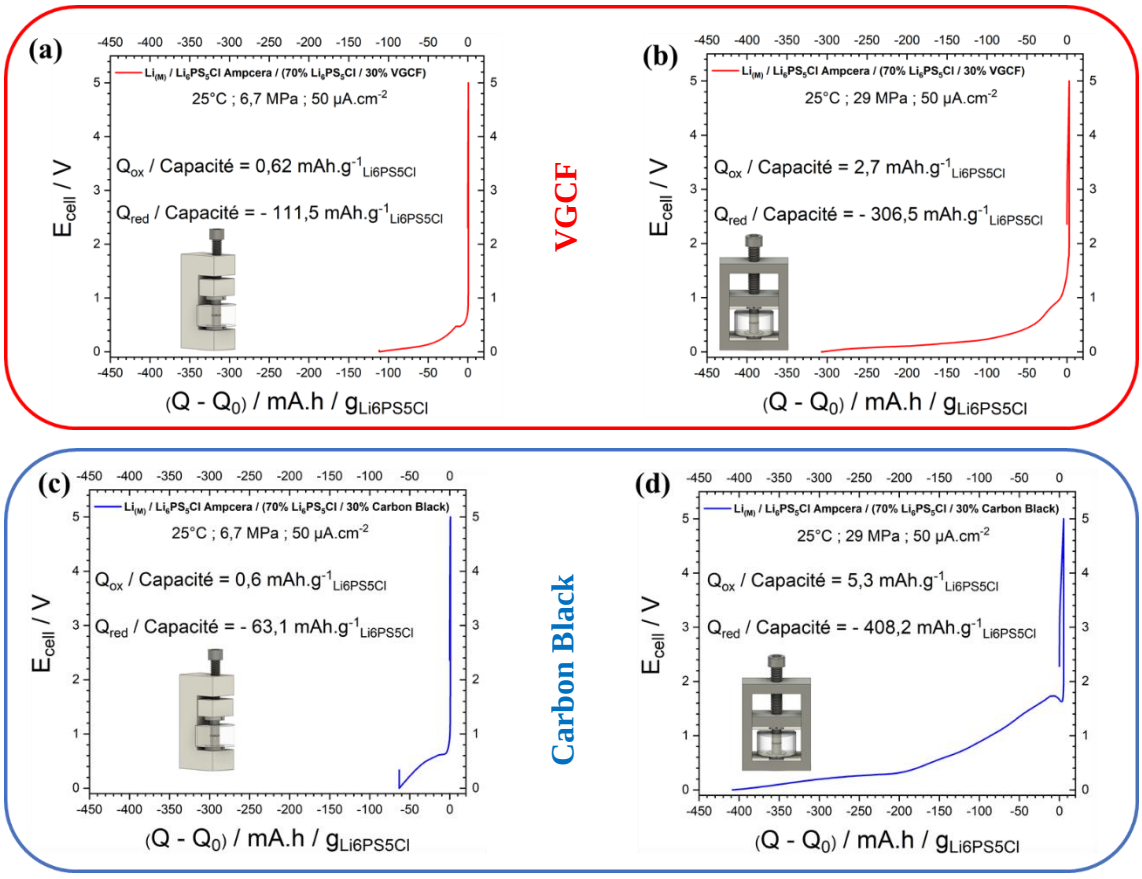


Figure II.28 : *(a-b) Courbes de cyclage galvanostatique de cellules $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / Li_6PS_5Cl-VGCF (50 µA.cm^{-2}) à 6,7 MPa et 29 MPa respectivement ; (c-d) Courbes de cyclage galvanostatique de cellules $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / Li_6PS_5Cl-Carbon Black (50 µA.cm^{-2}) à 6,7 MPa et 29 MPa respectivement.*

D'après ce résultat, on observe des valeurs de $Q_{oxydation}$ nettement inférieures pour les pseudos batteries cyclées à 6,7 MPa, aussi bien pour celle à base de VGCF que celle à base de Carbon Black, ce qui signifie que la quantité d'argyrodite affectée par l'oxydation est moins importante à faible pression durant cyclage. De même, on observe exactement le même phénomène avec $Q_{reduction}$, ce qui signifie que la quantité d'argyrodite affectée par la réduction est aussi moins importante à faible pression durant cyclage.

Enfin, la dégradation de l'argyrodite en réduction est moins importante avec le Carbon Black à 6,7 MPa. Le Carbon Black étant de taille nanométrique (bille de 40 nm), nous pouvons supposer un manque de contact plus important dans le composite avec ce carbone, à faible pression durant

cyclage, contrairement au VGCF, plus massif (150 nm de diamètre, plusieurs micromètres de longueur).

Ces résultats sont résumés dans le **Tableau II.10**, et démontrent l'importance de la pression durant cyclage, mais aussi les problèmes que cela peut engendrer.

Tableau II.10 : *Récapitulatif des $Q_{Ox/Red}$ obtenus en fonction de la pression durant cyclage appliquée, et du carbone utilisé dans le composite.*

Additif carboné	**VGCF**	**Carbon Black**
$Q_{Ox/Red}$ (mAh.g^{-1}) / 6,7 MPa	Q_{Ox} = 0,6 / Q_{Red} = 111,5	Q_{Ox} = 0,6 / Q_{Red} = 63,1
$Q_{Ox/Red}$ (mAh.g^{-1}) / 29 MPa	Q_{Ox} = 2,7 / Q_{Red} = 306,5	Q_{Ox} = 5,3 / Q_{Red} = 408,2

Une pression plus importante durant cyclage, signifie des contacts plus importants entre tous les composants de la batterie. Cela permet donc des échanges électrochimiques plus importants, mais aussi des dégradations plus accentuées aux interfaces, d'où la nécessité de protéger celles-ci, notamment l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl.

3.2.2. Conclusion

Dans cette **partie 3.2**, nous avons pu voir tout d'abord que la technique d'analyse de stabilité électrochimique la plus adéquate est le cyclage galvanostatique. Grâce à cette technique, nous avons pu déterminer une fenêtre de stabilité de l'argyrodite Ampcera Li_6PS_5Cl comprise entre 1,95V et 2,55V vs Li^+/Li. La courbe dérivée du cyclage galvanostatique en fonction du potentiel indique un changement de pente à haut potentiel après 2,55V vs Li^+/Li témoignant de l'oxydation de l'argyrodite en LiCl, polysulfure P_2S_5 et soufre S^0. De même, un changement de pente est observé à bas potentiel en dessous de 1,95V, témoignant de la réduction de l'argyrodite en LiCl, Li_2S et Li_3P. L'impact de la réduction est bien plus important que l'oxydation. Nous avons pu constater qu'à une densité de courant plus élevée (avec un même conducteur électronique), la dégradation électrochimique de l'argyrodite semble moins importante, aussi bien en oxydation que réduction du fait de limitations cinétiques. Cependant, l'additif carboné et plus précisément la surface spécifique de cet additif a un impact non négligeable sur la dégradation de l'argyrodite. En effet, plus la surface spécifique de ce carbone est grande, plus la dégradation de l'argyrodite sera importante. Là encore, la pression à un

impact capital sur la dégradation de l'argyrodite. En effet, celle-ci permet d'améliorer les contacts au sein du composite, ce qui signifie aussi plus de surface de contact entre le carbone et l'argyrodite, donc une dégradation plus importante.

Ce dernier point souligne l'importance d'interfaces protectrices afin d'éviter ces réactions de décomposition. En effet, de bons contacts entre les différents composants de la batterie sont essentiels afin de tirer les meilleures performances électrochimiques de la batterie. Il est donc primordial de pouvoir appliquer une pression optimale afin d'augmenter les contacts, sans que cela n'accélère la dégradation de l'électrolyte solide. De plus, en se référant aux fenêtres de potentiels mesurées pour l'argyrodite (1,95V – 2,55V), une interface protectrice sera obligatoire si nous souhaitons cycler versus lithium métal.

3.3. Stabilité de l'interface lithium / Li_6PS_5Cl

Depuis la découverte des argyrodites à base de lithium en 2008, l'utilisation de ces argyrodites en tant qu'électrolytes pour les batteries tout-solide suscite un intérêt considérable et beaucoup de progrès ont été réalisés depuis 2008 sur ce type de système.

Cependant, l'utilisation de l'argyrodite en tant qu'électrolyte solide est un réel défi. En effet, sur la base de bon nombre d'études théoriques et expérimentales, il est largement prouvé que la gestion des interfaces entre l'argyrodite et le lithium métallique, mais aussi des interfaces au sein de la cathode, est une véritable problématique [283][266][268][285][286][287]. L'instabilité chimique / électrochimique, les réactions secondaires et le changement de volume de certains matériaux actifs engendrant des cracks et microfissures au sein de l'électrolyte, sont autant d'obstacles qui compromettent l'application des batteries tout-solide aux véhicules électriques.

L'argyrodite n'échappe pas aux contraintes interfaciales, car mise en contact avec du lithium métallique, ainsi qu'avec certains matériaux actifs tels que LCO, NMC, LNMO…celle-ci réagit pour se réduire ou s'oxyder, respectivement. De plus, des contraintes de stabilité mécanique à l'interface lithium / Li_6PS_5Cl entraînant la formation de dendrites, sont aussi à prendre en compte dans cette équation complexe qu'est la gestion des interfaces.

Dans cette partie, nous nous concentrerons exclusivement sur l'interface lithium métal / Li_6PS_5Cl.

3.3.1. Stabilité mécanique de l'interface lithium / Li_6PS_5Cl

Avant d'aborder les problèmes de stabilités chimiques, commençons par discuter du phénomène de croissance dendritique à cette interface. En effet, la stabilité mécanique entre l'argyrodite et l'électrode de lithium métallique n'est pas idéale, car contrairement aux systèmes lithium-ion, il existe dans le tout-solide des zones dites de « vides » à l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl, responsables durant les processus de plating/stripping de formation et croissance dendritique causant un véritable problème de sécurité.

Ce problème de croissance dendritique s'explique par deux phénomènes : la densité de courant et la pression.

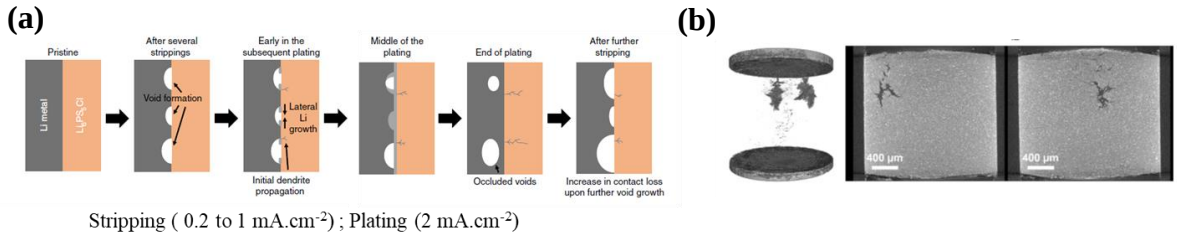


Figure II.29 : *(a) Processus de formation de dendrites à l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl* [288] *; (b) Tomographie montrant la propagation de dendrites à travers l'argyrodite Li_6PS_5Cl* [289].

Dans une étude de *P. G. Bruce et al*. [288], il a été proposé que la densité de courant critique est cruciale durant les processus de plating / stripping. En effet, comme illustré à la **Figure II.29.a**, lorsque le lithium est retiré de l'interface durant le stripping, à une densité de courant trop importante (comprise entre 0,2 et 1 $mA.cm^{-2}$ suivant la pression appliquée à savoir 3 ou 7 MPa respectivement), il ne peut être reconstitué. Ainsi, des zones de vides sont générées à cette interface entre le lithium et l'argyrodite, et ce phénomène s'accentue lors des cycles suivants. Ces zones vides à l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl localisent une densité de courant plus élevée qu'ailleurs, ce qui conduit finalement à la formation de dendrites de lithium, au travers de l'argyrodite [288] [289] [290] (cf **Figure II.29.b**).

L'étape limitante est donc le stripping, l'étape de plating ayant une densité de courant critique supérieure de 2 $mA.cm^{-2}$, que l'on soit à 3 ou 7 MPa.

Dans une autre étude de *Doux et al*. [289], l'impact de la pression sur la stabilité mécanique de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl, et le phénomène de formation dendritique ont été étudiés. Il a été démontré qu'une pression durant cyclage trop importante, augmente le risque de formation de dendrites.

La **Figure II.30**, démontre l'impact de la pression en cellule symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$. Pour une faible pression (de l'ordre de 5 MPa), à faible densité de courant, aucune formation dendritique n'est observée. À haute densité de courant, il est possible d'observer un début de croissance de dendrites, dû à la densité de courant critique de stripping expliquée précédemment avec l'étude de *P. G. Bruce*. En revanche, à une pression plus importante (25 MPa), la croissance de dendrites est observable à faible densité de courant, dû au fluage du lithium à travers l'argyrodite. À densité de courant plus élevée, un court-circuit se produit dû à la jonction des deux électrodes de lithium au travers des dendrites. *Doux et al.*[289] en ont déduit une pression optimale de 5 MPa durant cyclage.

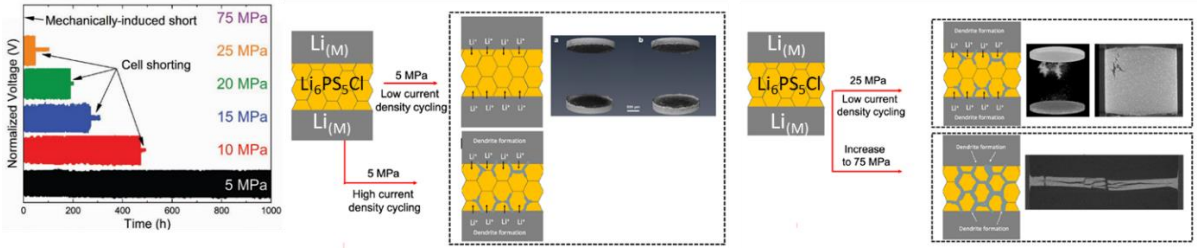


Figure II.30 : *Impact de la pression sur le phénomène de croissance dendritique en cellule symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$* [289].

Cependant un point très important est à préciser concernant ces études. L'épaisseur, la compacité, le diamètre, et la méthode de mise en forme de la pastille, ainsi que l'épaisseur et la qualité du lithium métallique sont tant de paramètres à prendre en compte, et qui peuvent fortement impacter les résultats obtenus.

Dans le cas de l'étude de *P. G. Bruce*, la pastille d'argyrodite a été pressée à froid à 500 MPa, puis frittée à 300°C pendant 15 minutes. La pastille récupérée est ensuite polie. Cependant, aucune information n'est donnée quant à la masse d'argyrodite, l'épaisseur, la compacité et le diamètre de cette pastille. Le lithium utilisé dans cette étude a une épaisseur de 40 µm. Dans le cadre de l'étude de *Doux*, 200 mg d'argyrodite sont pressés à 370 MPa, en diamètre 13 mm, avec une épaisseur de pastille d'environ 1 mm. Le lithium utilisé dans cette étude a une épaisseur de 500 µm.

i. Impact de la pression sur l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl

Afin d'étudier l'impact de la pression sur la stabilité de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl, des cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ ont été montées. Pour cela, 100 mg d'argyrodite Ampcera ont été pressés à 2T (250 MPa) dans des matrices en PMMA (cf **Figure II.16**) de diamètre 10

mm. Des pastilles d'épaisseurs environ égales à 780 µm, et de compacités d'environ 87% sont obtenues. Puis deux disques de lithium métallique (de la marque GoodFellow) d'épaisseur 150 µm, préalablement grattés en surface afin de retirer une éventuelle couche d'oxyde de lithium, puis laminés, sont ajoutés de part et d'autre de la matrice. Le lithium métallique est préalablement collé (légèrement pressé manuellement) sur deux rondelles de cuivre, afin d'éviter que celui-ci ne colle sur les pistons, et de manière à pouvoir récupérer les pastilles après cyclages. Dans le but d'étudier différentes gammes de pression, les deux types de portes-échantillons représentés en **Figure II.27** ont été utilisés. Une fois le dispositif monté, celui-ci est placé en pot « Le Parfait » (cf **Figure II.16**) afin de mener l'étude sous atmosphère inerte (argon).

La technique électrochimique choisie est la polarisation galvanostatique. Cette technique consiste à appliquer une densité de courant (en $\mu A.cm^{-2}$) en balayage positif et négatif, avec un certain temps de maintien de cette densité de courant (ici 10 minutes à chaque plateau). Le but étant de vérifier à partir de quelles densités de courant (en fonction du temps) la cellule commence à être instable (augmentation du potentiel à densité de courant fixe, court-circuit…). La **Figure II.31** présente les courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à différentes pressions durant cyclage. Pour cela, 4 densités de courant ont été testées : 50 $\mu A.cm^{-2}$, 150 $\mu A.cm^{-2}$, 250 $\mu A.cm^{-2}$, 350 $\mu A.cm^{-2}$. Nous avons réalisé 50 cycles par densités de courant, avec un maintien de 10 minutes par palier.

Plus la pression durant le cyclage augmente, plus la variation de potentiel diminue. En effet, les deux cellules symétriques à 7 MPa (**Figure II.31.a**) et à 12,5 MPa (**Figure II.31.b**) sont celles affichant la plus grande variation de potentiel durant cyclage. Cette variation de potentiel s'accentue avec l'augmentation de la densité de courant, jusqu'à atteindre la valeur limite de 350 $\mu A.cm^{-2}$ ou un court-circuit est observé pour ces deux cellules. Nous pouvons supposer qu'une pression trop faible durant cyclage, entraîne une perte de contact entre l'argyrodite et le lithium métallique, générant ainsi des zones de vides à cette interface durant le stripping, et donc des points de haut courant (= point d'ancrage de formation dendritique durant le plating [290] [288]).

À l'inverse, nous pouvons constater avec la cellule symétrique à 35 MPa (cf **Figure II.31.f**) qu'une pression trop importante durant cyclage entraîne un court-circuit à faible densité de courant, ici dès 150 $\mu A.cm^{-2}$. Dans ce cas de figure, un fluage du lithium au travers de l'argyrodite comme l'ont démontré *Doux et al*.[289] est fortement probable, rappelons que la

compacité de la pastille est d'environ 87%, il existe donc une faible porosité . Ces résultats prouvent qu'une pression optimale doit être trouvée.

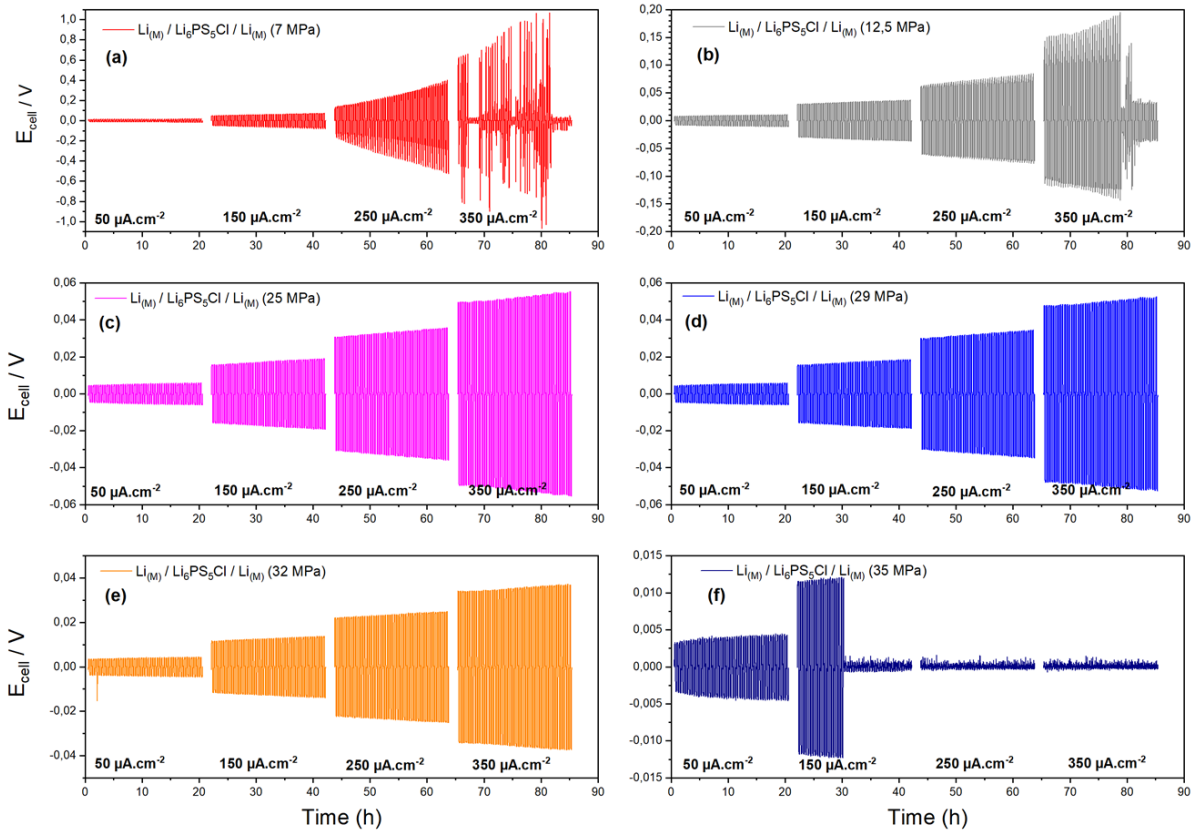


Figure II.31 : *Courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à pression constante durant cyclage de (a) 7 MPa ; (b) 12,5 MPa ; (c) 25 MPa ; (d) 29 MPa ; (e) 32 MPa ; (f) 35 MPa.*

Un autre phénomène intéressant concerne l'évolution de la résistance aux interfaces. En effet, nous pouvons constater en observant les différentes échelles de potentiel (E_{cell}/V), que plus la pression augmente, plus cette échelle diminue, ce qui signifie une résistance aux interfaces plus faible, dû à des contacts $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl améliorés.

Ce phénomène est d'autant plus visible, en observant l'évolution des impédances mesurées à t = 0h puis entre chaque changement de densités de courant. En effet, la **Figure II.32** démontre que plus la pression appliquée durant cyclage est importante, plus la variation d'impédance entre chaque changement de densité de courant est moindre. De plus, plus cette pression s'accroît, plus les résistances restent quasiment identiques d'une cellule à l'autre. Effectivement, les impédances des cellules à 29 MPa, 32 MPa et 35 MPa sont relativement proches.

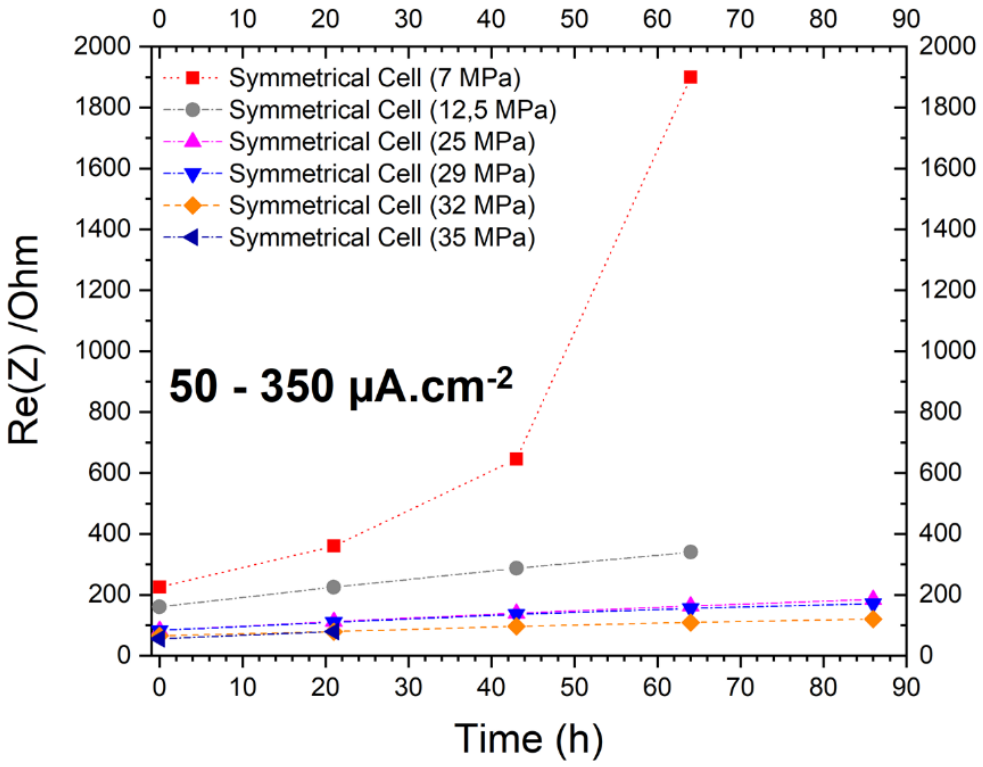


Figure II.32 : *Variation d'impédance des cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ réalisée entre chaque changement de densité de courant (50 – 350 µA.cm^{-2}).*

Afin de déterminer les densités de courant critiques pour les cellules à 25 MPa (cf **Figure II.31.c**), 29 MPa (cf **Figure II.31.d**) et 32 MPa (cf **Figure II.31.e**), de nouvelles cellules symétriques ont été réalisées et cyclées entre 350 µA.cm^{-2} et 650 µA.cm^{-2}. La **Figure II.33** représente les courbes de polarisation galvanostatique des nouvelles cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à 25 MPa (cf **Figure II.33.a**), 29 MPa (cf **Figure II.33.b**) et 32 MPa (cf **Figure II.33.c**). Comme précédemment, 4 densités de courant ont été testées : 350 µA.cm^{-2}, 450 µA.cm^{-2}, 550 µA.cm^{-2} et 650 µA.cm^{-2}. Nous avons réalisé 50 cycles par densités de courant, avec un maintien de 10 minutes par palier.

Premièrement, nous pouvons constater que la cellule la plus stable est celle ayant une pression durant cyclage égal à 29 MPa (cf **Figure II.33.b**). Cependant une instabilité est observée en fin de cycle à 650 µA.cm^{-2}. La cellule à 25 MPa (cf **Figure II.33.a**) entre en court-circuit à 450 µA.cm^{-2}, tandis que celle à 32 MPa (cf **Figure II.33.c**) entre en court-circuit à une densité de courant inférieur, à savoir 350 µA.cm^{-2}. Deuxièmement, nous pouvons aisément constater que le phénomène de variation de potentiel est d'autant plus important entre 350 µA.cm^{-2} et 650 µA.cm^{-2}, c'est-à-dire à densité de courant plus élevée, comparer aux mesures effectuées de 50 à 350 µA.cm^{-2}.

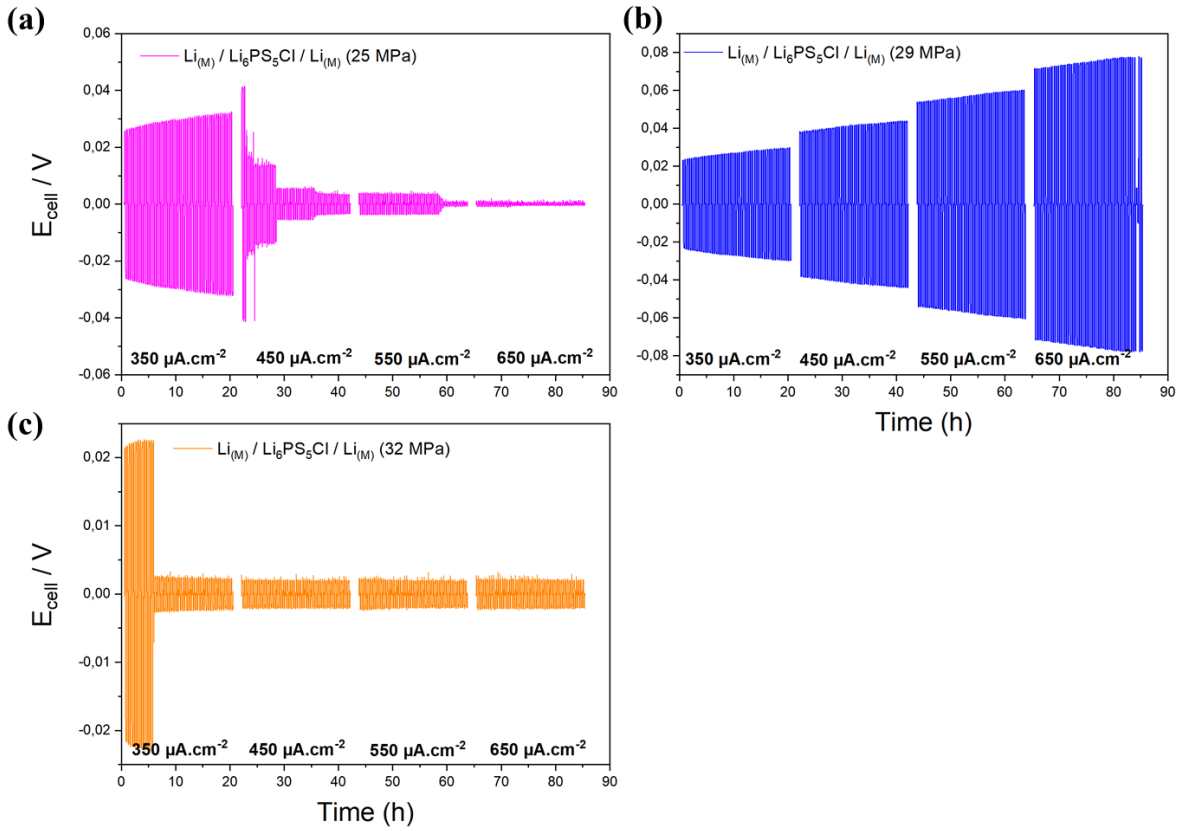


Figure II.33 : *Courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à pression constante durant cyclage de (a) 25 MPa ; (b) 29 MPa ; (c) 32 MPa.*

La variation d'impédance de 350 à 650 µA.cm^{-2} (cf **Figure II.34**) est quasiment identique à celles présentées avant (cf **Figure II.32**). À titre de comparaison, la cellule cyclée de 50 à 350 µA.cm^{-2} à 29 MPa présente une variation de résistance allant de 83 ohms à 171 ohms, tandis que celle cyclée de 350 à 650 µA.cm^{-2} à 29 MPa présente une variation de résistance allant de 74 ohms à 155 ohms. Ainsi, ces résultats nous ont permis de sélectionner une pression appliquée durant cyclage de 29 MPa pour la suite de notre étude. Ce résultat diffère de ceux présentés par *Doux et al.*[289] ainsi que par *P. G. Bruce et al*. [288]. Comme précisé avant, la morphologie des grains d'argyrodite, l'épaisseur / la compacité / le diamètre, et la méthode de mise en forme de la pastille, ainsi que l'épaisseur et la qualité du lithium métallique utilisé sont tant de paramètres qui peuvent fortement impacter les résultats obtenus. Dans notre étude, l'argyrodite commerciale Ampcera, le diamètre de la pastille, la mise en forme de la pastille ainsi que le lithium utilisé (épaisseur) diffèrent de ces études, et peut donc expliquer la différence de stabilité obtenue.

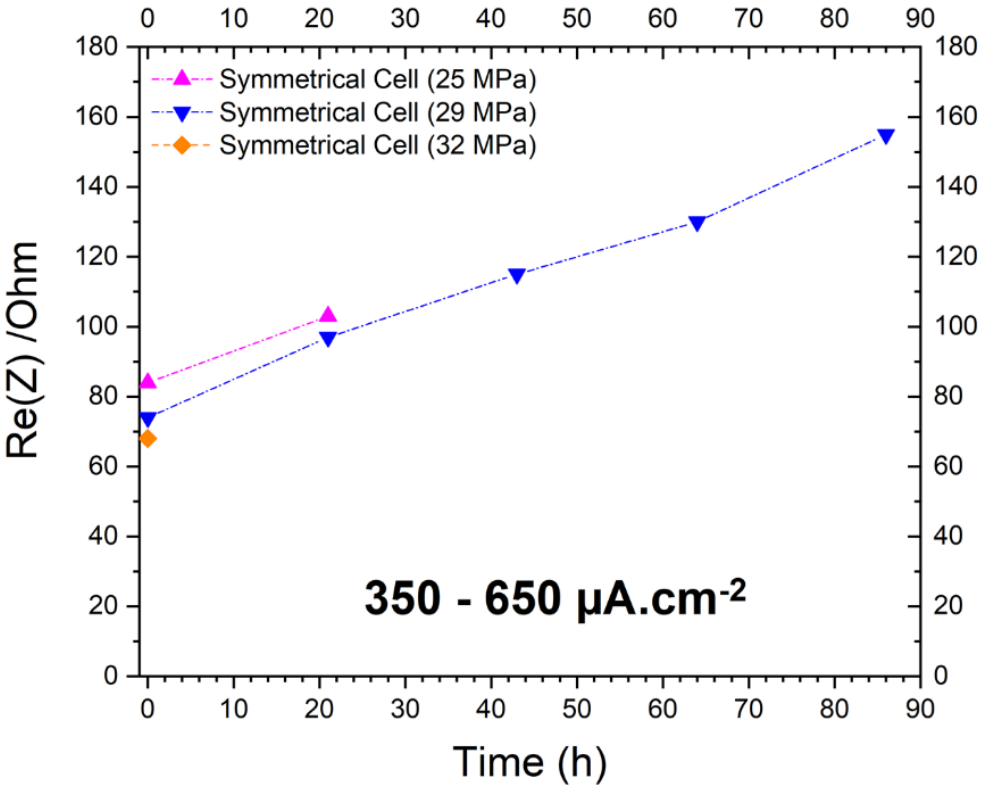


Figure II.34 : *Variation d'impédance des cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ réalisée entre chaque changement de densité de courant (350 – 650 µA.cm^{-2}).*

ii. Impact de la densité de courant à pression fixe

Comme précédemment, afin d'étudier l'impact de la densité de courant sur la stabilité mécanique des cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$, 100 mg d'argyrodite Ampcera ont été pressés à 2T (250 MPa) dans des matrices en PMMA (cf **Figure II.16**) de diamètre 10 mm. Des pastilles d'épaisseurs environ égales à 780 µm, et de compacités d'environ 87% sont obtenues. Deux disques de lithium métallique (de la marque GoodFellow) d'épaisseur 150 µm, préalablement grattés en surface afin de retirer une éventuelle couche d'oxyde de lithium en surface, puis laminés, sont ajoutés de part et d'autre de la matrice. Le lithium métallique est préalablement collé (légèrement pressé manuellement) sur deux rondelles de cuivre, afin d'éviter que celui-ci ne colle sur les pistons, et de manière à pouvoir récupérer les pastilles après cyclages. Une pression de 29 MPa est appliquée sur ces trois cellules durant cyclage, et la technique d'analyse choisie reste la polarisation galvanostatique, avec 3 densités de courant fixe testées : 50 µA.cm^{-2} ; 150 µA.cm^{-2} et 250 µA.cm^{-2}. La **Figure II.35** représente les courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ (29 MPa) à différentes densités de courant durant cyclage. Plus la densité de courant augmente, plus la variation de potentiel est importante.

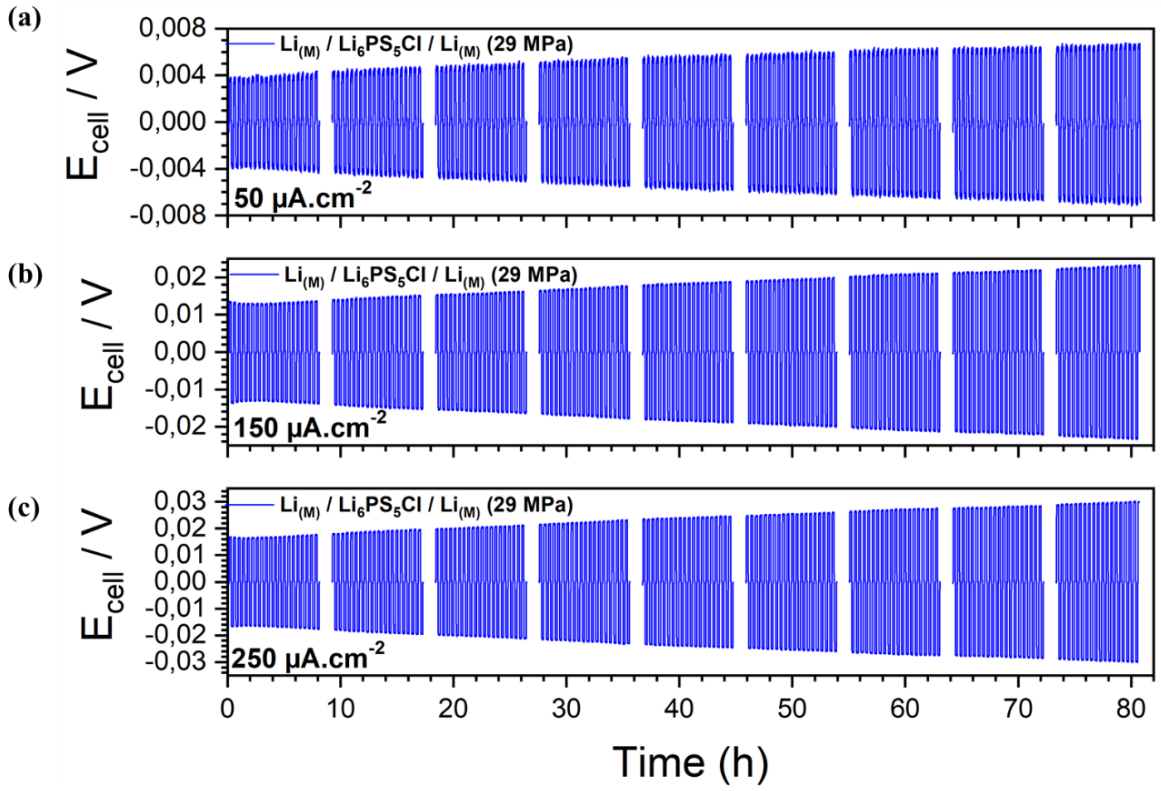


Figure II.35 : *Courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à 29 MPa, à densité de courant égale (a) 50 µA.cm^{-2}; (b) 150 µA.cm^{-2}; (c) 250 µA.cm^{-2}*

En effet, la cellule symétrique à 50 µA.cm^{-2} (**Figure II.35.a**) est celle affichant la plus petite variation de potentiel durant cyclage après plus de 80h (de 3,6.10^{-3} V à 6,5.10^{-3} V, soit ΔV = 2,9.10^{-3}). La cellule symétrique à 150 µA.cm^{-2} (**Figure II.35.b**) affiche une variation de potentiel plus importante que celle à 50 µA.cm^{-2} (de 12,8.10^{-3} V à 23.10^{-3} V, soit ΔV = 10,2.10^{-3}). Enfin, la cellule symétrique à 250 µA.cm^{-2} (**Figure II.35.c**) affiche la variation de potentiel la plus importante après plus de 80h de cyclage (de 16,3.10^{-3} V à 30.10^{-3} V, soit ΔV = 13,7.10^{-3}).

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus à la **Figure II.33.b** où nous avions pu constater une variation de potentiel plus importante, à densité de courant plus élevée. Cette variation de potentiel plus importante à densité de courant élevée s'explique par l'étude de *P. G. Bruce* et al. [288], illustré à la **Figure II.29.a** et décrit à la **partie 3.3.1**. Cependant, ce phénomène va être exacerbé avec l'augmentation de la densité de courant. En effet, comme illustré à la **Figure II.36**, plus la densité de courant va augmenter, plus les défauts à l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl seront de plus en plus importants (décapage inhomogène du lithium plus accentué durant le stripping = zones de vide plus conséquentes à l'interface), résultant en une augmentation de la

résistance interfaciale due à la perte de contact $Li_{(M)}$ /Li_6PS_5Cl [291] [106] [292], donc une variation de potentiel plus grande (la résistance et la polarisation étant liées par la loi d'ohm : $U = R \times I$).

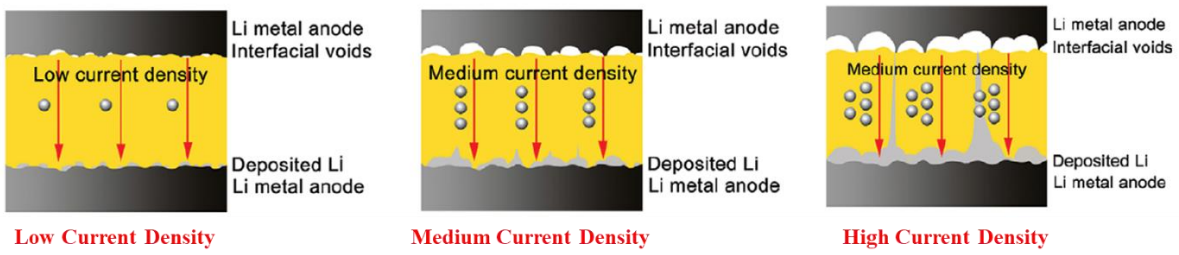


Figure II.36 *: Schéma illustrant l'impact de la densité de courant critique sur l'interface* $Li_{(M)}$ */ Électrolyte solide* [291].

Un autre paramètre non quantifiable dans notre étude, est la formation de cracks au sein de l'électrolyte solide dû à la variation volumique du lithium durant cyclage dû au dépôt non homogène de ce lithium durant le plating [291]. En effet, ce dépôt non homogène peut engendrer un stress mécanique sur l'électrolyte solide, conduisant ainsi à la formation de cracks/microfissures [293] [195]. Ces fissures au sein de l'électrolyte solide peuvent durant cyclage avoir un dépôt de lithium, conduisant à davantage de stress mécanique [106] [292] [294]. Ce phénomène a récemment été mis à jour dans un autre papier de l'équipe de *P. G. Bruce et al*. [295], expliquant que ce stress mécanique entraîne la formation de cracks / microfissures aux bords des électrodes de lithium où les champs locaux sont élevés. Ces fissures traversent tout l'électrolyte avant que le lithium ne s'y propage et n'arrive à l'autre électrode (donc avant qu'un court-circuit ne se produise). Cela entraîne une augmentation de la résistance, donc une augmentation du potentiel comme nous pouvons l'observer dans notre étude.

Afin de quantifier précisément cela, il nous aurait fallu réaliser des expériences operando de tomographie sur cellules symétriques, mais nous n'avons pas eu accès à ce genre de technique. En effet, l'argyrodite étant très friable, le simple fait de sortir une pastille d'une matrice en PMMA par pression uniaxiale entraîne une déformation mécanique. Afin d'analyser le bulk, il nous faut réaliser une découpe au scalpel, ce qui entraine encore plus de déformation mécanique. Toutes ces étapes rendent une analyse post-mortem par MEB impossible, car difficilement interprétables (il serait impossible de déduire si l'observation de cracks / fissures par MEB est due au stress mécanique engendré durant cyclage, ou à la force appliquée pour récupérer la pastille de la matrice en PMMA et/ou de la découpe par scalpel). L'idéal aurait été

une découpe par microtome ou une découpe à l'aide d'un cross-section polisher, c'est-à-dire une découpe via un faisceau d'ions argon à froid (azote liquide) afin d'obtenir une tranche parfaitement plane, et ainsi de pouvoir observer le bulk des pastilles.

En effet, l'IPREM dispose d'un cross section polisher, cependant cela implique de trouver les bonnes conditions de découpe, et la découpe même prend du temps (environ 7h00 pour 700 µm d'épaisseur, soit seulement une pastille par jour). De plus, bien qu'il soit possible de découper une pastille via un cross section polisher, l'étape de sortie de la pastille du dispositif (matrice en PMMA ou pastilleuse trois corps) aurait été obligatoire, ce qui peut encore laisser des doutes quant à une interprétation des cracks / fissures, sachant qu'une pression doit être appliquée afin de récupérer la pastille, et que l'argyrodite est très friable. Enfin, n'étant pas à temps plein à l'IPREM (sans compter l'épidémie de covid 2020 qui a rendu tout déplacement impossible durant presque un an), cela n'était pas envisageable.

iii. Conclusion

Durant cette partie nous avons pu voir la complexité de la stabilité mécanique de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl. En effet, la densité de courant critique dû à l'étape de stripping est un facteur fortement limitant, pour l'application de batterie tout-solide au lithium utilisant de l'argyrodite Li_6PS_5Cl. Cependant certains paramètres comme la pression appliquée peuvent aider à limiter les effets néfastes de cette densité de courant critique.

L'impact de la pression appliquée durant cyclage est directement lié à des paramètres tels que l'épaisseur et le diamètre de la pastille, la compacité de l'argyrodite, ou encore la qualité et l'épaisseur du lithium utilisé. Ces différents paramètres expliquent les différences d'optimisation observées d'une étude à une autre. En fonction de tous ces paramètres, une pression optimale durant cyclage doit être trouvée afin de maximiser les contacts à l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl tout en évitant un fluage du lithium métallique au travers de l'argyrodite. Pour notre étude nous avons pu déterminer une pression optimale égale à 29 MPa pour un diamètre 10 mm et une compacité d'environ 87% (≈ 780 µm d'épaisseur).

Nous avons pu constater l'impact de la densité de courant appliquée sur une pastille cyclée en conditions optimales. Tout d'abord, il est possible de monter jusqu'à une densité de courant égale à 650 $\mu A.cm^{-2}$. Cependant, il est important de préciser que la reproductibilité de ces expériences n'est pas de 100%. En fonction de la qualité de la surface de la pastille d'argyrodite pressée, de l'épaisseur de la pastille (liée à la précision de pesée d'argyrodite), de la qualité de surface du lithium métal gratté et laminé, ou encore de la pression appliquée durant cyclage à

l'aide d'une clef dynamométrique digitale *Facom* (donc imprécision de l'utilisateur possible), la valeur de densité de courant critique peut varier de 500 – 650 µA.cm^{-2}.

Ensuite, nous avons pu constater que plus la densité de courant est élevée, plus la variation de potentiel est importante, dû à un décapage inhomogène du lithium plus accentué à forte densité de courant durant le stripping, donc à des zones de vide plus conséquentes à l'interface, résultant en une augmentation de la résistance interfaciale due à une perte de contact $Li_{(M)}$/Li_6PS_5Cl plus importante et plus rapide.

Enfin, un dernier aspect non abordé durant cette partie est le module de Young. Rappelons que le module de Young est la constante qui relie la contrainte de compression, avec le début de déformation d'un matériau. Le module de Young des argyrodites est compris entre 22-30 E/GPa [273]. À titre de comparaison, certains oxydes, réputés plus résistants comme le LLZO ou le Li_3PO_4 ont un module de Young de 150 et 103 E/GPa respectivement [195]. Bien que ces composés soient plus résistants, le problème de formation dendritique est aussi valable pour ces éléments, ainsi que la formation de cracks et microfissures durant cyclage. L'argyrodite, bien que plus malléable à température ambiante (pressage à froid), a un module de Young bien plus petit, donc une résistance mécanique moindre, ce qui laisse imaginer l'impact de la problématique liée au stress mécanique et à la formation dendritique durant cyclage.

3.3.2. Stabilité chimique de l'interface lithium / Li_6PS_5Cl

Au-delà des problèmes de stabilité mécanique à l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl, la stabilité chimique est une autre problématique.

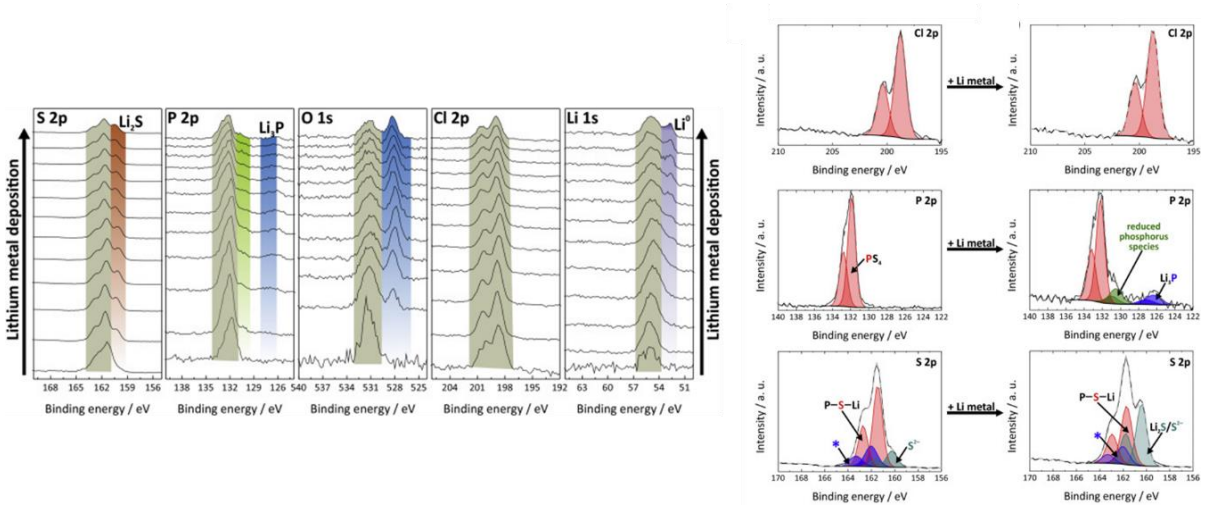


Figure II.37 : *Spectres d'analyse XPS de l'interface Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$* [296]

En effet, l'argyrodite se réduit en contact avec le lithium métallique pour former une interphase résistive composée de Li_2S, LiCl et Li_3P. Différents outils d'analyses tels que l'XPS, la spectroscopie d'impédance, la polarisation galvanostatique, ou encore le Raman, le démontrent. En 2018, *Wenzel* et *Janek* ont en effet réalisé une étude *in-situ* par X-ray photoémission (XPS), sur l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5X (X= Cl, Br, I) [296]. La **Figure II.37** montre les spectres XPS représentatifs de la réaction de décomposition de l'argyrodite Li_6PS_5Cl vis-à-vis du lithium métallique. Le pic caractéristique de l'argyrodite (dénoté PS_4^{3-} pour le thiophosphate) est situé à 161,5 eV (S2p) et à 131,5 eV (P2p). Nous pouvons observer sur l'orbitale S 2p et P2p la formation de Li_2S et Li_3P respectivement, durant cyclage dû à la réduction de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique [296] [297] [298] [267] [266]. Il est aussi connu que l'argyrodite se décompose (lors de sa réduction) en LiCl, même si de très faibles traces de LiCl sont difficilement détectables et quantifiables en XPS, dû au fait que les différences d'énergie entre Cl^- dans l'argyrodite et LiCl sont trop petits et confondus.

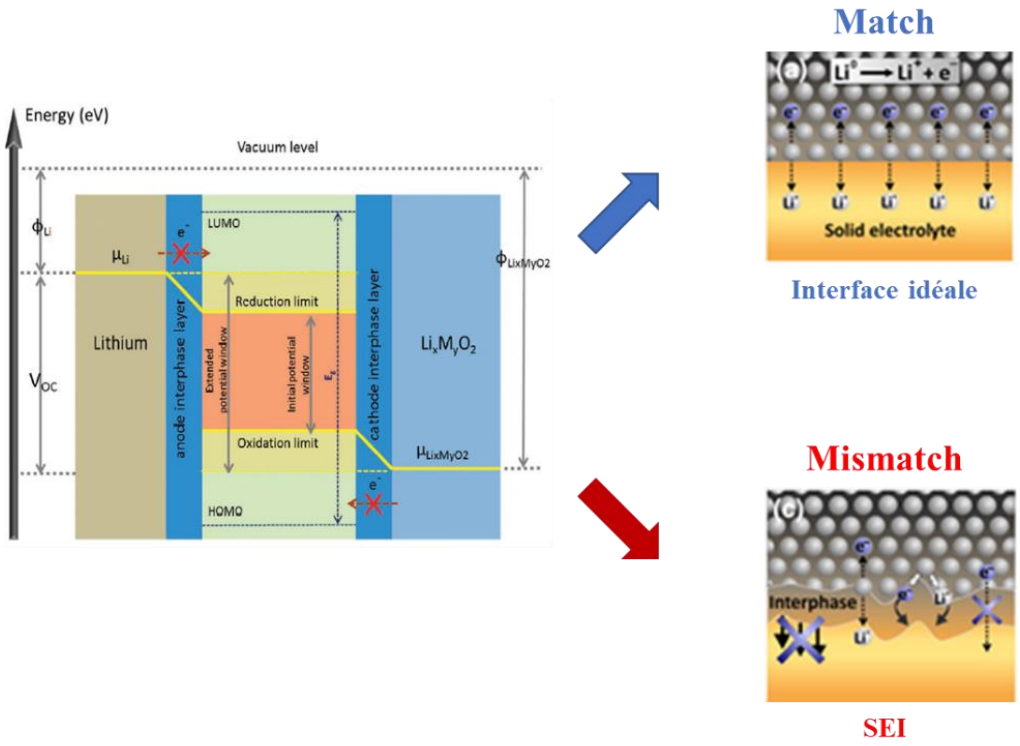


Figure II.38 : *Origine des réactions de décomposition* [299] [167].

L'origine de ces réactions de décomposition est thermodynamique. Plus précisément, il s'agit d'une question de match ou mismatch des potentiels chimiques μ_A (anode) et μ_C (cathode) avec la fenêtre de potentiel électrochimique de l'électrolyte [286]. Comme le montre la **Figure II.38**, si les potentiels chimiques μ_A (ici μ_{Li}) et μ_C (ici $\mu_{LixMyO2}$) sont dans la fenêtre de stabilité

électrochimique de l'électrolyte, nous avons une interface stable dite « idéale ». En revanche, si les potentiels chimiques μ_A (ici μ_{Li}) et μ_C (ici $\mu_{LixMyO2}$) sont en dehors de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte, nous avons une interface thermodynamiquement instable, avec la formation d'une interphase nommée « SEI » pour « Solid Electrolyte Interphase » constituée des produits de décomposition de l'électrolyte solide. La formation de la SEI n'est pas forcément une mauvaise chose. En effet, dans l'hypothèse d'une SEI idéale, plusieurs caractéristiques doivent être réunies, telles qu'une conductivité ionique élevée, une épaisseur appropriée avec une structure compacte et une résistance élastique élevée afin de supprimer mécaniquement la percée des dendrites de lithium. Cependant, dans la grande majorité des cas, la formation de la couche de SEI est très instable. En effet, cette SEI formée devient ainsi plus épaisse, non homogène sur la surface de contact, non protectrice, et surtout résistive ce qui induit une dégradation rapide des performances électrochimiques. *Tan, D. H. S et al.* [267] ont montré cette augmentation d'impédance dans le cas de l'argyrodite avec le lithium, avec une impédance qui passe de 45 Ω à l'OCV, à plus de 400 ohms en décharge à 0V au premier cycle, dus à la formation des composés résistifs Li_2S / Li_3P et LiCl .

Voyons plus précisément le cas de l'argyrodite Ampcera en contact avec le lithium métallique. Avant de débuter cette étude, il est important de préciser que deux batchs d'argyrodite commerciale Li_6PS_5Cl de la marque *Ampcera* ont été utilisés. Bien qu'il s'agisse du même fournisseur, quelques différences mineures sont observées, notamment sur la quantité de Li_2S, qui varie légèrement entre ces deux batchs. Nous nommerons donc Argyrodite A celle contenant 12,9 % at. de Li_2S, et Argyrodite B celle contenant 10,8 % at. de Li_2S (**Figure II.39**).

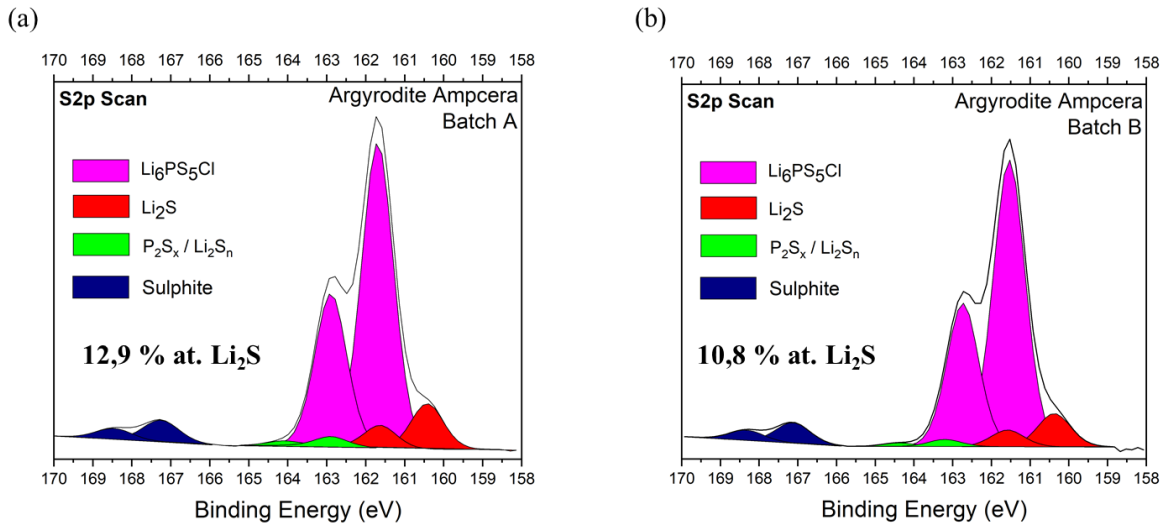


Figure II.39 : *Pics de cœur XPS S 2p de (a) l'argyrodite Ampcera batch A ; (b) l'argyrodite Ampcera batch B.*

i. Interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl : décomposition à courant nul

Afin d'étudier la décomposition de l'argyrodite à courant nul versus lithium métallique, des cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ ont été montées comme précédemment à la **partie 3.3.1.i**.

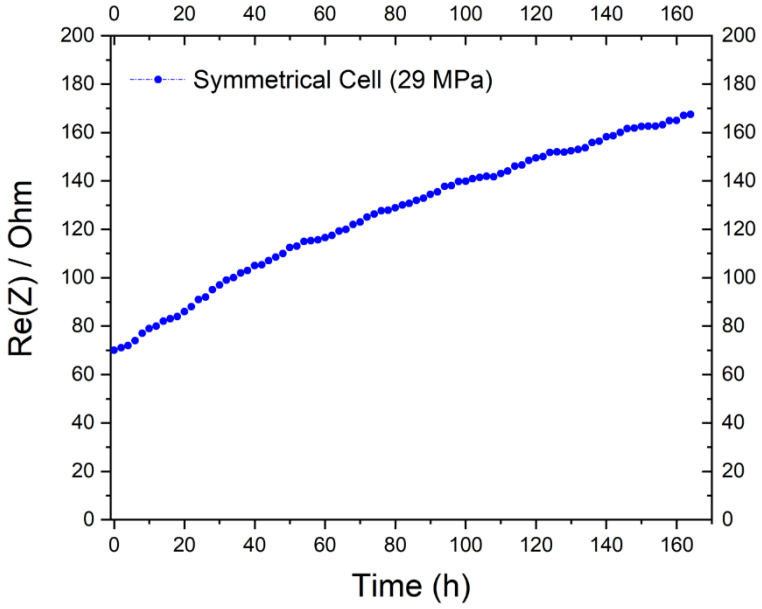


Figure II.40 : *Évolution de l'impédance d'une cellule symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à courant nul.*

Pour cela, 100 mg d'argyrodite Ampcera sont pressés à 2T (250 MPa) dans des matrices en PMMA (cf **Figure II.16**) de diamètre 10 mm. Des pastilles d'épaisseurs environ égales à 780 µm, et de compacités d'environ 87% sont obtenues. Puis deux disques de lithium métallique (de la marque GoodFellow) d'épaisseur 150 µm, préalablement grattés en surface afin de retirer une éventuelle couche d'oxyde de lithium, puis laminés, sont ajoutés de part et d'autre de la matrice. Le lithium métallique est préalablement collé (légèrement pressé manuellement) sur deux rondelles de cuivre, afin d'éviter que celui-ci ne colle sur les pistons, et de manière à pouvoir récupérer les pastilles après cyclages. La pression appliquée durant la mesure est de 29 MPa. Dans un premier temps, nous avons mesuré l'évolution de l'impédance de la cellule symétrique durant 1 semaine, toutes les 2h (cf **Figure II.40**).

La **Figure II.40** représente l'évolution de l'impédance d'une cellule symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à courant nul, pendant 1 semaine, à une pression constante durant mesure de 29 MPa. Nous pouvons constater une évolution constante de cette impédance, avec une augmentation de plus de 100 Ω entre t = 0h (≈ 70 Ω), et t = 164 h (≈ 170 Ω). Cette augmentation d'impédance

laisse supposer la formation d'une interphase résistive entre le lithium métallique et l'argyrodite. Afin de s'en assurer, une seconde expérience a été reconduite. Une cellule symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ a été montée dans les mêmes conditions que précédemment, sans application de courant, et analysée après 1 mois par XPS.

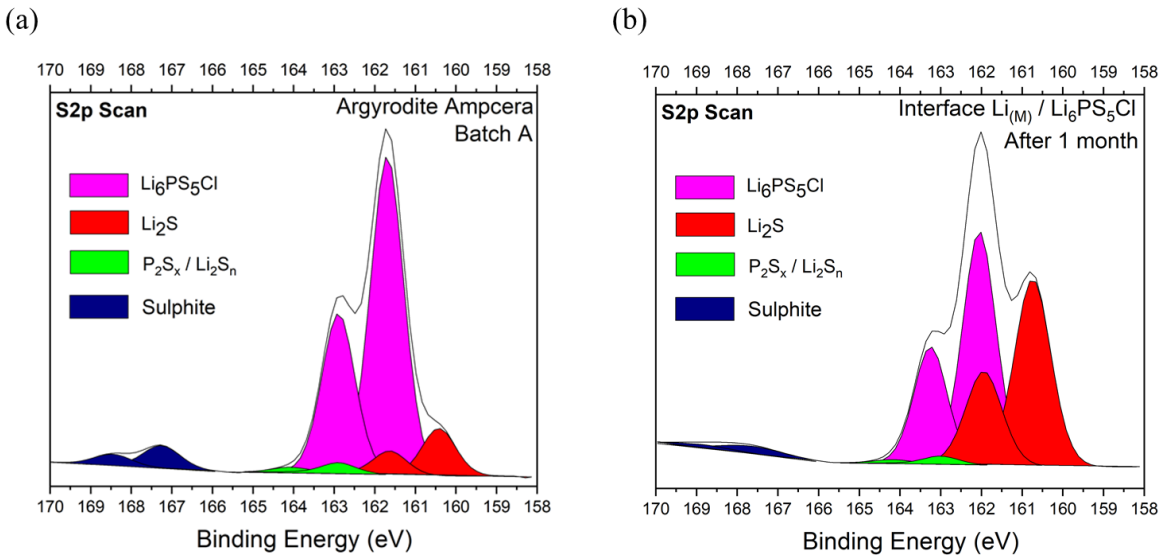


Figure II.41 : *Pics de cœur XPS S 2p de Li_6PS_5Cl (a) Ampcera pristine ; (b) Interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après 1 mois.*

La **Figure II.41** représente les pics de cœur XPS S 2p de l'argyrodite Ampcera batch A (**Figure II.41.a**) et de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après 1 mois (**Figure II.41.b**). La méthode de quantification est la même que celle expliquée en **partie 3.1.3**.

Nous pouvons aisément constater une augmentation de l'intensité du doublet caractéristique du Li_2S en comparant l'échantillon pristine et l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl. Nous estimons donc une quantité de soufre de Li_2S, d'environ 46,6 % at., soit plus de trois fois supérieures à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine, soit 12,9 % at. (**partie 3.1.3.**).

Nous pouvons donc conclure que l'argyrodite s'est donc réduite au contact du lithium métal, sans application de courant. Voyons maintenant le cas où un courant est appliqué.

ii. Interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl : décomposition sous courant

Afin d'étudier la décomposition de l'argyrodite à circuit ouvert versus lithium métallique, une cellule symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ a été montée comme précédemment.

Pour cela, 100 mg d'argyrodite Ampcera sont pressés à 2T (250 MPa) dans des matrices en PMMA (cf **Figure II.16**) de diamètre 10 mm. Des pastilles d'épaisseurs environ égales à 780 µm, et de compacités d'environ 87% sont obtenues. Puis deux disques de lithium métallique (de la marque GoodFellow) d'épaisseur 150 µm, préalablement grattés en surface afin de retirer une éventuelle couche d'oxyde de lithium, puis laminés, sont ajoutés de part et d'autre de la matrice. Le lithium métallique est préalablement collé (légèrement pressé manuellement) sur deux rondelles de cuivre, afin d'éviter que celui-ci ne colle sur les pistons, et de manière à pouvoir récupérer les pastilles après cyclages. La pression appliquée durant la mesure est de 29 MPa.

La technique électrochimique choisie est la polarisation galvanostatique, avec une densité de courant appliquée de 50 $\mu A.cm^{-2}$. Il est cependant important de préciser que pour cette présente étude, l'étau utilisé était la première version de celui présenté à la **Figure II.27.b**. La différence avec la version finale utilisée pour le reste de ce sujet de thèse, était la présence d'une double visse centrale. En effet, le visse centrale présentée à la **Figure II.27.b** en contenait une seconde plus petite à l'intérieur de celle-ci. Le problème de cette version à double visse centrale réside dans le maintien de la pression dans le temps, qui diminuait légèrement après 24h. Cela explique aussi la variation de polarisation plus importante observée à la **Figure II.42.a**. Cependant ici nous nous intéressons principalement à l'impact de l'application d'une densité de courant sur la réduction de l'argyrodite versus lithium métallique.

La **Figure II.42.a** représente la courbe de polarisation galvanostatique de la cellule symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à 50 $\mu A.cm^{-2}$, et la **Figure II.42.b** représente les pics de cœur XPS S 2p de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après cyclage (analysé après 3 semaines). L'argyrodite utilisée est la batch A, et la méthode de quantification est la même que celle expliquée en **partie 3.1.3**. Nous pouvons aisément constater une fois de plus une augmentation de l'intensité du doublet caractéristique du Li_2S en comparant l'échantillon pristine, et l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl.

Nous estimons donc une quantité de soufre de Li_2S, d'environ 51 % at., soit quatre fois supérieure à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine, égale à 12,9 % at. (**partie 3.1.3**). Cet échantillon a été analysé après 3 semaines, contrairement à 1 mois pour la cellule symétrique sous courant nul. De plus, nous pouvons constater une dégradation légèrement plus importante sous courant, qu'à courant nul. L'application d'une densité de courant accélère davantage la réduction de l'argyrodite, que le simple contact $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl.

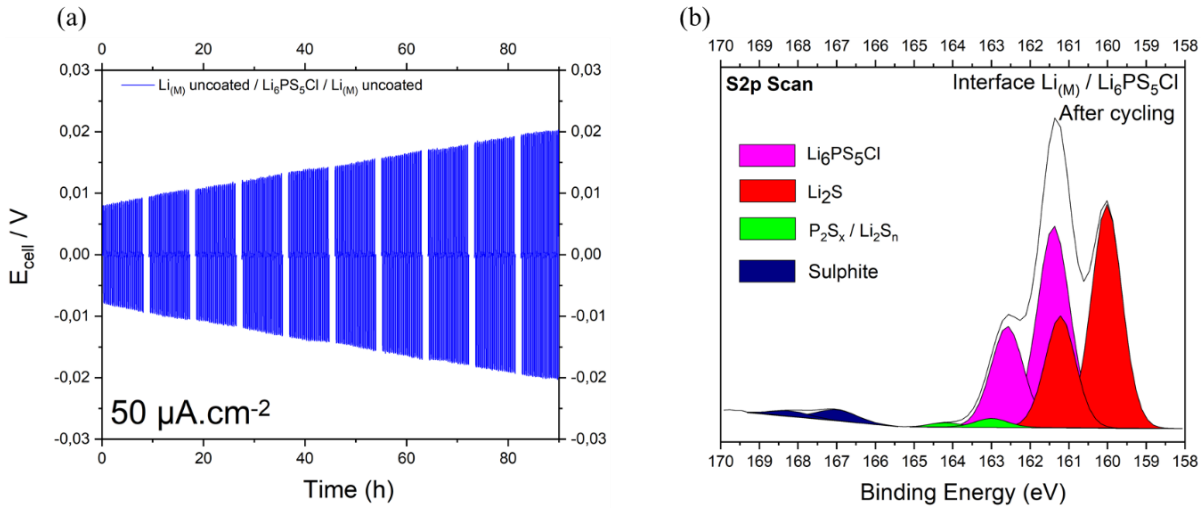


Figure II.42 : *(a) Courbe de polarisation galvanostatique de cellule symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à 50 µA.cm^{-2} ; (b) Pics de cœur XPS S 2p de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après cyclage.*

iii. Impact de la densité de courant sur la dégradation chimique

Afin d'étudier l'impact de la densité de courant sur la décomposition de l'argyrodite à circuit ouvert versus lithium métallique, des cellules symétriques *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$* ont été montées. Cette étude a été réalisée à l'IPREM, sur des pastilles autosupportées d'argyrodite Ampcera (ces pastilles ont préalablement été pressées avant l'arrivée à l'IPREM, n'ayant pas accès aux matériels d'assemblage tout-solide classique utilisé au LRCS).

Pour cela, 100 mg d'argyrodite Ampcera sont pressés à 2T (250 MPa) dans une pastilleuse 3 corps de diamètre 10 mm. Des pastilles dites autosupportées d'épaisseurs environ égales à 780 µm, et de compacités d'environ 87% sont obtenues. Puis deux disques de lithium métallique (de la marque GoodFellow) d'épaisseur 150 µm, préalablement grattés en surface afin de retirer une éventuelle couche d'oxyde de lithium, puis laminés, sont ajoutés de part et d'autre de la matrice. Le lithium métallique est préalablement collé sur deux rondelles de cuivre, afin d'éviter que celui-ci ne colle sur les pistons, et de manière à pouvoir récupérer les pastilles après cyclages. Les pastilles autosupportées n'étant pas maintenues par la matrice en PMMA, mais seulement entre deux pistons, la pression appliquée durant la mesure est d'environ 6 MPa (**Figure II.43.a**). Au-delà de cette pression, la pastille d'argyrodite s'écrase sur elle-même, d'où la limitation à une pression durant cyclage de 6 MPa seulement.

Trois cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ ont été assemblées. Une n'a pas été cyclée (courant nul) et les deux autres ont été cyclées sous courant. La technique électrochimique

choisie pour les deux cellules cyclées est la polarisation galvanostatique, avec une densité de courant appliquée de 50 µA.cm^{-2} pour une cellule, 200 µA.cm^{-2} et pour l'autre cellule, pendant 18h.

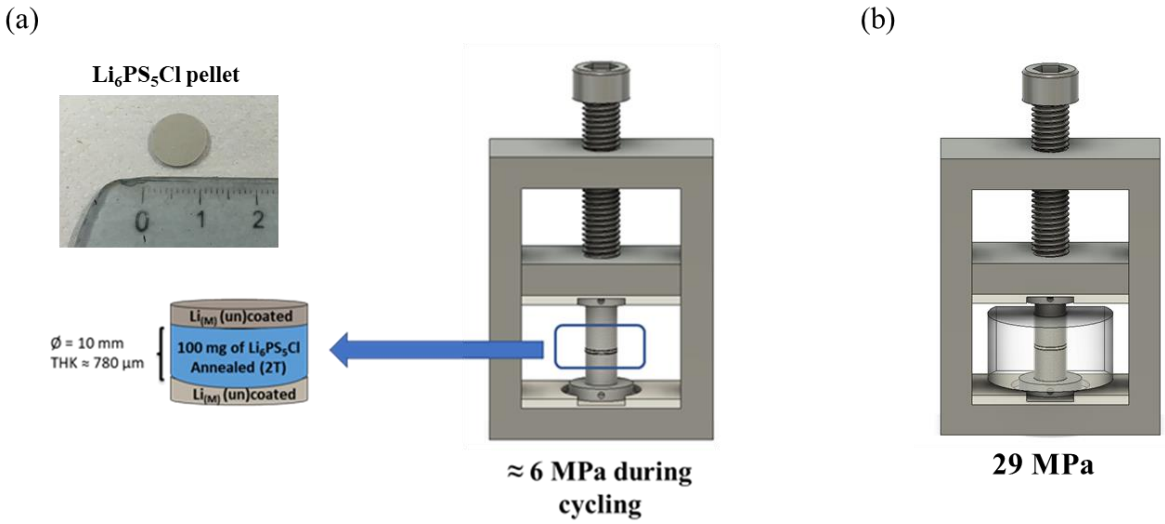


Figure II.43 : *(a) Montage de cyclage de pastilles autosupportées entre deux pistons métalliques (@credit Mickael Bolmont) (b) Montage de cyclage classique dans une matrice en PMMA + porte-échantillon de mise sous pression (@credit Mickael Bolmont).*

La **Figure II.44** représente les courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques autosupportées $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à 50 µA.cm^{-2} et 200 µA.cm^{-2}.

Nous pouvons tout d'abord constater que la résistance des cellules autosupportées (en rouge) est bien plus importante que celle des cellules classiques montées en matrice PMMA (en bleu), pour une densité de courant équivalente ou quasi équivalente pour le cas à 200 µA.cm^{-2}. Cela est dû tout d'abord au fait qu'il n'est pas possible de cycler dans les conditions optimales avec des pastilles autosupportées, c'est-à-dire sous une pression constante de 29 MPa, dû à la mauvaise tenue de ces pastilles. Ensuite, l'assemblage en pastilleuse 3 corps induits des défauts mécaniques à la pastille (en raison de la pression nécessaire à appliquer afin de sortir ces pastilles de la pastilleuse). Pour toutes ces raisons, la réponse électrochimique est donc moins bonne que dans les conditions optimales expliquées précédemment. Enfin, nous pouvons aussi constater sans surprise que la cellule autosupportée cyclée à 200 µA.cm^{-2} est plus résistive et moins stable que celle cyclée à 50 µA.cm^{-2}, en raison du stress mécanique engendré à l'interface à cause de l'augmentation de la densité de courant.

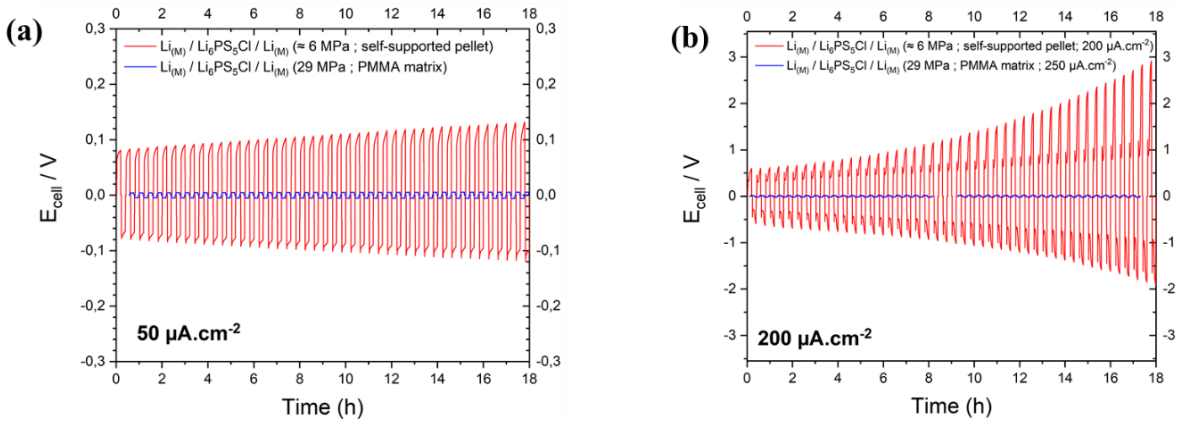


Figure II.44 : *Courbes de polarisation galvanostatique de cellule symétrique autosupportées (rouge) $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à (a) 50 µA.cm^{-2} et (b) 200 µA.cm^{-2}, avec en bleu une comparaison en montage PMMA classique.*

Afin de vérifier si la densité de courant impact la dégradation chimique de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique, nous avons analysé l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl par XPS de ces trois cellules autosupportées (celle à courant nul et les deux cyclée à 50 µA.cm^{-2} et 200 µA.cm^{-2}), 24h après les avoir assemblées en même temps.

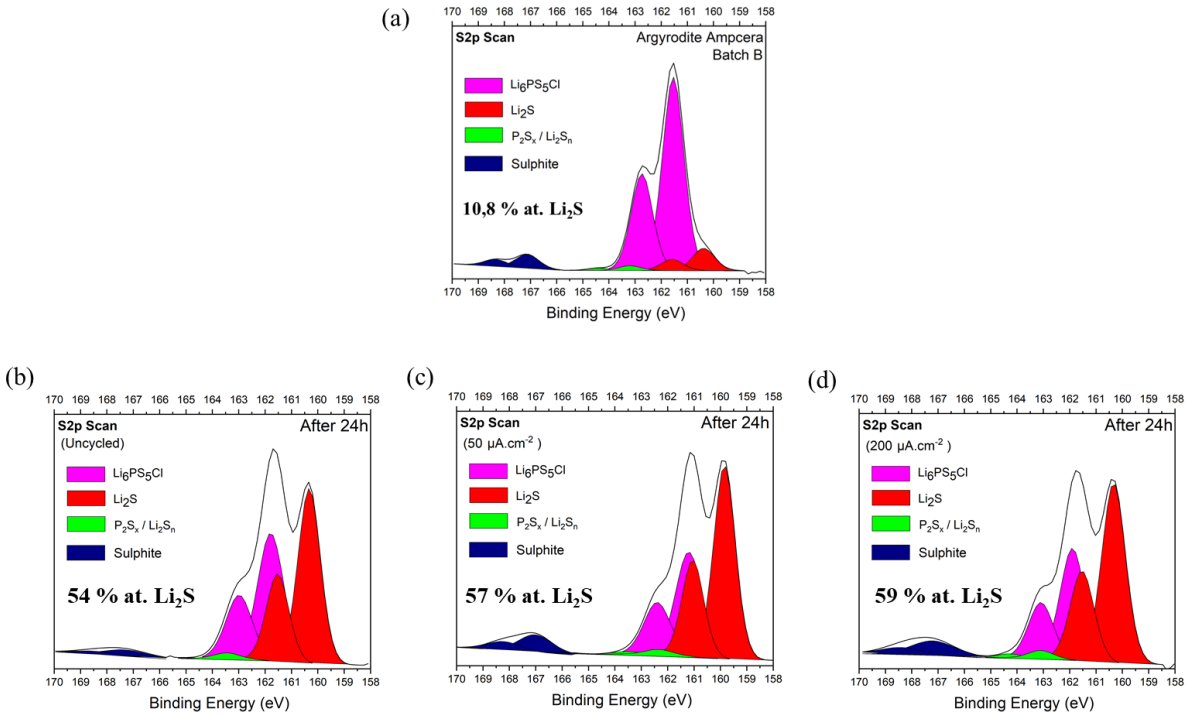


Figure II.45 : *Pics de cœur XPS S 2p de (a) Li_6PS_5Cl pristine ; (b) Interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl de la cellule autosupportée non cyclée ; (c) Interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl de la cellule autosupportée cyclée à 50 µA.cm^{-2} pendant 18h ; (d) Interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl de la cellule autosupportée cyclée à 200 µA.cm^{-2} pendant 18h.*

La **Figure II.45** montre les pics de cœur XPS S 2p des interfaces $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl des cellules autosupportées cyclées et non cyclées, ainsi que de l'argyrodite pristine batch B. Premièrement, nous pouvons constater qu'en seulement 24h, environ 50 % at. de l'argyrodite est réduite à l'extrême surface, signifiant que la plus grande partie de la réduction de l'argyrodite se fait très rapidement. Deuxièmement, en prenant en compte les 5% at. de marge d'erreur des analyses XPS, il semble y avoir peu d'impact de la densité de courant sur la dégradation chimique de l'argyrodite (sur 24h). En effet, les quantités de soufre de Li_2S, sont comprises entre 54 % at. pour la cellule non cyclée après 24h de contact $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl, à 59 % at. pour la cellule cyclée à 200 µA.cm^{-2} pendant 18h et analysée 24h après assemblage.

Le résultat de la **partie 3.3.2.ii** démontre qu'après 3 semaines, la dégradation chimique de l'argyrodite sous courant est plus importante qu'après 1 mois à courant nul. Ainsi, les effets de la densité de courant sont minimes sur la réduction de l'argyrodite vis-à-vis du lithium, mais non nuls, et dépendent de la valeur de la densité de courant appliquée et du temps d'exposition.

iv. Conclusion

Dans cette partie nous avons pu constater le problème de la réactivité de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique. En effet, en contact avec le lithium métal, cette argyrodite se réduit en Li_2S, Li_3P et LiCl, aussi bien avec que sans courant. Une augmentation d'impédance est observée à courant nul, cependant cette augmentation d'impédance à courant nul n'est pas seulement attribuée à la réduction de l'argyrodite, bien constatée par analyses XPS de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl, mais aussi à l'évolution de la tenue mécanique de cette interface, qui peut évoluer dans le temps (diminution de la compacité dans le temps, décollement du lithium à échelle nanométrique, fluage du lithium…) [300]. Cependant le Li_2S, Li_3P et LiCl étant tous les trois de nature résistive, la formation d'une SEI constituée de ces éléments aura pour conséquence une perte des performances électrochimique en batterie tout-solide due à une augmentation de la résistance (perte de capacité cycle après cycle). Nous avons aussi pu constater que la réduction de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique est très importante durant les premières 24h (environ 50 % at.). La densité de courant semble avoir un impact faible sur la dégradation de l'argyrodite, mais non négligeable.

Cette partie montre l'importance d'une interface protectrice entre l'argyrodite et le lithium afin d'éviter cette décomposition de l'argyrodite. Le défi réside dans le fait de trouver une interface stable chimiquement aussi bien avec le lithium que l'argyrodite, peu résistive, et mécaniquement stable.

4. L'argyrodite en batterie tout-solide

L'argyrodite est de nos jours l'un des électrolytes solides les plus étudiés en configuration batterie tout-solide. En effet, sa conductivité ionique proche des électrolytes liquides utilisés dans de nombreux domaines, ainsi que sa facilité de mise en forme à température ambiante en fait un électrolyte de choix pour le stockage électrochimique.

Tableau II.11 : *Batteries tout-solide à base d'argyrodite Li_6PS_5Cl (entièrement référencé par Chuang Yu et al.*[234]*)*

Cathode / Électrolyte / Anode	Procédé (Dry / Liquid)	Courant / Nbr de cycles	Courant / Capacité	T(°C)	Référence
LCO / Li_6PS_5Cl / In	Dry	0,03 C/6 cycles	0,03C/ 46 mAh.g^{-1}	RT	[301]
LCO / Li_6PS_5Cl / In	Dry	0,05 C/ 5 cycles	0,05C/ 100 mAh.g^{-1}	RT	[229]
LCO / Li_6PS_5Cl / $Li_4Ti_5O_{12}$	Dry	64 uA.cm^{-2}/10 cycles	64 uA.cm^{-2}/27 mAh.g_{LCO}^{-1}	RT	[301]
LCO / Li_6PS_5Cl / LTO	Dry	0,1 C/ 40 cycles	0,1C/ 66 mAh.g_{LCO}^{-1}	20	[282]
LCO / Li_6PS_5Cl / Li-In	Dry	66 µA.cm^{-2}/ 25 cycles	66 µA.cm^{-2}/ 150 mAh.g^{-1}	RT	[283]
LCO@ALD-LZO / Li_6PS_5Cl / In	Dry	0,1 C/ 100 cycles	0,05 C / 121,8 mAh.g^{-1} 1 C/ 79,1 mAh.g^{-1}	RT	[302]
LCO@LNO / Li_6PS_5Cl / $Li@LPSCl_{0.3}F_{0.7}$	Dry	0,1 C/ 50 cycles	0,05 C / 115 mAh.g^{-1} 1 C/ 85,7 mAh.g^{-1}	RT	[303]
Li_6PS_5Cl-infiltrated LCO / Li_6PS_5Cl / Li-In	Liquid	0,70 mA.cm^{-2}/ 50 cycles	0,14 mA.cm^{-2}/ ≈ 140 mAh.g^{-1} 1,4 mA.cm^{-2}/ ≈ 45 mAh.g^{-1}	30	[245]
Li_6PS_5Cl-infiltrated LCO / Li_6PS_5Cl / Li_6PS_5Cl-infiltrated Graphite	Liquid	0,7 mA.cm^{-2}/ 80 cycles	0,14 mA.cm^{-2}/ 117 mAh.g_{LCO}^{-1} 1,4 mA.cm^{-2}/ ≈ 60 mAh.g^{-1}	30	[245]
NCM_{811} / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$	Dry	0,05 C/ 100 cycles	0,05 C/111,7 mAh.g^{-1} 1 C/≈ 40 mAh.g^{-1}	30	[304]
$LiNi_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05}O_2$ @ZrO_2-Li_2O / Li_6PS_5Cl / Ag-C	Dry	0,5 C/ 1000 cycles	0,2 C/ 215 mAh.g^{-1} 1 C/ ≈ 172 mAh.g^{-1}	60	[222]
NCM_{532}@LLTO / Li_6PS_5Cl / Li-In	Dry	0,1 C/200 cycles	0,1 C/ 135 mAh.g^{-1} 2 C/ 88,6 mAh.g^{-1}	25	[305]
NCM_{622} / Li_6PS_5Cl / In	Dry	0,02 C/ 10 cycles	0,02 C/ 106,6 mAh g^{-1} 0,06 C/ 35,1 mAh g^{-1}	- 30	[306]
NCM_{622} / Li_6PS_5Cl / Li-In	Dry	214 µA.cm^{-2}/100 cycles	214 µA.cm^{-2}/189,8 mAh.g^{-1}	RT	[285]
NCM_{622} / Super-P C / Li_6PS_5Cl / Li–In	Dry	0,1 C/ 35 cycles	0,1 C/ ≈ 170 mAh.g^{-1} 1 C/ ≈ 100 mAh.g^{-1}	25	[284]
NCM_{111} / Li_6PS_5Cl / Li-In	Dry	66 µA.cm^{-2}/20 cycles	66 µA.cm^{-2}/80 mAh.g^{-1}	RT	[283]
LMO / Li_6PS_5Cl / Li-In	Dry	66 µA.cm^{-2}/22 cycles	66 µA.cm^{-2}/ 73 mAh.g^{-1}	RT	[283]
Li_2S-C / Li_6PS_5Cl / In	Dry	64 µA.cm^{-2}/37 cycles	64 µA.cm^{-2}/ 634 mAh.g^{-1}	25	[307]
S-C / Li_6PS_5Cl / Li-In	Dry	64 µA.cm^{-2}/20 cycles	64 µA.cm^{-2}/ 1459 mAh.g^{-1}	25	[230]
S-C / Li_6PS_5Cl / Li-In	Dry	0,57 mA.cm^{-2}/50 cycles	0,57 mA.cm^{-2}/ 880 mAh.g^{-1}	25	[308]
S-CNT / Li_6PS_5Cl / Li-In	Dry	0,176 mA.cm^{-2}/50 cycles	0,176 mA.cm^{-2}/ 1850 mAh.g^{-1}	RT	[238]
LTO@ Li_6PS_5Cl / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$	Liquid	0,05 C/ 250 cycles	0,05 C/ 158 mAh.g^{-1} 1 C/ 50 mAh.g^{-1}	80	[274]
LTO / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$	Dry	0,07 C/ 10 cycles	0,07 C/ 27 mAh.g^{-1}	RT	[301]
LTO / Li_6PS_5Cl·LiCl / $Li_{(M)}$	Liquid	0,2 C/ 50 cycles	0,2 C/ 135 mAh.g^{-1}	RT	[309]
Li_6PS_5Cl-infiltrated Graphite / Li_6PS_5Cl / Li-In	Liquid	0,28 mA.cm^{-2} /100 cycles	0,14 mA.cm^{-2}/ ≈ 325 mAh.g^{-1} 0,14 mA.cm^{-2}/ ≈ 110 mAh.g^{-1}	30	[245]

Le **Tableau II.11** [234] regroupe une partie des études reportées dans la littérature, utilisant l'argyrodite Li_6PS_5Cl, avec les conditions de cyclage, le procédé de mise en forme et les performances obtenues.

Comme nous pouvons le constater via le **Tableau II.11** [234], beaucoup de progrès ont été réalisés, et en peu de temps depuis 2008 avec la découverte par *Deiseroth* des argyrodites de lithium Li_6PS_5X (X = Cl ; Br ; I) [183]. En effet, l'argyrodite Li_6PS_5Cl cycle en batterie tout-solide versus différentes électrodes, et via différents procédés de mise en forme. Cependant les densités de courant généralement inférieures à 1 $mA.cm^{-2}$, le C/Rate et le nombre de cycles, restent encore faibles par rapport aux performances obtenues en utilisant un électrolyte liquide classique.

Néanmoins les avancées sont importantes, et de nombreux industriels comme Samsung [222] ou encore Solid Power [206], étudient l'argyrodite Li_6PS_5Cl et l'utilisent de nos jours en prototype de batterie tout-solide.

Voyons plus en détail les performances et problématiques liées aux batteries tout-solide à base de Li_6PS_5Cl à l'échelle du laboratoire.

4.1. Batterie tout-solide à l'échelle du laboratoire

Les batteries tout-solide (notées ASSB pour la suite) à l'échelle du laboratoire sont assemblées et cyclées à l'aide des dispositifs déjà présentés à la **Figure II.16**. Les composites présentés dans cette partie sont préparés via un mélange au mortier de 30 minutes en boîte à gants, dans les proportions suivantes : 38% massique de matériau actif ; 57 % massique d'argyrodite Ampcera ; 5% massique de VGCF. Les matériaux actifs utilisés ainsi que le VGCF ont été préalablement séchés pendant 24h à 200°C sous vide. Dans un premier temps, 85 mg d'argyrodite sont pressés à 1T (63 MPa) pendant 2 minutes dans les matrices en PMMA de 10 mm (cf **Figure II.16**), puis environ 15 mg de composite sont ajoutés et pressés à 3T (375 MPa) pendant deux minutes.

Dans le cadre de batterie tout-solide composite (sans lithium métal), le composite positif et négatif sont pressés en même temps. Dans le cadre de batterie tout-solide à base de lithium métallique en négatif, le lithium est ajouté à la fin, puis la matrice est mise sous pression à 29 MPa et placée en pot « Le Parfait » sous atmosphère inerte.

4.1.1. Stabilité mécanique en configuration ASSB

i. Impact de la pression appliquée durant cyclage

Afin d'étudier l'impact de la pression durant cyclage, nous avons réalisé 3 types de batteries tout-solide : i) $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / LTO (cf **Figure II.46.a**) ii) $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / NMC_{111} (cf **Figure II.46.b**), et iii) LTO / Li_6PS_5Cl / NMC_{111} (cf **Figure II.46.c**). Chaque type de batterie a été réalisé en deux exemplaires et cyclé à deux pressions différentes, à savoir 6,7 MPa et 29 MPa, à l'aide des porte-échantillons de mise sous pression présentés **Figure II.27**.

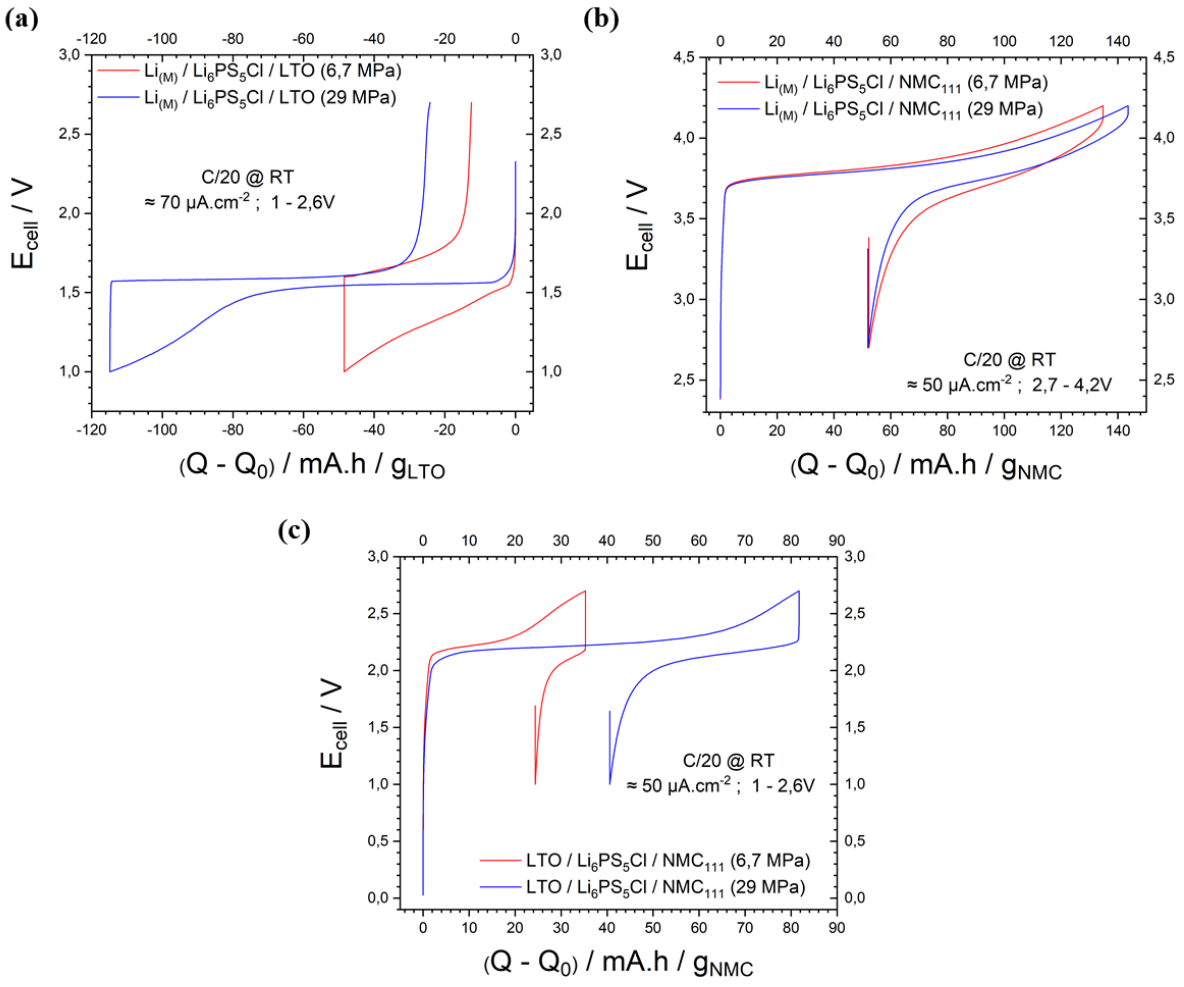


***Figure II.46** : Batteries tout-solide (a) $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / LTO ; (b) $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / NMC_{111} ; (c) LTO / Li_6PS_5Cl / NMC_{111}*

La **Figure II.46** représente les différents types de batteries tout-solide présentés avant, et l'impact de la pression durant cyclage. Ici, le premier cycle suffit à se rendre compte de cet impact. En effet, nous pouvons constater une différence de capacité, de réversibilité et de

polarisation. Les batteries cyclées sous pression (à 29 MPa) affichent les meilleures performances (cf **Tableau II.12**).

Tableau II.12 : *Performances des batteries tout-solide $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / LTO ; $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / NMC_{111} ; LTO / Li_6PS_5Cl / NMC_{111}*

	$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / LTO	**$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / NMC_{111}**	**LTO / Li_6PS_5Cl / NMC_{111}**
Capacité ($mAh.g^{-1}$)	**90,7 (29 MPa)** **36,1 (6,7 MPa)**	**92 (29 MPa)** **82,4 (6,7 MPa)**	**41,3 (29 MPa)** **10,9 (6,7 MPa)**
Réversibilité	**80 % (29 MPa)** **74 % (6,7 MPa)**	**64 % (29 MPa)** **61 % (6,7 MPa)**	**50,4 % (29 MPa)** **30,8 % (6,7 MPa)**

Une différence plus marquée entre un cyclage sous pression et sans pression est observée pour la batterie composite LTO / Li_6PS_5Cl / NMC_{111}. En effet, le lithium métallique étant plus mou, les contacts à l'interface sont donc meilleurs comparés à un matériau actif sous forme de poudre et avec des modules de Young beaucoup plus élevés que celui du lithium [195]. Enfin, la batterie utilisant du LTO en tant qu'électrode positive montre une forte dépendance à la pression comparée à celle utilisant de la NMC. Cela peut s'expliquer par la taille et la morphologie des particules de LTO (environ 45 µm de diamètre) plus volumineuse que la NMC (environ 25 µm de diamètre). La LTO sera donc plus sujette à un manque de contact durant le montage de la batterie que la NMC, et la pression appliquée durant cyclage sera d'autant plus importante. *Janek et al.*[310] ont déjà démontré le lien entre la perte de capacité et l'irréversibilité, avec le manque de contact entre le matériau actif et l'électrolyte solide. En effet, plus le manque de contact est important, plus l'irréversibilité est grande.

Afin d'étudier plus précisément l'impact de la pression appliquée durant cyclage, nous avons réalisé 2 batteries tout-solide type $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / NMC_{111}, à 2 pressions fixes durant cyclage de 11 MPa et 29 MPa. Ces deux batteries ont été assemblées à 375 MPa. Seules l'argyrodite et l'électrode composite ont été pressées ici, le lithium métallique est ajouté comme d'habitude après avoir monté la demi-batterie. Ces batteries ont été cyclées de 2,7 à 4,2V à température ambiante, avec 3 premiers cycles à C/20, 3 cycles à C/10, 3 cycles à C/5 puis un retour à C/20 avec 3 cycles finaux.

La **Figure II.47** représente l'évolution de la capacité spécifique en décharge à différents C/Rate des batteries NMC_{111} / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ assemblées à 375 MPa et cyclées à 11 MPa (courbe

orange), ou à 29 MPa (courbe bleu navy) à C/20, C/10, C/5 puis C/20 de nouveau. Il est aisé de constater que la pression appliquée durant cyclage joue un rôle important en terme capacité en fonction du C/Rate et du nombre de cycles. En effet, la batterie cyclée sous une pression constante de 29 MPa affiche de meilleures capacités spécifiques cycle après cycle que celle cyclée sous pression constante de 11 MPa.

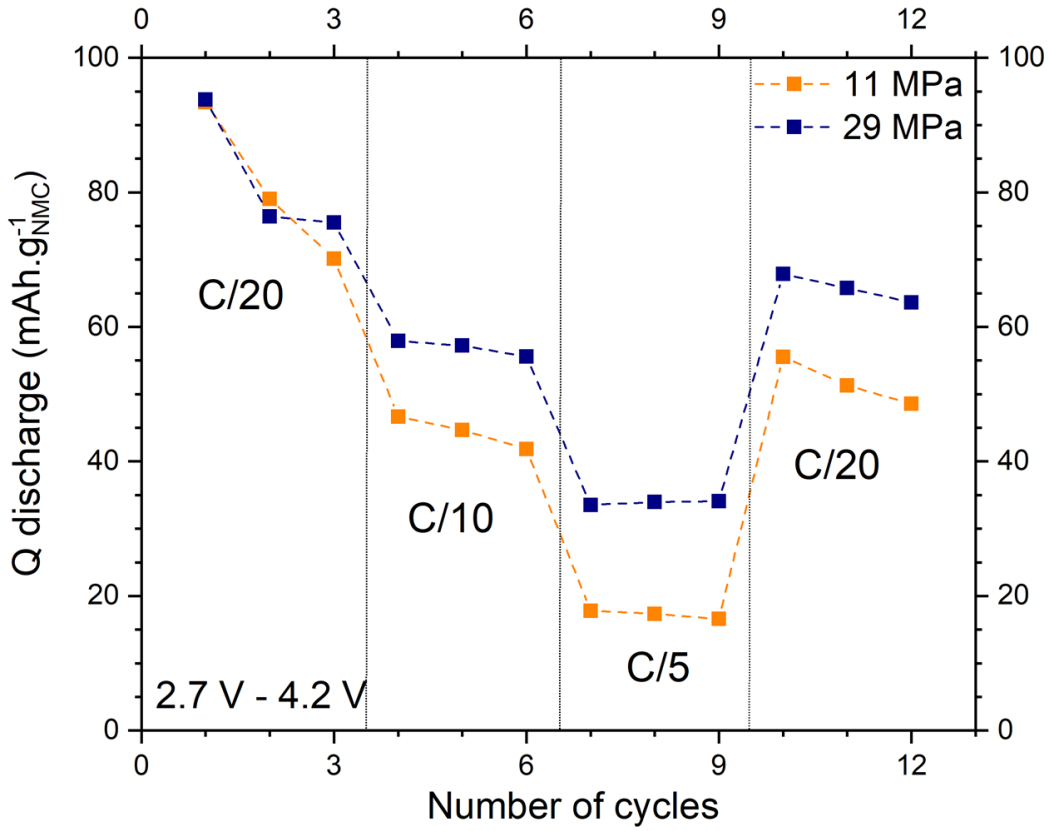


Figure II.47 : *Évolution de la capacité spécifique en décharge à différents C/Rate des batteries NMC_{111} / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ assemblées à 375 MPa et cyclées à 11 MPa (courbe orange), ou à 29 MPa (courbe bleu navy).*

La **Figure II.48** représente les courbes de cyclage galvanostatique des premiers cycles de chaque C/Rate des batteries NMC_{111} / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ assemblées à 375 MPa et cyclées à 11 MPa (courbe orange), ou à 29 MPa (courbe bleu navy). Nous pouvons constater une polarisation moins importante pour la batterie cyclée sous pression constante de 29 MPa, principalement lors du retour à C/20 après avoir effectué les trois premiers C/Rate. Ces résultats démontrent bien l'importance de la pression appliquée durant cyclage en configuration tout-solide, afin de maintenir de bons contacts aux interfaces électrodes / électrolyte, et de diminuer les effets d'expansion volumique responsable de perte de contacts, de formation de fissures, et donc de

l'augmentation de l'irréversibilité et de la polarisation. Voyons maintenant l'impact de la pression de fabrication sur les batteries tout-solide à base d'argyrodite Li_6PS_5Cl.

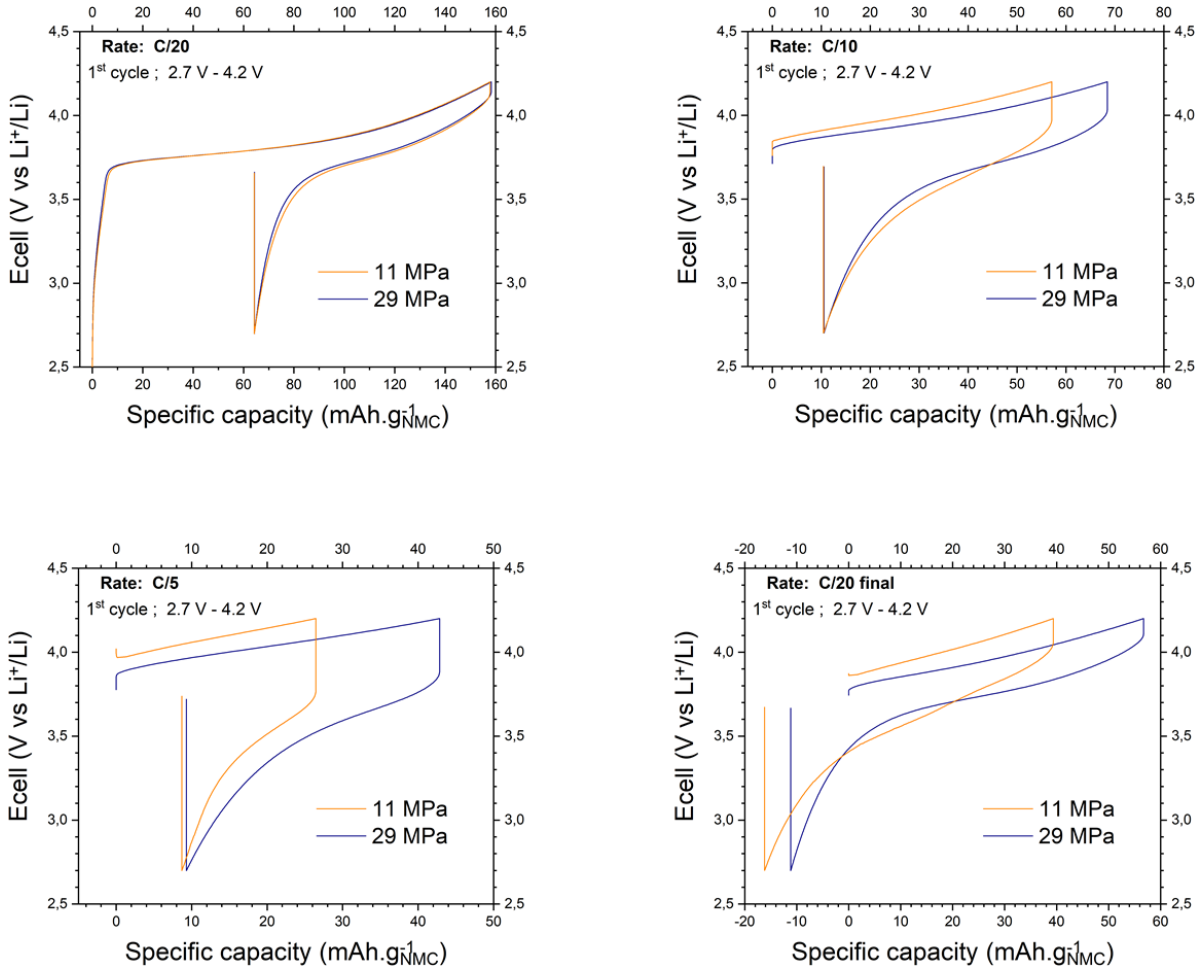


Figure II.48 : *Courbes de cyclage galvanostatique des premiers cycles de chaque C/Rate.*

ii. Impact de la pression de fabrication

Cette étude a été menée en collaboration avec *X. Randrema*, (doctorant Renault/LRCS), ainsi que *T. Lombard* (ingénieur d'étude LRCS) et *M. Bolmont* (postdoctorant LRCS). Afin d'étudier l'impact de la pression de fabrication, nous avons réalisé 4 batteries tout-solide type $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / NMC_{111}, à 4 pressions d'assemblage différentes : 63 MPa; 125 MPa ; 375 MPa ; et 675 MPa. Seules l'argyrodite et l'électrode composite ont été pressées ici, le lithium métallique étant ajouté comme d'habitude après avoir monté la demi-batterie. Afin d'évaluer purement l'effet de la pression de fabrication, ces batteries ont été cyclées à 6,7 MPa, avec le porte-échantillon de mise sous pression en PE-HD. Afin d'accentuer les différences entre

échantillons, ces batteries ont été cyclées de 2,7 à 4,2V à 50°C, avec 3 premiers cycles à C/20, 3 cycles à C/10, 3 cycles à C/5 puis un retour à C/20 avec 3 cycles finaux.

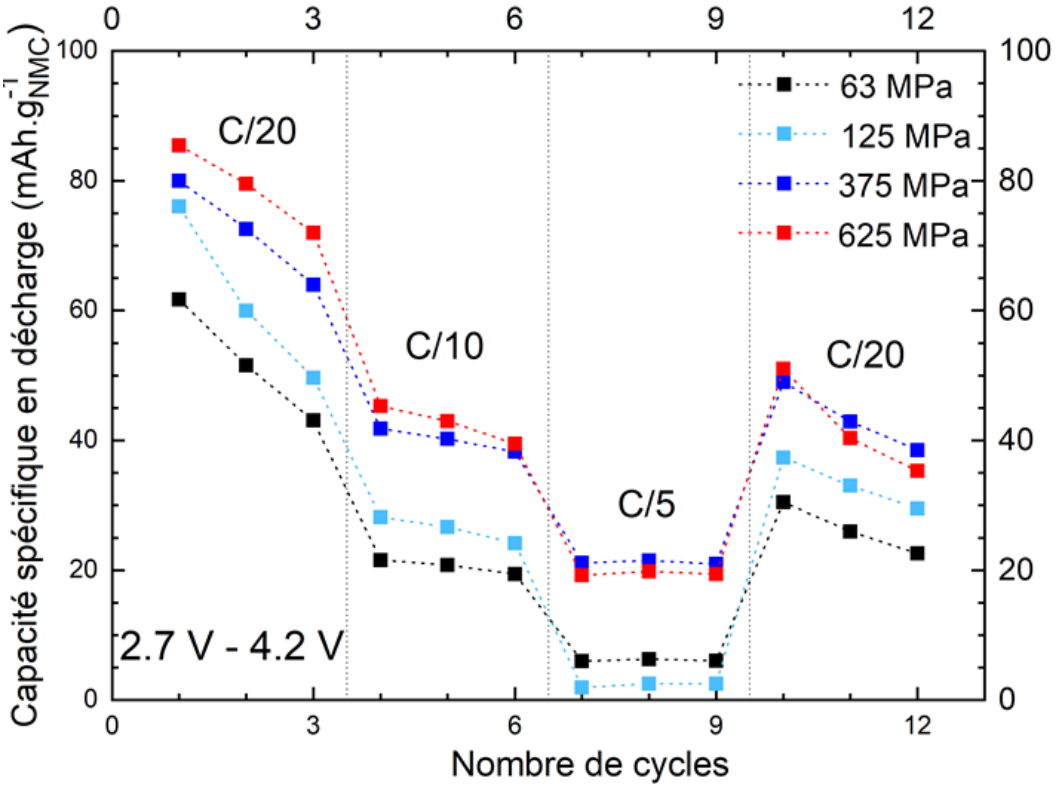


Figure II.49 : *Évolution de la capacité spécifique en décharge à différents C/Rate des batteries NMC_{111} / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ assemblées à 63 MPa (courbe noire), 125 MPa (courbe magenta), 375 MPa (courbe bleue) et 625 MPa (courbe rouge).*

La **Figure II.49** représente l'évolution de la capacité spécifique en décharge à différents C/Rate des batteries NMC_{111} / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ assemblées à 63 MPa (courbe noire), 125 MPa (courbe magenta), 375 MPa (courbe bleue) et 625 MPa (courbe rouge).

Nous pouvons constater tout d'abord une différence notable en termes de réversibilité entre les batteries pressées à 375 et 625 MPa (environ 65% de réversibilité), comparées à celle pressée à 63 MPa (environ 50% de réversibilité). Cette tendance reste présente, quel que soit le régime. En revanche, peu de différence est observée entre les échantillons pressés à 375 et 625 MPa. De plus, cette tendance suit celle déjà constatée à la **partie 3.1.5.i** avec l'impact de la pression de fabrication sur la conductivité ionique de l'argyrodite. Ce résultat peut encore être mis en lien avec la compacité des pastilles. En effet, une porosité plus importante doit être présente à 63 MPa, signifiant que la stabilité mécanique et la qualité des contacts entre matériau actif et argyrodite est moindre comparée aux deux autres échantillons. Concernant la batterie pressée à

125 MPa, nous pouvons constater une réversibilité d'environ 60% au premier cycle, puis un comportement similaire à la batterie pressée à 63 MPa pour la suite du cyclage. Ainsi, la stabilité mécanique et les contacts aux interfaces sont encore insuffisants à 125 MPa.

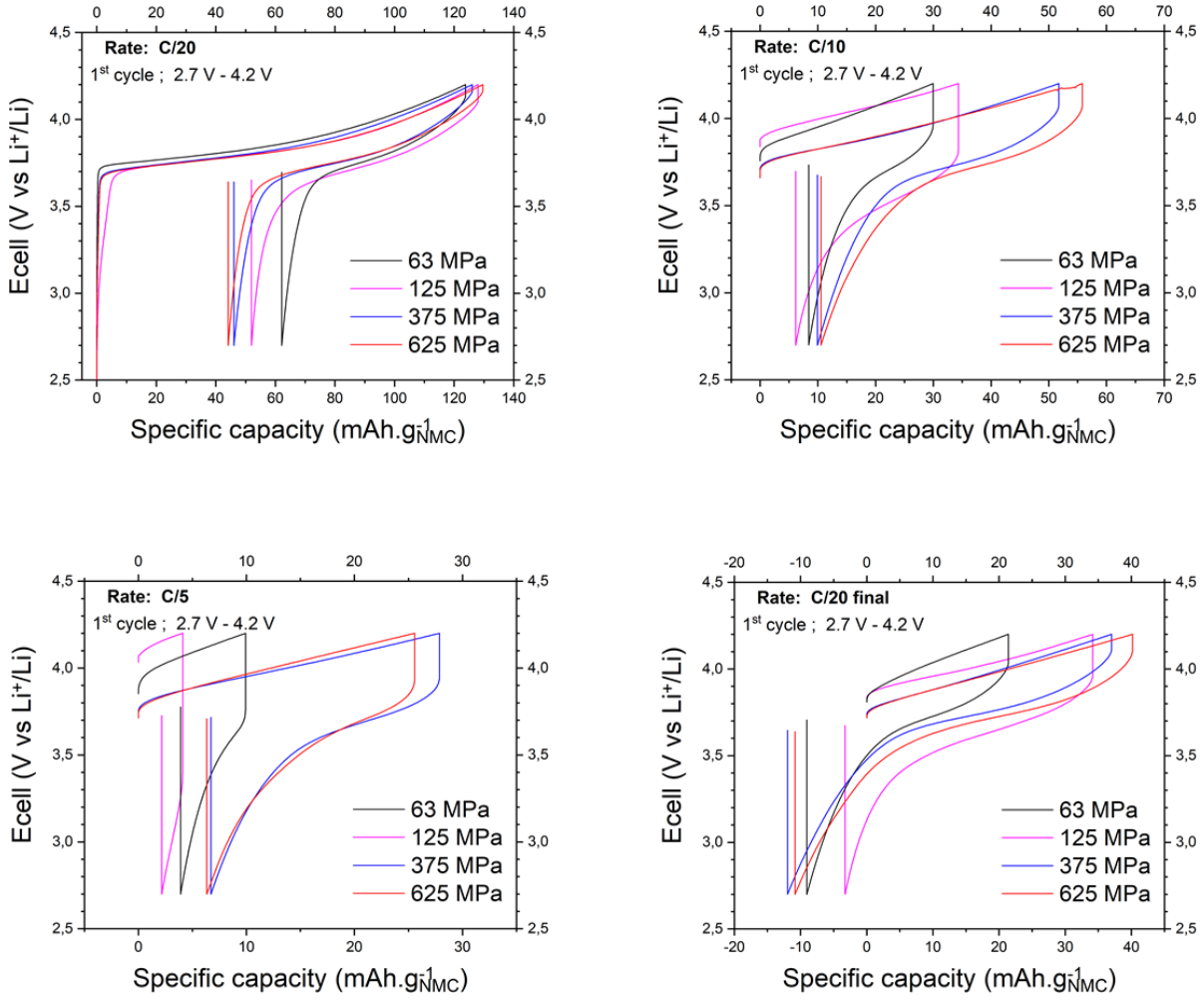


Figure II.50 : *Courbes de cyclage galvanostatique des premiers cycles de chaque C/Rate.*

La **Figure II.50** représente les courbes de cyclage galvanostatique des premiers cycles de chaque C/Rate des batteries NMC_{111} / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ assemblées à 63 MPa (courbe noire), 125 MPa (courbe magenta), 375 MPa (courbe bleue) et 625 MPa (courbe rouge). La batterie assemblée à 125 MPa est celle affichant la plus grande polarisation (dû à des défauts de fabrication durant l'assemblage). Cependant une tendance est observée, en effet plus la pression de fabrication est importante, moins la polarisation est grande. Cependant nous pouvons noter une instabilité mécanique pour la batterie assemblée à 625 MPa à C/10 au premier cycle. De même, la polarisation de cette batterie devient plus importante que celle à 375 MPa lors du

retour à C/20 pour les 3 derniers cycles. Ce résultat nous conforte donc dans l'idée d'une pression d'assemblage optimale de 375 MPa.

On observe ensuite pour les 4 batteries une perte de capacité avec l'augmentation du C/Rate. Ce phénomène peut être attribué à la variation volumique de la NMC_{111} durant la charge, ainsi que la variation volumique du lithium métallique durant la décharge. Cela a pour conséquence une augmentation volumique de la batterie, ce qui entraîne un stress mécanique, et une perte de contact plus important cycle après cycle entre le matériau actif et l'électrolyte.

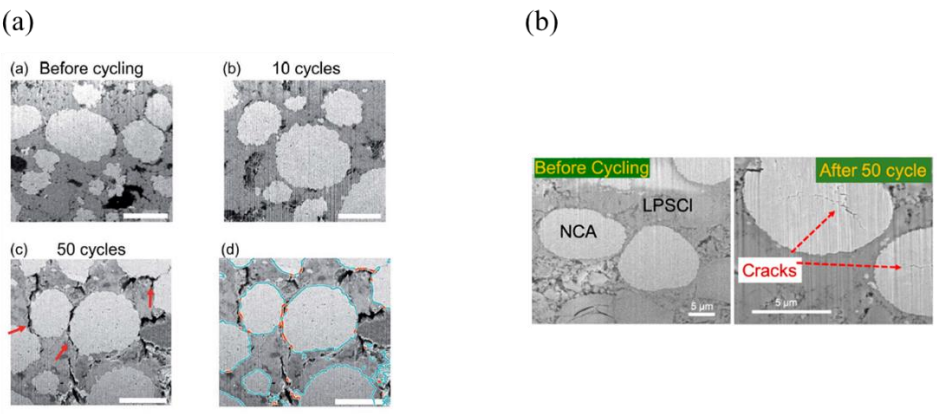


***Figure II.51** : (a) Formation de vide / perte de contact entre matériau actif et électrolyte* [311] *; (b) Formation de cracks au sein de la NCA après 50 cycles* [312]

Ces variations volumiques entraînant une perte de contact ont déjà été observées par *Ceder et al.*[311] pour la positive (cf **Figure II.51.a**). Un autre point important toujours en lien avec la variation volumique du matériau actif durant cyclage, et la formation probable de crack / fissure au sein de ce matériau positif, en raison de son expansion volumique répétée cycle après cycle. Ce phénomène entraîne aussi une perte de capacité [312] (cf **Figure II.51.b)**.

Enfin, un dernier phénomène non évoqué ici, mais dont nous discuterons en annexe, et la réactivité de l'argyrodite avec le matériau actif positif, déjà montré par *Auvergniot et al.*[283] [282]. En effet, en contact avec le matériau actif, l'argyrodite va s'oxyder en LiCl, en polysulfure P_2S_5 et soufre S^0, ayant pour conséquence la formation d'une interface résistive durant cyclage, qui peut donc entraîner une chute des performances électrochimiques de la batterie [267].

Ici encore, la pression d'assemblage est d'une grande importance au même titre que la pression durant cyclage, afin d'assurer de bons contacts entre tous les composants de la batterie. Cette étude nous a aussi montré le problème lié à la variation volumique de la NMC_{111} durant cyclage.

Ainsi, pour l'étude de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl, nous avons fait le choix d'utiliser $Li_4Ti_5O_{12}$ en matériau positif. Ainsi, la LTO ne subissant pas de variation volumique durant cyclage [313] [314] comparé à la NMC, nous diminuons le risque de stress mécanique, tout comme le risque d'oxydation de l'argyrodite, le LTO est stable chimiquement avec l'argyrodite.

4.1.2. Stabilité structurale de la phase Li_6PS_5Cl en configuration ASSB

Dans cette partie, nous allons nous assurer que la structure de l'argyrodite Li_6PS_5Cl reste stable durant la charge, afin de pouvoir focaliser notre étude sur l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl sans risque de mauvaise interprétation due à des phénomènes durant la charge de la batterie. Cette partie présente des résultats réalisés en collaboration avec *Xavier Randrema* (doctorant Renault / LRCS) pour les parties operando DRX et Neutron, et *Théodosios Famprikis* (doctorant LRCS) ainsi que l'Institut Laue-Langevin avec *Emmanuel Suard*, pour la partie operando Neutron.

i. Diffraction de rayons X operando

L'utilisation de la diffraction operando afin de suivre l'évolution structurale d'un composé durant cyclage est une technique couramment utilisée aujourd'hui [315]. Afin de s'assurer de la stabilité structurale de l'argyrodite durant la charge, nous avons monté une batterie tout-solide auto supportée de 13 mm de diamètre, LTO / Li_6PS_5Cl / NMC_{111}, à l'aide d'un moule chauffant (cf **Figure II.52.a**). En effet, le but du pressage à chaud est d'augmenter les contacts entre les différents composants de la batterie, comme nous avons pu constater l'importance des contacts dans la **partie 4.1.1**.

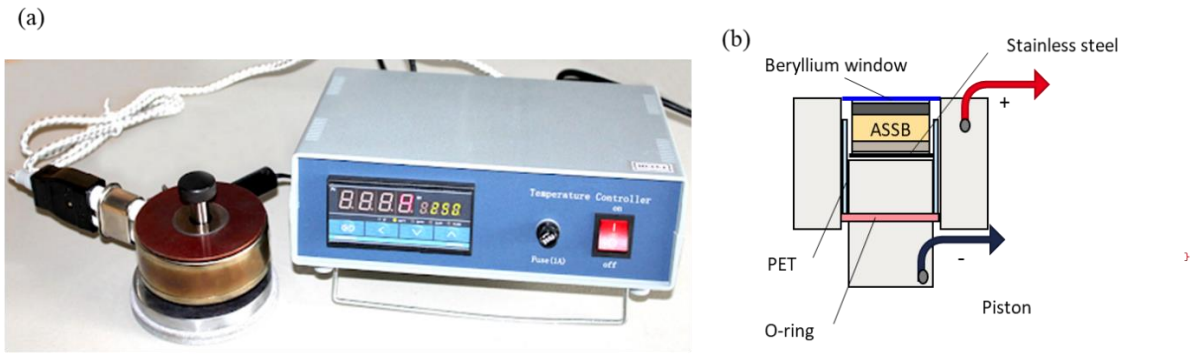


Figure II.52 : *(a) Moule chauffant utilisée pour le pressage à chaud de batterie tout-solide de 13 mm ; (b) Montage utilisé pour l'operando DRX*

Pour cela nous avons commencé par une première densification à froid de 120 mg d'argyrodite à 125 MPa, puis l'ajout des deux composites (LTO et NMC) de par est d'autre du moule, avec

cette fois une densification à chaud à 140°C pendant 5 minutes à 375 MPa. La batterie obtenue est ensuite placée dans la cellule béryllium développée par *J-B Leriche* (cf **Figure II.7** et **Figure II.52.b**). Afin d'éviter tout court-circuit, un film PET (polytéréphtalate d'éthylène) a été placé autour du piston de la cellule. Enfin, une feuille d'aluminium ultra fine est utilisée entre la NMC et le béryllium afin de protéger la fenêtre de béryllium.

La batterie a été chargée jusqu'à 2,8V vs LTO (≈ 4,35V vs Li^+/Li) à température ambiante à un régime de C/20 (≈ 45 µA.cm^{-2}). Un diffractogramme est enregistré toutes les 30 minutes, entre 2θ = 18° et 50° avec un pas de 0,03089° et une durée de 1,74 seconde pour chaque point. La **Figure II.53.a** représente l'ensemble des diffractogrammes de l'OCV (diffractogramme rouge) à la fin de charge (diffractogramme bleu) avec les pics assignés, et la charge de la batterie correspondante avec l'OCV (point rouge) et la fin de charge (point bleu) **Figure II.53.b**.

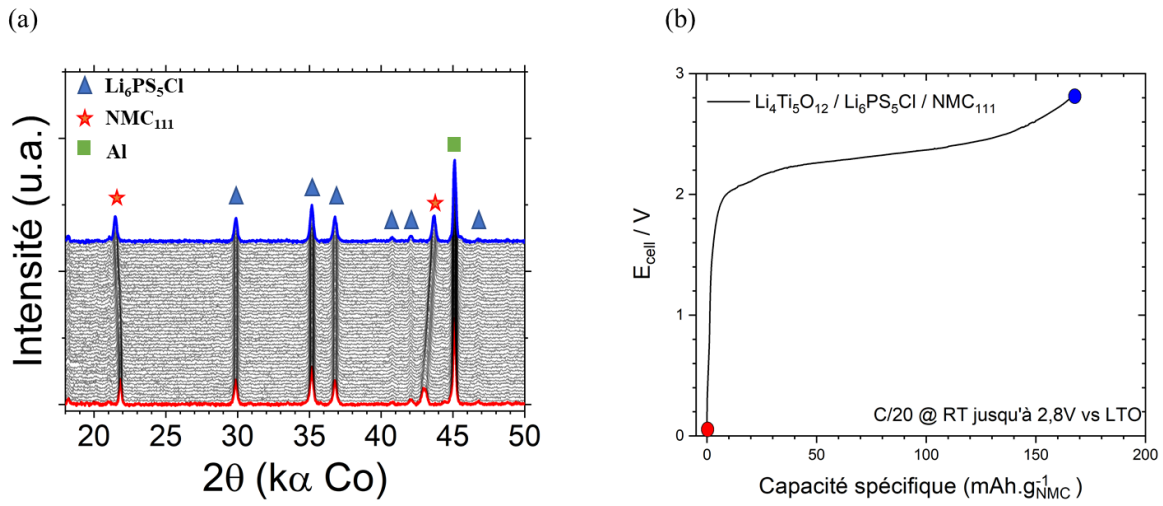


Figure II.53 : *(a) Ensemble des diffractogrammes de l'OCV (rouge) à la fin de charge (bleu) avec les pics assignés ; (b) Charge de la batterie avec l'OCV (point rouge) et la fin de charge (point bleu).*

Nous pouvons tout d'abord constater le déplacement des réflexions de la NMC (2θ = 22° pour (003) et 2θ = 43° pour (111)) correspondant à la délithiation de la NMC_{111}, ce qui indique une augmentation de la valeur du paramètre de maille hexagonale $R\bar{3}m$ « c » [316] [32]. Ce résultat confirme donc le phénomène d'expansion volumique de la NMC durant cyclage expliqué précédemment (cf **partie 4.1.1.ii**).

Nous pouvons constater également que les réflexions de l'argyrodite Li_6PS_5Cl restent identiques durant tout le processus de charge. Afin de s'en assurer, nous avons réalisé un zoom (cf **Figure II.54.a**) sur les réflexions principales de l'argyrodite à savoir la réflexion (220) à

2θ = 29,9° (cf **Figure II.54.b**), la réflexion (311) à 2θ = 35,2 ° (cf **Figure II.54.c**) et la réflexion (222) à 2θ = 36,8° (cf **Figure II.54.d**), que nous avons aussi superposé entre elles.

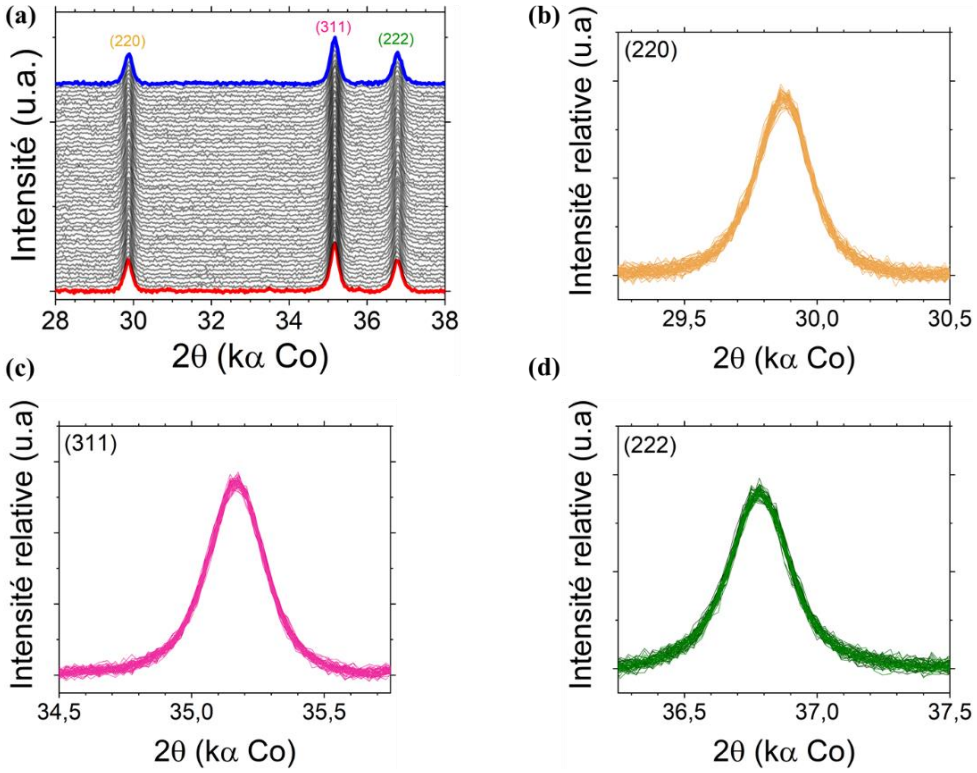


Figure II.54 : *(a) Zoom sur les réflexions principales de Li_6PS_5Cl ; (b) Ensemble des diffractogrammes de la réflexion (220) de l'argyrodite ; (c) Ensemble des diffractogrammes de la réflexion (311) de l'argyrodite ; (d) Ensemble des diffractogrammes de la réflexion (222) de l'argyrodite.*

Aucun changement n'est observé pour les réflexions de l'argyrodite Li_6PS_5Cl durant tout le processus de charge (**Figure II.54**). Ainsi, ces résultats confirment la stabilité structurale de l'argyrodite, ce qui est cohérent avec une étude similaire présentée récemment dans la littérature ou aucun changement n'est observé pour la structure Li_6PS_5Cl [317].

Cette étude montre l'importance des techniques operando. Durant cette thèse, nous avons eu la chance (*X.Randrema, T.Famprikis* et moi-même), de participer à une étude operando Neutron diffraction à l'ILL durant 5 jours, afin de valider le fonctionnement d'une nouvelle cellule operando pour diffraction de neutron, développée dans le cadre de la thèse de *Tatiana Renzi* à l'Institut Laue-Langevin en collaboration avec le LRCS et l'ICMCB. Découvrons une partie de cette étude dans les paragraphes suivants.

ii. Test de validité de cellule operando pour diffraction de neutrons

L'avantage de la technique operando pour diffraction de neutrons, par rapport à l'operando DRX, est la possibilité d'avoir accès simultanément à l'évolution structurale de tous les composants de la batterie, grâce à la haute pénétration des neutrons (haute profondeur d'analyse) et à l'excellent contraste des différents éléments qu'offre cette technique [318] [315] [319].

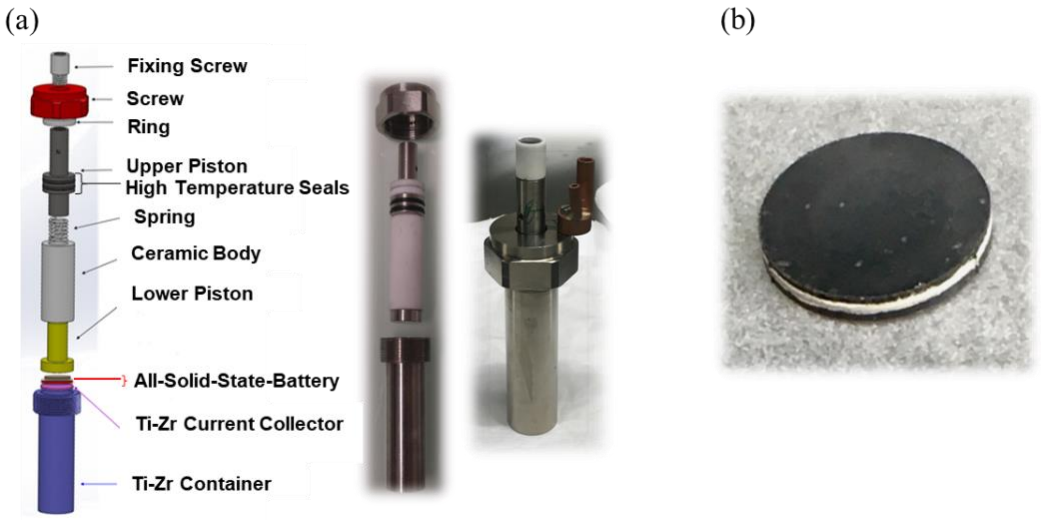


Figure II.55 : *(a) Cellule operando développée par Tatiana Renzi et Emmanuelle Suard à l'ILL ; (b) Batterie autosupportée LTO / Li_6PS_5Cl / LCO*

Pour cela, **l'Institut Laue-Langevin** (ILL) a développé une cellule permettant un cyclage *operando* de batterie tout-solide (cf **Figure II.55.a**). Cette cellule complètement transparente aux neutrons et hermétique présente l'avantage de pouvoir cycler en température (de -100° à +400°C), ainsi que la possibilité d'analyser par diffraction, la totalité de la batterie en même temps (composites LCO / LTO plus l'argyrodite).

Nous avons tout d'abord commencé par assembler une batterie autosupportée LTO / Li_6PS_5Cl / LCO de 13 mm de diamètre et 1,8 mm d'épaisseur par pressage à froid à l'aide d'une pastilleuse trois corps de 13 mm de diamètre (cf **Figure II.55.b**). Pour cela 150 mg de composite $LiCoO_2$ (composite = 57% massique Li_6PS_5Cl + 38% massique LCO + 5% massique de carbone) sont préalablement étalés sur toute la surface de la pastilleuse et légèrement pressés à la main afin d'homogénéiser cette surface. Ensuite 150 mg d'argyrodite sont ajoutés, étalés, et légèrement pressés à la main afin d'homogénéiser aussi l'argyrodite ajoutée. Enfin 130 mg de composite LTO (composite = 57% massique Li_6PS_5Cl + 38% massique LTO + 5% massique

de carbone) sont ajoutés, étalés sur toute la surface, et l'ensemble de ces trois couches sont pressées en même temps à 222 MPa pendant 5 minutes.

L'utilisation d'une pastilleuse par pressage à chaud, ou le pressage couche par couche à froid et/ou à chaud, ne nous permettait pas l'obtention de batteries autosupportées stable mécaniquement, en raison de fractures causées lors de la sortie de la batterie du dispositif, ou de la non-adhésion des couches entre elles.

Afin de tester la validité de la cellule avant notre départ pour l'ILL, nous avons cyclé une batterie autosupportée dans cette cellule operando, à 90°C dans une étuve. Cette batterie a été cyclée de 1 à 2,7V à C/50 pendant deux cycles, puis C/100 pour le dernier cycle.

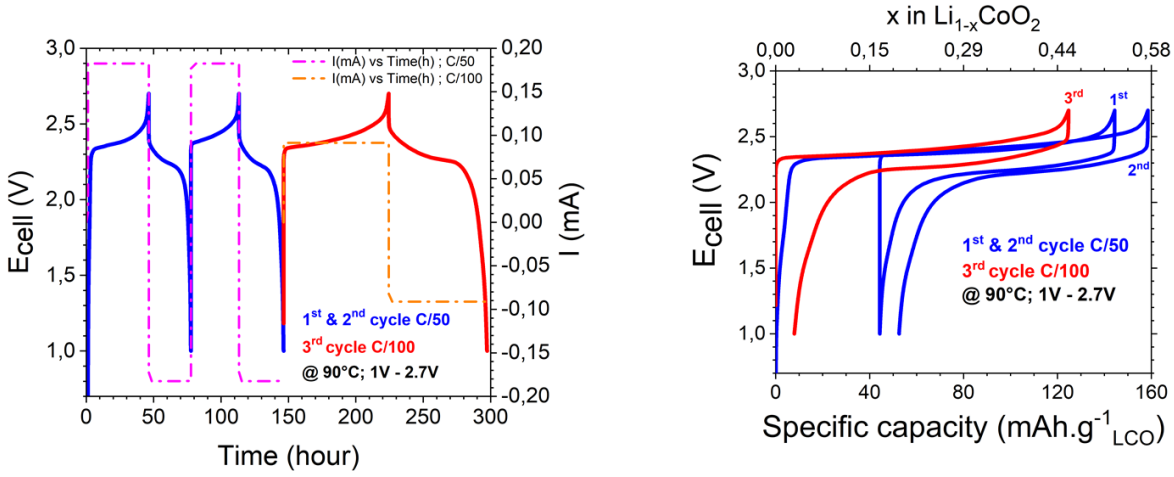


Figure II.56 : *Test de cyclage de batterie autosupportée dans la cellule ILL.*

Comme nous pouvons le constater sur la **Figure II.56**, la cellule ILL, ainsi que la batterie autosupportée, permet un bon cyclage électrochimique. En effet, la batterie cycle parfaitement bien dans la cellule en température, avec une réversibilité supérieure à 90% pour le cycle à C/100. Ce test (et de nombreux autres) étant concluant, nous avons pu lancer l'étude operando à l'ILL à Grenoble.

L'expérience *operando* a donc été réalisée sur l'instrument D20 (cf **Figure II.57.a**), avec les paramètres d'analyses suivants : takeoff = 90° ; slit = 8 mm ; λ = 2,41 Å ; temps d'enregistrement pour un diffractogramme = 4 scans toutes les 15 minutes. Pour des raisons techniques et de temps, la batterie a été cyclée à C/10, à 150°C, de 1-2,7V puis déchargée à presque 0V. Un « heat-gun » a été utilisé afin de pouvoir réaliser un cyclage en température à 150°C, et la température a été vérifiée à l'aide d'un thermocouple (mode opératoire représenté à la **Figure II.57.b**).

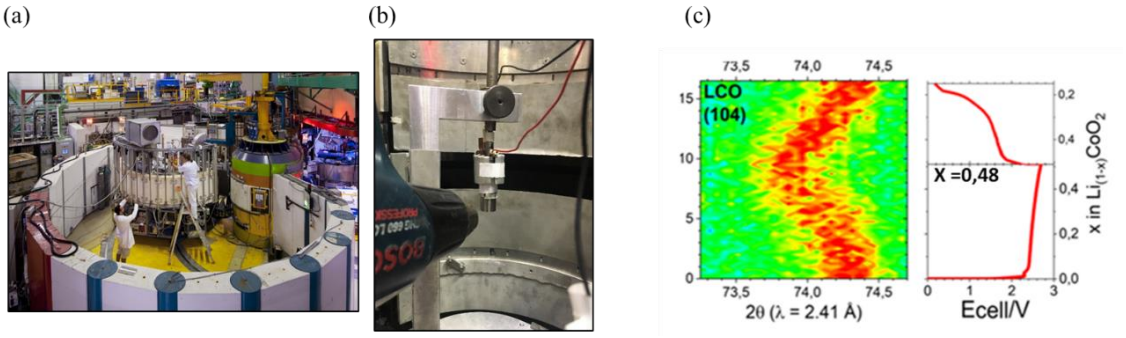


Figure II.57 : *(a) Instrument D20 ILL (photo du site Web de l'ILL) ; (b) Mode opératoire pour le cyclage operando en température ; (c) Section des diffractogrammes operandi de la réflexion (104) de* $Li_{(1-x)}CoO_2$ *avec le cyclage correspondant.*

Les résultats de cette étude ne seront pas développés spécifiquement dans ce manuscrit (étant en dehors du cadre du sujet de cette thèse), cependant malgré quelques améliorations à apporter sur le mode opératoire ainsi que la fabrication de la batterie tout-solide, pas suffisamment épaisse (qualité du signal moyen), cette expérience a été concluante et a permis de valider le bon fonctionnement de la cellule développée par l'ILL. Nous avons par exemple pu observer les phénomènes d'expansion de la structure de la LCO (shift à gauche sur les diffractogrammes operandi de la réflexion (104)) dû à l'augmentation du paramètre de maille « c » de la structure $R\bar{3}m$ durant la charge (cf **Figure II.57.c**). Ce phénomène est réversible, en effet nous pouvons observer un shift à droite sur les diffractogrammes operandi de la réflexion (104) durant la décharge.

Ainsi, une fois les améliorations apportées, cette cellule sera totalement fonctionnelle pour des analyses operandi, et permettra une analyse instantanée de l'ensemble de la batterie, à différent C/Rate, températures, et pour différents systèmes tout-solide. Il sera par exemple possible, grâce aux dimensions de la cellule, de réaliser une analyse *operando* de cellule bipolaire, voire d'un stack de plusieurs batteries tout-solide, sur une large gamme de température.

4.1.3. Stabilité chimique de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl en configuration ASSB

Dans cette dernière partie, nous allons étudier la décomposition de l'argyrodite en cyclage de batterie tout-solide, versus lithium métallique, dans les conditions optimales (pression durant cyclage ; composite positif à base de LTO) afin d'obtenir une batterie tout-solide référence $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / LTO qui nous servira pour la suite de l'étude (**Chapitre III**).

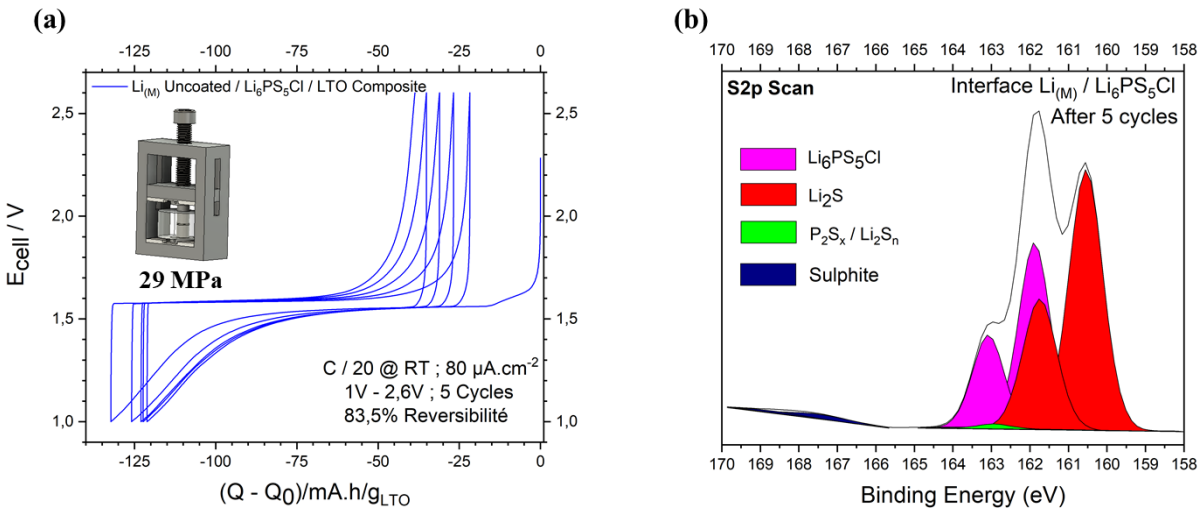


***Figure II.58** : (a) Courbe de cyclage de la batterie $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / LTO à C/20 (≈ 80 µA.cm^{-2}) ; (b) Pics de cœur XPS S 2p de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après cyclage.*

Pour cela, 85 mg d'argyrodite Ampcera sont pressés à 1T (63 MPa) pendant 2 minutes dans une matrice en PMMA de 10 mm (cf **Figure II.16**), puis environ 15 mg de composite LTO sont ajoutés et pressés à 3T (375 MPa) pendant deux minutes. Un disque de lithium métallique (de la marque GoodFellow) d'épaisseur 150 µm, préalablement gratté puis laminé, est ajouté sans être pressé. Le lithium métallique est préalablement collé sur un disque de cuivre, afin d'éviter que celui-ci ne colle sur le piston de la matrice, et de manière à pouvoir récupérer les batteries après cyclages pour les analyses XPS post-mortem. La pression appliquée durant le cyclage est de 29 MPa à l'aide du porte-échantillon de mise sous pression présenté **Figure II.27.b**.

La batterie a été cyclée de 1 - 2,6V, à C/20 (≈ 80 µA.cm^{-2}) à température ambiante, durant 5 cycles. La **Figure II.58.a** représente la courbe de cyclage de la batterie $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / LTO à C/20 (≈ 80 µA.cm^{-2}), et la **Figure II.58.b** représente les pics de cœur XPS S 2p de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après cyclage (analysé après environ 3 semaines). L'argyrodite Ampcera utilisée est le batch A.

Nous pouvons retrouver sur la **Figure II.58.b** les doublets caractéristiques traduisant la réduction de l'argyrodite versus lithium métallique, à savoir le doublet S $2p_{3/2}$ – $2P_{1/2}$ à E_l = 160,4 eV attribué au Li_2S (composante en rouge). La méthode de quantification est la même que celle expliquée en **partie 3.1.3**. Nous pouvons aisément constater une fois de plus une augmentation de l'intensité du doublet caractéristique du Li_2S en comparant l'échantillon pristine, et l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl, faisant état d'une réduction importante de l'argyrodite versus lithium métallique durant cyclage.

Nous estimons donc une quantité de soufre de Li_2S, de 60 % at., soit environ six fois supérieure à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine, égale à 12,9 % at. (**partie 3.1.3**). Ainsi nous pouvons donc conclure que l'argyrodite n'est donc pas stable chimiquement versus lithium métallique durant cyclage. En effet, comme décrit dans la littérature celle-ci se réduit en Li_2S, Li_3P et LiCl, nous avons donc la formation d'une SEI résistive. La protection de cette interface est donc essentielle, si nous souhaitons conserver de bonnes performances électrochimiques durant cyclage. Ce sera donc le travail qui sera discuté durant le **Chapitre III**.

4.1.4. Conclusion

Une fois de plus, nous avons pu constater durant cette partie l'importance de la pression, aussi bien de fabrication que durant cyclage pour les batteries tout-solide à base d'argyrodite. En effet l'application d'une pression durant cyclage est d'autant plus importante pour les batteries dites composites, ou dans le cas de l'utilisation de LTO en positive.

Nous avons aussi pu constater les problèmes inhérents à la variation volumique durant cyclage, de la NMC_{111}. L'operando DRX a pu prouver ce phénomène avec la variation de la valeur du paramètre de maille hexagonale $R\bar{3}m$ « c », de cette NMC. De plus, comme expliqué précédemment, l'argyrodite s'oxyde face à la NMC comme l'ont démontré Auvergniot et al.[283] [282]. Pour toutes ces raisons nous avons donc choisi d'utiliser de la LTO en positif versus lithium métal.

Enfin, nous avons aussi pu constater l'instabilité chimique de l'argyrodite durant cyclage versus lithium métal. En effet, celle-ci se réduit majoritairement en Li_2S. Il est donc nécessaire maintenant de se concentrer sur des méthodes de protection de cette interface. Ce sera donc l'objet d'étude du **Chapitre III**, ou des méthodes de dépôt en solution de LiCl et Li_2S sur la surface du lithium métal seront étudiés, ainsi que des méthodes de dépôts par Atomic Layer Deposition de Li_3PO_4 et Al_2O_3 sur des pastilles d'argyrodite, et sur lithium métallique.

5. Conclusion générale

Durant ce chapitre, nous avons pu aborder les différentes problématiques, associées aux systèmes tout-solide à base d'argyrodite Li_6PS_5Cl.

Tout d'abord, lors de la **partie 3.1**, nous avons pu constater la complexité de la synthèse par voie sèche. En effet, bien que les analyses DRX, RAMAN et XPS nous ont confirmé la phase Li_6PS_5Cl de l'argyrodite lors des différentes synthèses réalisées durant la première année de

thèse, la difficulté de reproductibilité exacte d'un batch à un autre, nous a amenés à acheter une argyrodite commerciale Li_6PS_5Cl (Ampcera), afin de réaliser une étude précise des interfaces via un seul et unique batch. Les différences observées d'un batch à un autre des argyrodites synthétisées, reste mineur, mais peuvent avoir une influence non négligeable, notamment d'un point de vue des conductivités ioniques, différentes suivant les 3 argyrodites présentées dans cette partie. Cette différence de conductivité peut être due à la présence plus ou moins importante de Li_2S, mais aussi à la différence de morphologie des 3 argyrodites observée par MEB.

L'étude par cyclage galvanostatique nous a permis de déterminer une plage de stabilité de 1,95V – 2,55V pour Li_6PS_5Cl Ampcera.

En ce qui concerne la conductivité ionique, une forte dépendance à la pression a été observée, qu'il s'agisse de la pression de fabrication ou la pression appliquée durant cyclage. D'après notre étude, la pression appliquée durant la mesure semble avoir un impact plus important que celle de fabrication. Ce résultat démontre bien que la compacité de l'argyrodite n'est pas optimale, en effet une faible porosité demeure, ce qui influe sur les chemins de diffusion du lithium. La pression aide donc à réduire cette porosité résiduelle, et donc à augmenter les voies de diffusion du lithium.

L'impact de la pression est un paramètre capital en tout-solide, et à tous les niveaux, comme nous l'avons démontré pour la stabilité électrochimique de l'argyrodite (**partie 3.2**), la stabilité mécanique versus lithium métal (**partie 3.3.1**), ainsi qu'en système complet versus NMC ou LTO (**partie 4.1.1**). En effet, la pression aide à augmenter les contacts, donc à améliorer les échanges électrochimiques, néanmoins une pression optimale a dû être trouvée, notamment versus lithium métal, afin d'éviter un fluage trop important du lithium au travers de l'argyrodite. **Dans notre cas, nous avons validé une pression de 29 MPa, en diamètre 10 mm**.

L'amélioration des contacts grâce à la pression, signifie aussi plus de surface de contact avec l'argyrodite, donc une possible dégradation plus élevée avec la pression. En effet, l'étude avec l'utilisation de VGCF et Carbon Black a bien démontré qu'une surface spécifique plus grande, ainsi qu'une pression durant cyclage plus importante, engendre une dégradation accrue (**partie 3.2.1.iv**).

En ce qui concerne la dégradation chimique, nous avons pu constater une réactivité importante de l'argyrodite versus lithium métal, aussi bien avec que sans courant (**partie 3.3.2**). En effet, l'argyrodite se réduit en Li_2S, Li_3P et LiCl, ce qui conduit à la formation d'une interphase

résistive, d'où la nécessité de maîtriser cette interface à l'aide d'une couche protectrice, ce qui sera l'objectif du **Chapitre III**.

La densité de courant semble avoir un faible impact sur la dégradation de l'argyrodite (mais non négligeable surtout en fonction de la densité appliquée dans le temps). Cependant il est à noter que la réduction de l'argyrodite par contact vis-à-vis du lithium métallique est très importante durant les premières 24h (environ 50 % at).

Enfin, grâce aux manipulations operando, nous avons néanmoins pu constater une stabilité structurale de l'argyrodite durant cyclage.

Ce chapitre démontre donc toute la complexité des systèmes de stockage tout-solide, notamment avec les paramètres clés, tels que la pression, la stabilité mécanique et chimique des interfaces, ainsi que la stabilité mécanique et structurale des électrolytes solides. La principale difficulté réside dans comment conjuguer les différentes problématiques et solutions ensemble, et de façon optimale. Et si nous essayons de voir encore plus loin, les futurs défis seront associés au système d'intégration de ces futures batteries tout-solide (pouch cell ; 18650 ; pastilles…). Les avancées sont rapides dans ce domaine, mais le chemin à parcourir avant d'avoir un système fonctionnel reste encore long.

Chapitre III : Protection de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique

1. Introduction

Au-delà de la densité d'énergie et de la stabilité thermique supérieure des électrolytes solides par rapport aux électrolytes liquides, rappelons que l'enjeu majeur de la technologie tout-solide est de pouvoir utiliser le lithium métallique en tant qu'électrode négative, là où les électrolytes liquides échouent en raison de la formation incontrôlée de dendrites et du risque d'inflammabilité élevé des électrolytes liquides.

En effet, aux prémices de la technologie tout-solide, les conducteurs ioniques étaient perçus comme la solution afin d'éviter la formation de dendrites. Cependant il est avéré aujourd'hui que ce problème persiste aussi avec cette technologie. De plus, comme nous l'avons démontré à la **partie 3.3.2 du Chapitre II** l'argyrodite se décompose chimiquement vis-à-vis du lithium métallique. De bonnes interphases protectrices sont considérées comme l'une des clés du succès des batteries tout-solide. Par conséquent, il est donc primordial de maîtriser ces interfaces.

Durant ce Chapitre, nous allons donner un aperçu des différentes stratégies de stabilisation de l'interface lithium métallique / électrolyte employées dans la littérature, puis nous présenterons une tentative de protection par un coating en solution de Li_2S et LiCl, puis une seconde stratégie via un dépôt par Atomic Layer Deposition (ALD) de Li_3PO_4 ou Al_2O_3 sur des pastilles d'argyrodite.

2. Stratégies de stabilisation de l'interface $Li_{(M)}$ / électrolyte solide

2.1. Utilisation d'alliages

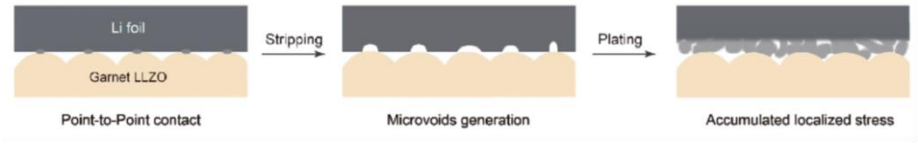
De nombreuses stratégies sont employées afin de pallier les problèmes liés aux interfaces. Parmi elles, l'utilisation d'alliages est l'une des plus courantes. En effet, des alliages de type Li-M (M = In, Sn, Al, Mg, etc…) [320] [321] [322] [323] utilisés à la place du lithium métallique seul, permettent d'obtenir une interface relativement stable chimiquement, mais au prix d'une densité

énergétique plus faible. Effectivement, ces anodes alternatives ont un potentiel plus élevé que le lithium métallique et par conséquent conduisent à une tension de fonctionnement plus faible. De plus, le prix de certains de ces alliages, relativement élevé, n'intéresse pas ou peu les industriels.

2.2. Utilisation d'interphases polymères

L'utilisation de polymères est de plus en plus courante. En effet, de par leur malléabilité, certains polymères tels que le PEO (Polyethylene oxide) permettent d'une part une amélioration des contacts aux interfaces, mais aussi une diminution de la réactivité chimique de l'électrolyte solide vis-à-vis du lithium métallique. Récemment, *Zhang et al.*[137] ont utilisé du PDMS (polydimethylsiloxane) à l'interface entre le lithium métallique et du grenat LLZO. L'interface LLZO / $Li_{(M)}$ n'étant pas idéale en raison des inhomogénéités de surface du LLZO, il existe de nombreuses zones de vide (**Figure III.1.a**). L'augmentation de la densité de courant, ainsi que le temps de cyclage, ne font qu'accentuer ces défauts à l'interface, ce qui peut donc conduire à la formation de dendrites durant le cyclage, déjà observées par MEB *operando* en cellule symétrique (**Figure III.1.b**).

(a)



(b)

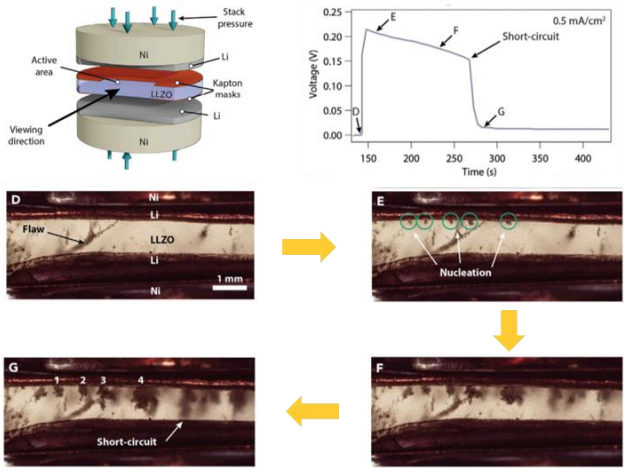


Figure III.1 : *(a) Schéma du stress mécanique engendré à l'interface LLZO/$Li_{(M)}$* [137]*; (b) Formation de dendrites observée par microscopie operando en cellule symétrique $Li_{(M)}$ / LLZO / $Li_{(M)}$* [106]

Le PDMS étant malléable, il permet d'une part d'augmenter les contacts à l'interface PDMS / $Li_{(M)}$. D'autre part, étant de nature hyperélastique, le PDMS a une bonne résistance au stress mécanique engendré par le processus de stripping / plating durant les cycles répétés (**Figure III.2.a**).

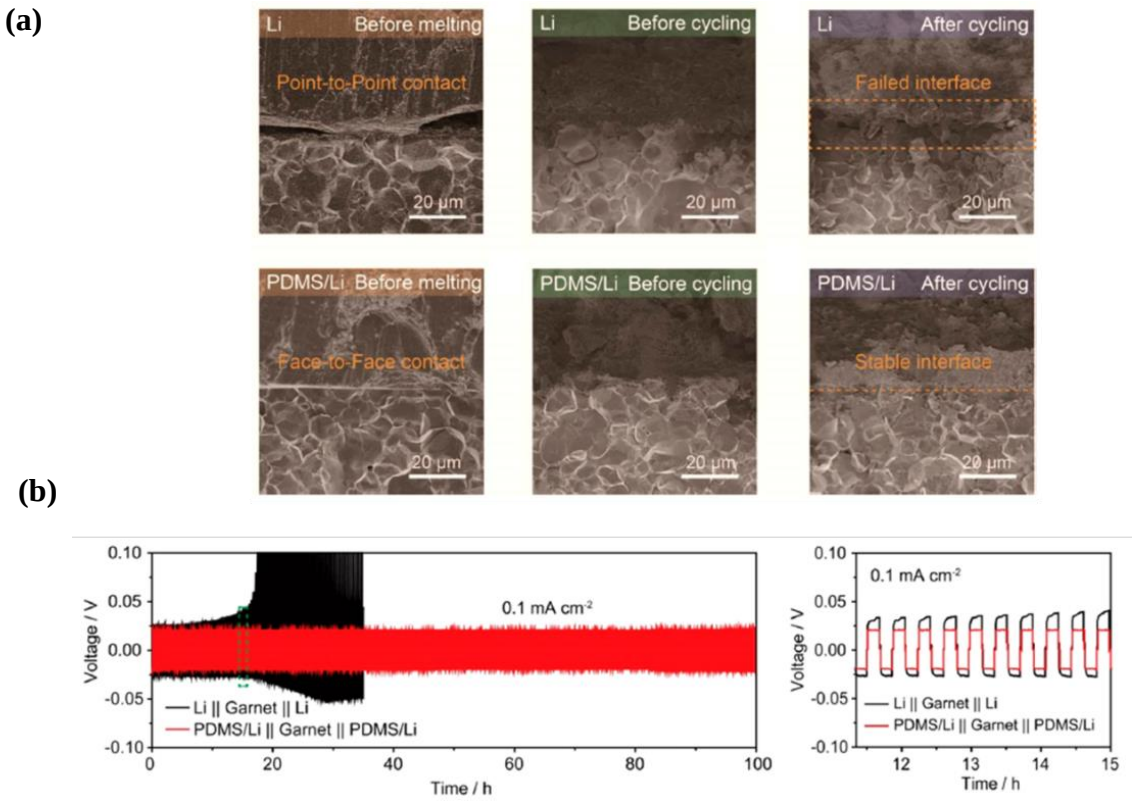


Figure III.2 : *(a) Interface LLZO / $Li_{(M)}$ avec et sans PDMS* [137] *; (b) Cyclage en cellule symétrique avec (rouge) et sans PDMS (noir)* [137]

Ainsi, la cellule symétrique utilisant une interface PDMS entre le lithium et le LLZO, démontre une meilleure tenue en cyclage (plus de 100h contre environ 35h sans), ainsi que peu de variations de polarisation (**Figure III.2.b**).

2.3. Formulation d'électrolytes hybrides (polymère / inorganique)

Dans un registre similaire, l'utilisation du PEO est très courante, pour la fabrication de composites polymère-solide inorganique [324], afin d'augmenter la stabilité mécanique de l'argyrodite, mais aussi de diminuer la réactivité de celle-ci vis-à-vis du lithium métallique. En 2018, *Zhang et al.*[325] ont réalisé divers composites à base de PEO (2 à 20 % massique) et d'argyrodite Li_6PS_5Cl.

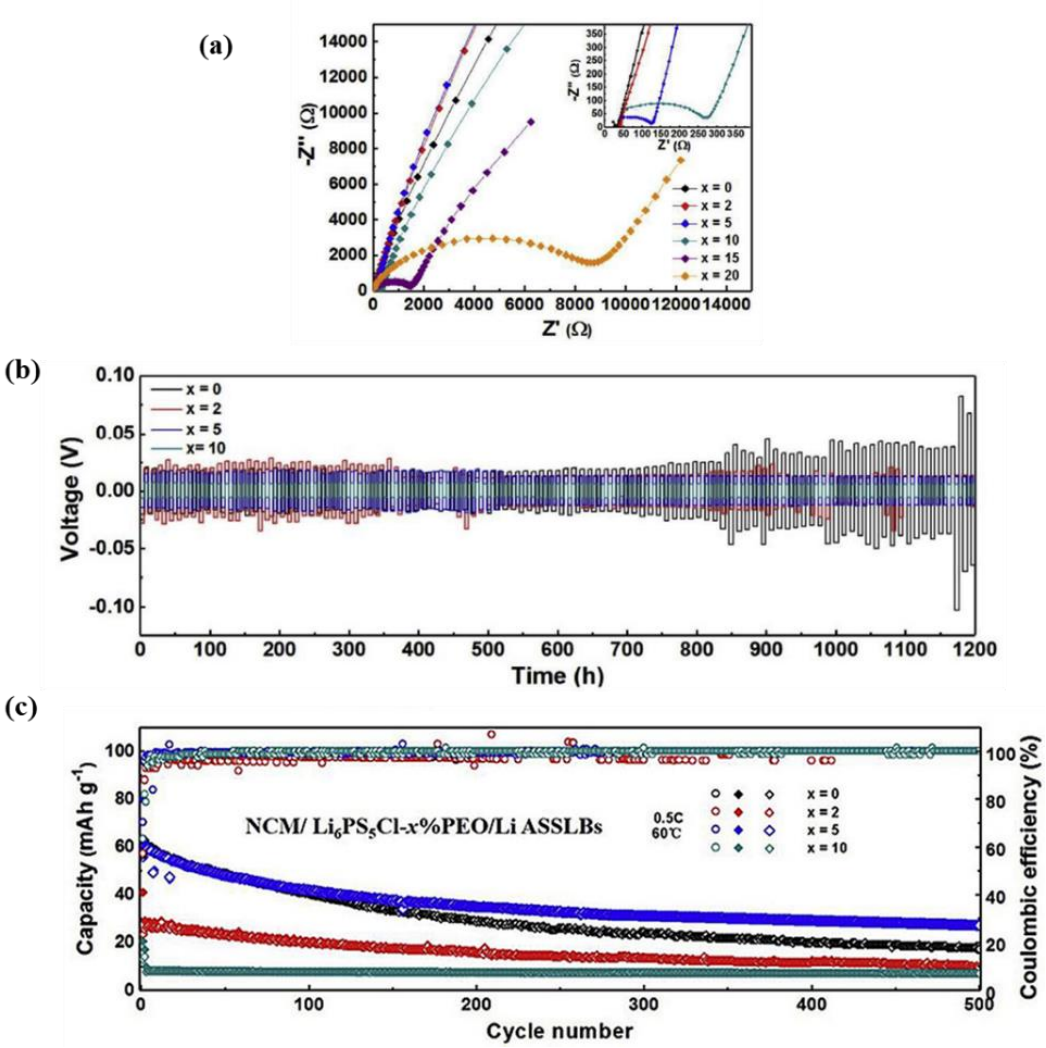


Figure III.3 : *(a) Impédances des composites Li_6PS_5Cl / x% PEO* [325] *; (b) Polarisations galvanostatique des mélanges composites en symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl- x% PEO / $Li_{(M)}$ à 300 µA.cm^{-2}* [325]*; (c) Cyclages galvanostatique de batteries tout-solide NMC / Li_6PS_5Cl- x% PEO / $Li_{(M)}$* [325]

Les mesures de conductivités ont été réalisées sur les différents mélanges composites (**Figure III.3.a**). Une électrode composite contenant 5% de PEO est celle qui possède ainsi la meilleure stabilité électrochimique (**Figure III.3.b**) ainsi que les meilleures performances en cyclage (**Figure III.3.c**).

L'équipe de *Janek* a aussi démontré l'efficacité du PEO en tant qu'interface protectrice pour l'argyrodite face au lithium métallique [326]. Dans cette étude, l'équipe de *Janek* a démontré une légère réactivité du PEO vis-à-vis de l'argyrodite, avec la formation à l'interface PEO / Li_6PS_5Cl de LiF et de polysulfures. Cependant cette couche intermédiaire permettrait aussi de réguler la réactivité de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique, via la diffusion des polysulfures de l'interface Li_6PS_5Cl / PEO à l'interface PEO / $Li_{(M)}$.

Un autre atout du PEO est sa malléabilité. En effet, utilisé en mélange composite avec l'argyrodite, cela permettrait une mise en forme plus adéquate pour une production industrielle, sous forme de film mince. En effet, *Luo et al*.[327] ont obtenu un film d'argyrodite-PEO en pourcentage massique respectif 95/5, de 65 µm d'épaisseur (**Figure III.4.a**), qui d'une part permet une meilleure tenue au stress mécanique à l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl (**Figure III.4.c**), une meilleure mise en forme, mais surtout une cyclabilité assez exceptionnelle, avec une tenue sur plus de 1000 cycles à un régime de 1C, à 60°C, versus Li-In (**Figure III.4.b)**.

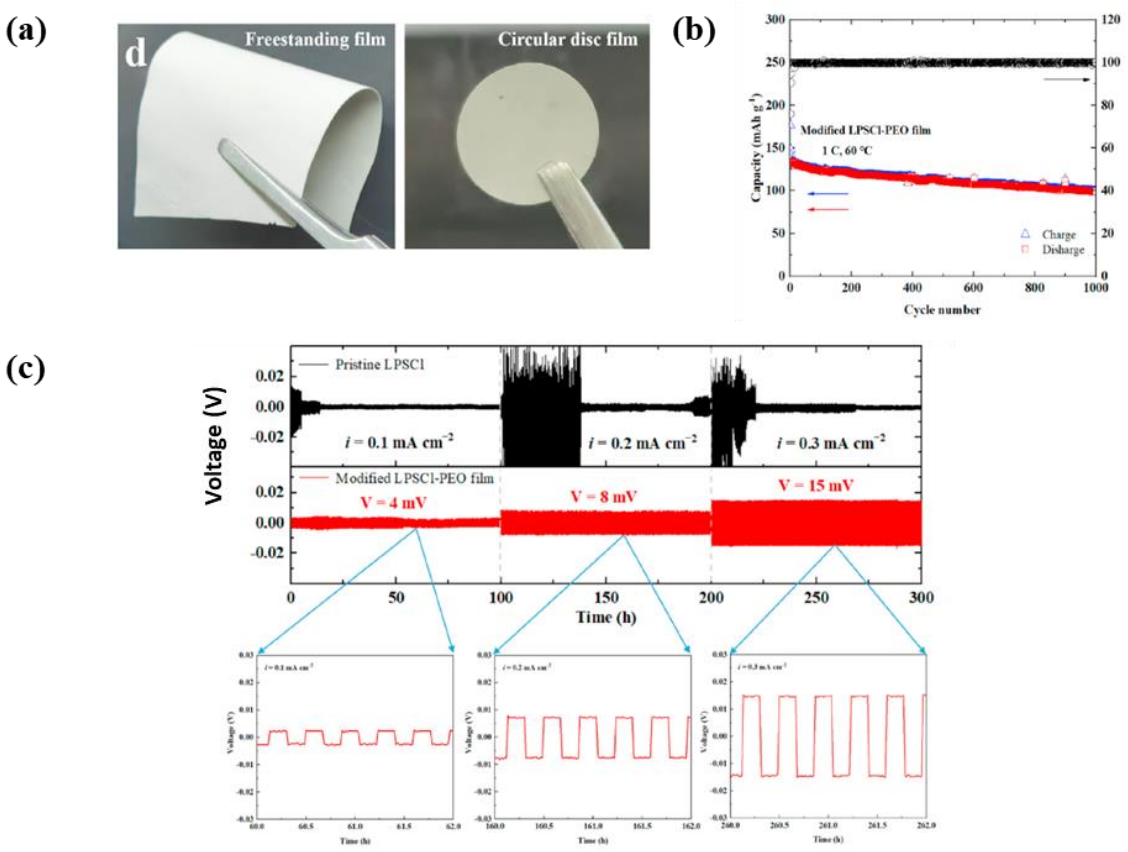


Figure III.4 : *(a) Film de PEO-Li_6PS_5Cl ; (b) Cyclage galvanostatique de batterie LNO@NCM_{721}// LPSCl-PEO //Li–In ; (c) Polarisation galvanostatique de cellule symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ en noir, et $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl- 5% PEO / $Li_{(M)}$ en rouge* [327]

Cependant, l'utilisation de PEO présente quelques désavantages, notamment la nécessité d'une température de fonctionnement entre 60 et 80°C, afin d'obtenir de bonnes conductivités ioniques, et d'autre part sa décomposition à 3,9V [328], qui est aussi un autre problème.

2.4. Dopage de l'argyrodite

Une autre stratégie afin de diminuer la décomposition de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique, consiste à doper l'argyrodite. En effet, l'ajout de certains cations ou anions permet d'améliorer la stabilité chimique et électrochimique des argyrodites.

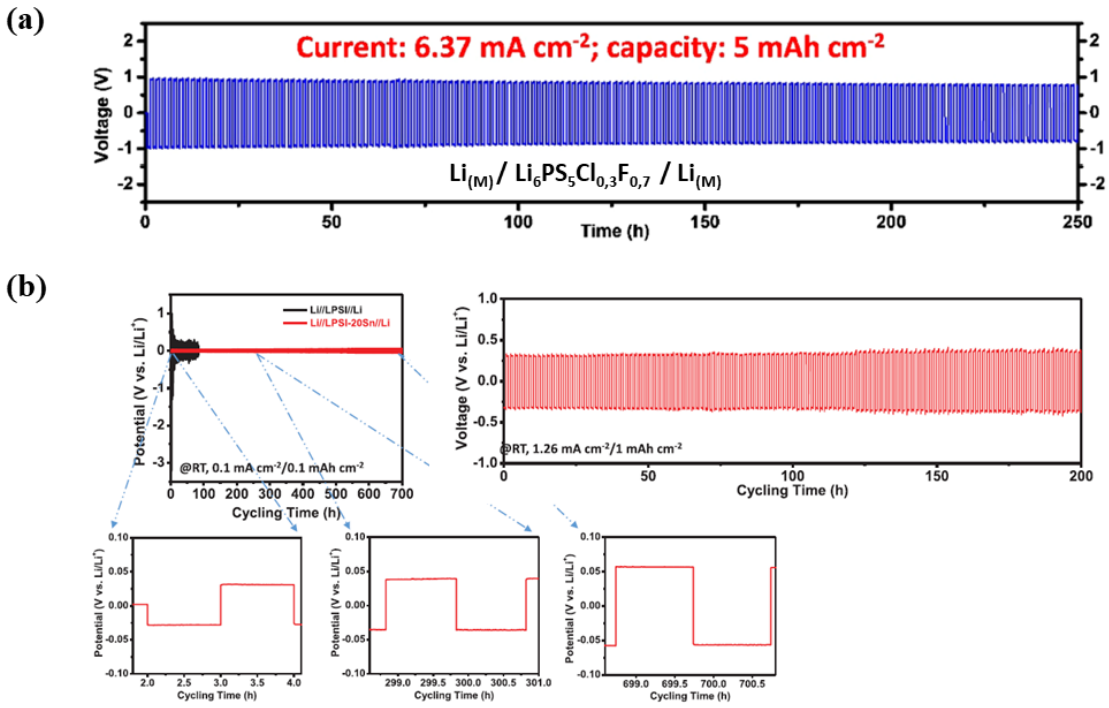


Figure III.5 : *(a) Cellule symétrique $Li_{(M)}$ / $Li_6PS_5Cl_{0.3}F_{0.7}$ / $Li_{(M)}$* [303]*; (b) Cellule symétrique $Li_{(M)}$ / LPSI-20Sn / $Li_{(M)}$* [261]

En 2020, le groupe de *Sun et al.*[303] a réussi à améliorer la stabilité chimique et mécanique de l'argyrodite Li_6PS_5Cl par fluoration. L'argyrodite $Li_6PS_5Cl_{0.3}F_{0.7}$ obtenue par synthèse tout-solide (ball-milling puis recuit), en substituant une partie du LiCl, par du LiF, démontre une stabilité durant plus de 1000 heures à 1,27 $mA.cm^{-2}$ en cellule symétrique $Li_{(M)}$ / $Li_6PS_5Cl_{0,3}F_{0,7}$ / $Li_{(M)}$ (**Figure III.5.a**). Cette stabilité étant expliquée par une argyrodite plus dense, et ayant une morphologie permettant une meilleure tenue au stress mécanique, ainsi que par la formation *in-situ* de LiF à l'interface $Li_{(M)}$ / $Li_6PS_5Cl_{0.3}F_{0.7}$. Cette même équipe de recherche a également démontré que la substitution de P(+V) par du Sn(+IV) dans Li_6PS_5I afin d'obtenir l'argyrodite optimisée LPSI-20Sn [261], permet aussi une meilleure stabilité versus $Li_{(M)}$ jusqu'à des densités de courant de 1,27 $mA.cm^{-2}$ pendant 200h (**Figure III.5.b**), avec une conductivité ionique multipliée par 125 ($3{,}5.10^{-4}$ $S.cm^{-1}$ contre $2{,}8.10^{-6}$ $S.cm^{-1}$ pour Li_6PS_5I) ainsi qu'une stabilité à l'air grâce à la forte liaison Sn-S.

D'autres exemples de substitutions, telles que celle de S^{2-} par O^{2-} dans Li_6PS_5Br permet une meilleure stabilité à l'air ainsi que vis-à-vis de $Li_{(M)}$, et une meilleure tenue à haut potentiel [329]. Enfin, dans un dernier exemple, *Chen et al.*[330] démontrent que le co-dopage de ZnO dans Li_6PS_5Br (afin de former $Li_{6-2x}Zn_xPS_{5-x}O_xBr$), permet la suppression de dendrites, une stabilité chimique versus $Li_{(M)}$, ainsi qu'une stabilité à l'air, notamment grâce à la formation *in-situ* d'interfaces de LiZn et Li_3OBr à l'interface $Li_{(M)}$ / Argyrodite.

2.5. Dépôts d'interphases par CVD / PVD/ ALD

Les techniques de dépôt par CVD / PVD ou ALD sont aussi largement employées. Ces techniques présentent l'avantage d'un recouvrement de surface total, plus homogène et uniforme que les dépôts en solution. De plus, il est possible de contrôler l'épaisseur à l'échelle nanométrique. Parmi les éléments déposés les plus connus, nous pouvons citer l'alumine [331] ou encore Li_3PO_4 [332], qui permettent d'une part d'améliorer les contacts à l'interface, et d'autre part de diminuer la réactivité chimique entre le lithium et l'électrolyte solide.

2.6. Utilisation de composés binaires de lithium

Une stratégie couramment répandue concerne l'utilisation de composés binaires de lithium. En effet, ces composés présentent une grande stabilité électrochimique et chimique vis-à-vis du lithium métal. En 2016, *Ceder et al.*[167] ont déterminé via une étude thermodynamique théorique, la stabilité électrochimique (**Figure III.6.a**) de certains de ces éléments (LiF, LiCl, LiI, Li_2S…). La stabilité de ces composés vis-à-vis du lithium est une évidence, puisqu'il s'agit la forme la plus réduite possible de chacun des éléments concernés, tous sont donc au même niveau, c'est-à-dire qu'ils sont stables jusqu'à 0V vs. Li^+/Li. Ce qui est intéressant dans cette étude est leur stabilité en oxydation, ou l'on peut voir que LiF est stable jusqu'à plus de 6V vs. Li^+/Li. D'après cette étude théorique, LiF affiche donc la plus grande fenêtre de stabilité suivie par LiCl. Dans une autre étude, expérimentale cette fois, l'utilisation d'une couche de LiF ou LiI déposée en phase gaz, permet une stabilisation de l'interface $Li_{(M)}$ / $Li_7P_3S_{11}$ [333]. En effet, l'étude en cellules symétriques démontre une plus longue durée de vie pour celles contenant une interface LiF ou LiI (**Figure III.6.b**), ainsi que l'étude en batterie complète, qui démontre une tenue en capacité plus importante dans le temps, pour les batteries avec une interface de LiF ou LiI (**Figure III.6.c**). Ainsi, cette étude est en accord avec l'étude théorique de *Ceder*. De plus, l'interface LiF semble plus efficace que l'interface LiI, comme le démontre *Ceder* dans son étude théorique (**Figure III.6.a**).

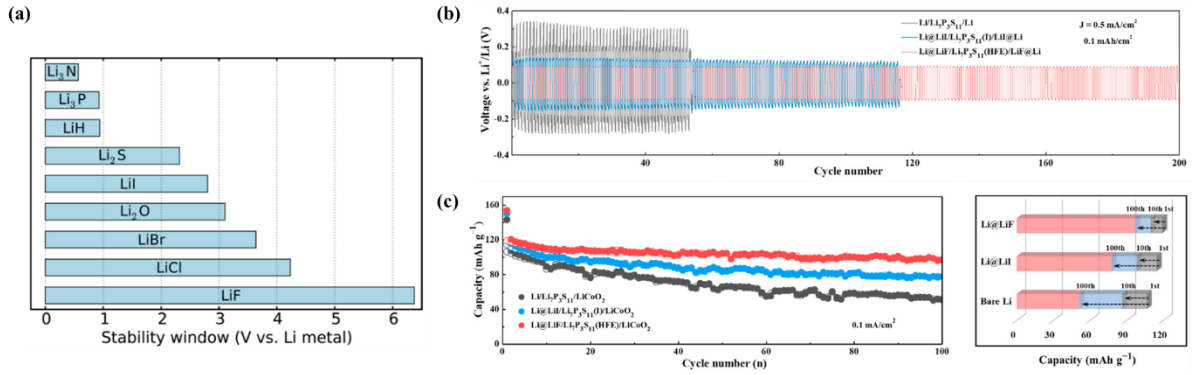


Figure III.6 : *(a) Fenêtre de stabilité de composés de lithium binaire vis-à-vis du $Li_{(M)}$; (b) Cellules symétriques $Li_{(M)}$ / $Li_7P_3S_{11}$ / $Li_{(M)}$ (noir), $Li_{(M)}$ coaté LiI / $Li_7P_3S_{11}$ / $Li_{(M)}$ coaté LiI (bleu), $Li_{(M)}$ coaté LiF / $Li_7P_3S_{11}$ / $Li_{(M)}$ coaté LiF (rouge) ; (c) Batteries tout-solide $Li_{(M)}$ / $Li_7P_3S_{11}$ / $LiCoO_2$ avec lithium coaté LiI (bleu) ou LiF (rouge)* [333].

Ainsi, parmi tous les composés binaires du lithium, le fluorure de lithium est celui qui concentre toutes les attentions. En effet, comme dit précédemment, le LiF est l'élément présentant la fenêtre de stabilité la plus grande vis-à-vis du lithium métallique. La principale difficulté réside dans le procédé de dépôt du LiF. En effet, le LiF n'étant pas soluble dans la grande majorité des solvants, la majeure partie des études démontrent des tentatives de dépôt par phase gaz [334] [335]. Le LiCl est aussi couramment employé [336] [337], y compris vis-à-vis de l'argyrodite [338].

2.7. Stratégies utilisées pour cette étude

Ainsi, dans le cadre de ce sujet d'étude nous avons choisi deux approches distinctes :

- **Première approche : dépôt en solution**

Déposer une interface de LiCl ou Li_2S sur la surface du lithium métallique. Ces composés ont été choisis pour deux raisons : d'une part du fait de leurs bonnes stabilités versus $Li_{(M)}$, et d'autre part, ces deux composés sont des produits de dégradation de l'argyrodite par rapport au lithium métallique, et sont donc stables vis-à-vis de celui-ci.

- **Deuxième approche : ALD**

Dans un second temps, nous avons opté pour un dépôt par ALD d'alumine et de Li_3PO_4 à la surface de l'argyrodite. Ces deux éléments sont déjà reconnus stables vis-à-vis du lithium. Le but ici est de déposer une fine couche nanométrique, et de vérifier tout d'abord la stabilité de

cette couche vis-à-vis de l'argyrodite, puis son efficacité afin de diminuer la décomposition de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique.

3. Protection de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique : dépôt de LiCl et Li_2S à la surface du lithium métallique

Cette partie traite de la première stratégie employée, à savoir le dépôt en solution de LiCl ou Li_2S à la surface du lithium métallique, la stabilité mécanique des dépôts, ainsi que leurs efficacités d'un point de vue chimique et électrochimique sont discutées.

3.1. Dip-coating de LiCl et Li_2S

Le premier défi à relever concernant le dépôt de LiCl et Li_2S, consistait à trouver un solvant stable vis-à-vis du lithium métallique, ainsi que les espèces à déposer.

3.1.1. Sélection des solvants

Une sélection de 5 solvants anhydres, disponible au LRCS, a été réalisée : l'éthanol anhydre ; le THF (tétrahydrofurane) ; le DME (diméthoxyéthane) ; le DMF (N,N-diméthylformamide) et le DMSO (diméthylsulfoxyde). Afin de réaliser ces tests, une rondelle de lithium métallique de 10 mm de diamètre a été plongée dans chacun de ces solvants pendant environ 20 secondes, avant de la retirer et de la laisser sécher (tout cela en boîte à gants, sous argon). Le résultat de ce test démontre une stabilité du lithium métallique dans le THF et DME. Dans l'éthanol anhydre, comme attendu, le lithium métallique se décompose (dissout), tandis que dans le DMF, une décomposition lente est observée après l'avoir retiré du solvant. Enfin, le lithium ne semble pas se décomposer dans le DMSO, cependant, afin d'éviter une réaction chimique de surface avec le soufre du DMSO, ce solvant n'a pas été retenu.

Dans un second temps, 200 mg de LiCl ou Li_2S ont été dissous dans chacun de ces solvants, par agitation à température ambiante pendant 24h. Le LiCl est soluble dans les deux solvants, cependant une solution légèrement trouble est observée dans le DME, ce qui n'est pas le cas du THF (LiCl totalement soluble). Le Li_2S est en revanche insoluble dans les deux solvants, il s'agit donc d'une dispersion de Li_2S solide dans les deux cas. En revanche, après 24h, le mélange Li_2S / THF change légèrement de couleur en passant d'une solution de couleur blanche, à une couleur jaunâtre (hypothèse de formation probable de soufre élémentaire). Ainsi, les dépôts de LiCl ont été réalisés dans un mélange LiCl / THF, et les dépôts de Li_2S dans un mélange Li_2S / DME.

Afin de s'assurer que l'on retrouve bien les formes cristallines de ces solides après évaporation des solutions (LiCl dans le THF ; Li_2S dans le DME), des analyses DRX ont été réalisées avant et après les avoir immergés, mélangés en solution pendant 24h, et évaporés (**Figure III.7**). Comme nous pouvons le constater, aussi bien pour le Li_2S (**Figure III.7.a**) que pour le LiCl (**Figure III.7.b**), aucune différence n'est à constater, avant et après immersion en solution. Nous pouvons donc conclure que le LiCl est stable dans le THF et que le Li_2S est stable dans le DME, au moins pour 24h de mélange.

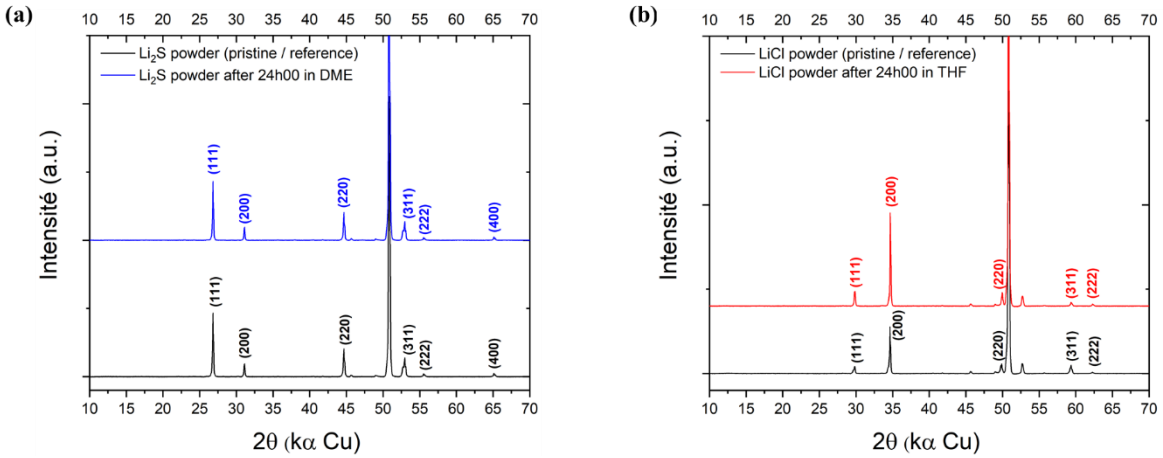


Figure III.7 : *Diffractogrammes de rayon X de (a) Li_2S pristine (noir) et Li_2S après 24h de mélange dans le DME anhydre (bleu) ; (b) LiCl pristine (noir) et LiCl après 24h de mélange dans le THF anhydre (rouge), avec leurs positions de Bragg respectives.*

3.1.2. Procédé de dépôt

Pour procéder au dip-coating, du lithium métallique de la marque GoodFellow de 150 µm d'épaisseur a été utilisé, ainsi que du mylar (Polyéthylène Téréphtalate, PET) afin de déposer le LiCl ou Li_2S sur une seule face du lithium métallique.

Dans un premier temps, la surface du lithium métallique est grattée à l'aide d'une lame de scalpel plate (non incurvée) afin de retirer d'éventuelles couches d'espèces telles que du LiOH du Li_2CO_3 ou du Li_2O de la surface du lithium. Dans un second temps, le lithium métallique est laminé afin d'obtenir une surface plane (**Figure III.8.a.1 ; Figure III.8.b**). Le lithium métallique est ensuite collé à la surface d'une feuille de mylar (légèrement pressé manuellement sur le mylar), afin de réaliser les dépôts sur une surface du lithium métallique seulement. Dans le même temps, la solution (ou suspension) de coating est préparée en ajoutant du LiCl dans 5 ml de THF ou du Li_2S dans 5 ml de DME (**Figure III.8.a.1'**), le tout à différentes concentrations

comme nous allons le voir par la suite. Les solutions de dépôt sont agitées pendant environ 5 heures. Une fois les solutions prêtes, un dip-coating manuel est réalisé, en plongeant pendant environ 20 secondes le lithium métallique dans la solution de dépôt (**Figure III.8.a.2**). Le lithium est ensuite délicatement retiré verticalement de la solution, puis séparé du mylar et laissé à sécher en boite à gants pendant une nuit.

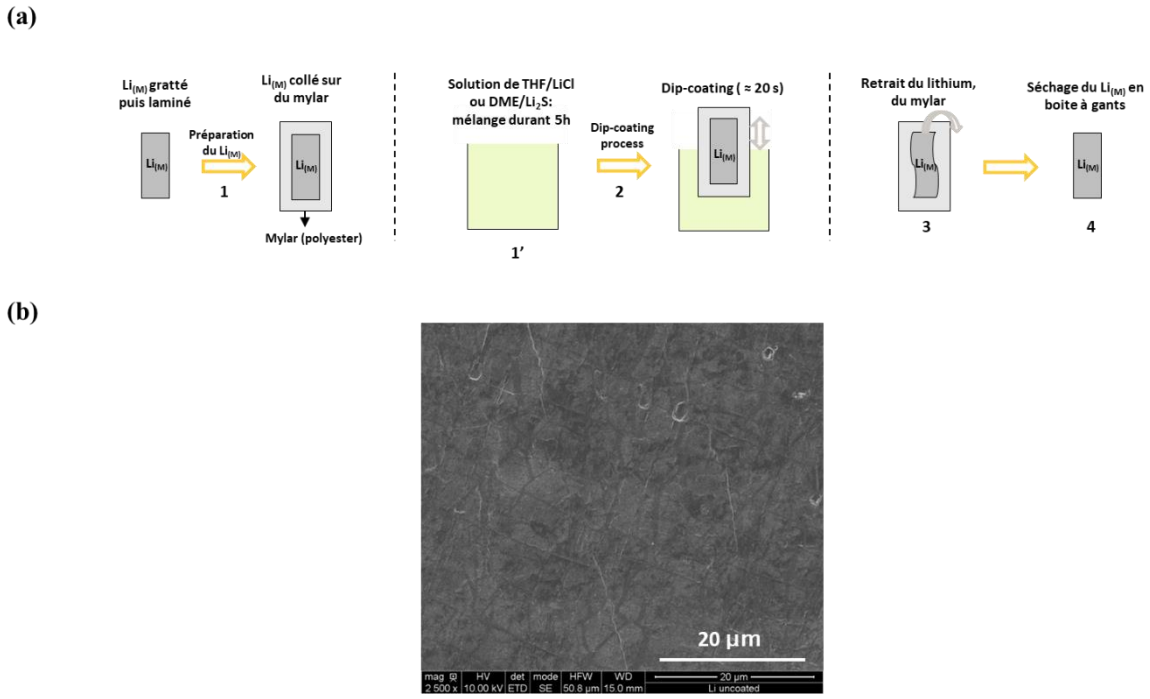


Figure III.8 : *(a) Procédé de dip-coating de LiCl ou Li_2S à la surface de lithium métallique ; (b) Image MEB de la surface du lithium métallique après avoir été gratté puis laminé.*

Une étude de l'impact de la concentration de la solution de dépôt sur l'efficacité du recouvrement de surface a été réalisée, et présentée à la **Figure III.9**. Pour cela, 4 concentrations différentes ont été testées, allant de 0,075 $mol.L^{-1}$ à 1,8 $mol.L^{-1}$.

Comme nous pouvons le constater à la **Figure III.9**, aussi bien pour le dip-coating de Li_2S (**Figure III.9.a**), que le dip-coating de LiCl (**Figure III.9.b**), que l'on soit à faible ou haute concentration, le recouvrement de surface n'est pas total. En effet, dans le cas du Li_2S, un dépôt de grains en surface du lithium, qui augmente avec la concentration, est observé. Ce dépôt est irrégulier et non couvrant.

Dans le cadre du LiCl, l'augmentation de la concentration accroît le dépôt de grains de LiCl en surface, cependant à haute concentration (0,9 $mol.L^{-1}$), nous avons la formation de. Le temps d'immersion de l'électrode de lithium métallique dans les solutions de dépôt (toujours de façon

manuelle) a été varié, cependant le résultat final obtenu est le même : un dépôt irrégulier et non couvrant dans les deux cas.

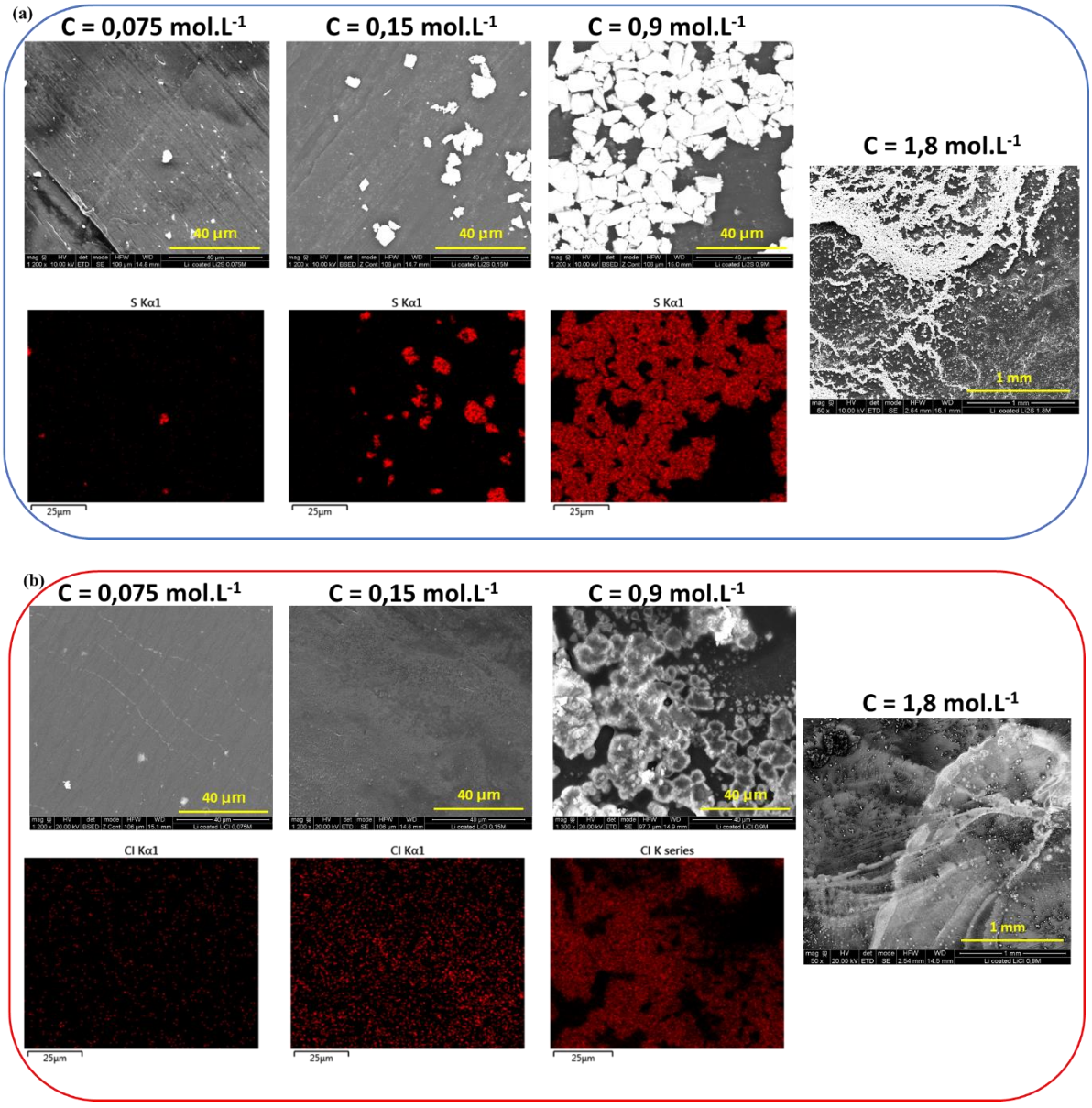


Figure III.9 : *(a) Clichés MEB/EDX du $Li_{(M)}$ revêtu de Li_2S à différentes concentrations ; (b) Clichés MEB/EDX du $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl à différentes concentrations*

Afin d'optimiser ce dépôt, un dispositif de dip-coating (adapté aux boites à gants), nous aurait permis de jouer sur la vitesse de plongée et de sortie de l'électrode de façon très précise. En effet, la vitesse d'immersion et de sortie, en fonction de la température d'évaporation du solvant et de la viscosité de la solution, est un paramètre clef du dip-coating, permettant un contrôle de l'épaisseur et de l'homogénéité du recouvrement de surface. Cependant, ne pouvant mettre en

œuvre une manipulation de dip-coating plus élaborée, nous avons choisi de changer de procédé de dépôt, pour un nouveau procédé appelé le « slow-evaporation process ».

3.2. Slow-Evaporation Process

Comme nous avons pu le voir à la partie précédente, le *dip-coating* réalisé manuellement ne permet pas un recouvrement de surface totale. Cependant, un coating non couvrant risque d'une part d'engendrer des zones de vide entre l'électrode et l'argyrodite, ce qui risque de conduire à la formation de dendrites durant cyclage. D'autre part, si ce coating est partiellement couvrant, des zones de lithium métallique « nues » pourront être en contact avec l'argyrodite, entraînant la réduction de celle-ci.

Afin de résoudre le problème de recouvrement de surface, un second procédé de dépôt nommé « Slow-Evaporation » a été testé. Ce procédé permet, comme nous allons le voir, un recouvrement de surface qui est total.

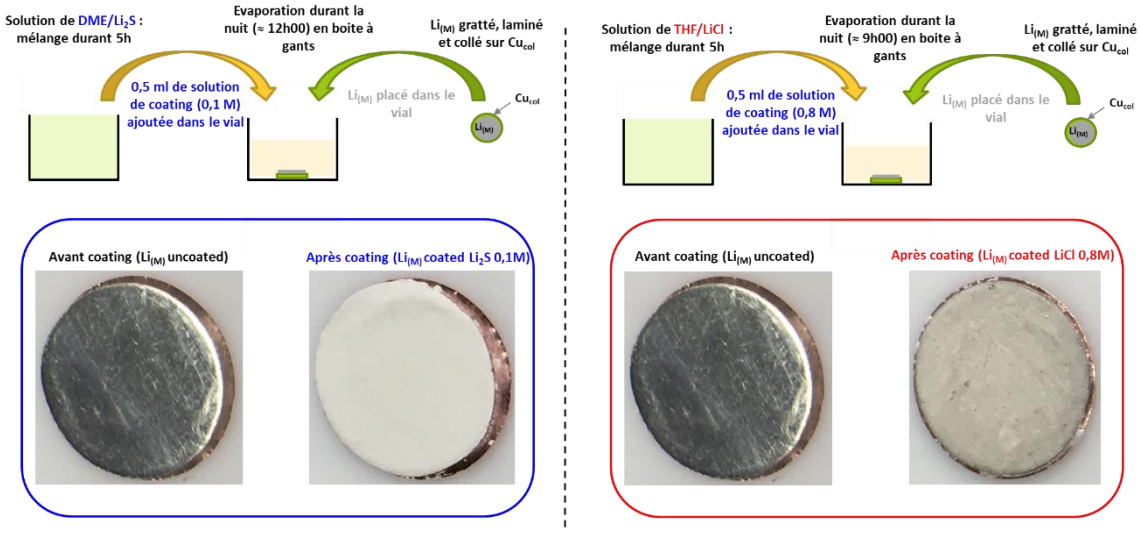


***Figure III.10** : Procédé de Slow-Evaporation de Li_2S dans le DME, et LiCl dans le THF, dans les conditions optimales.*

La **Figure III.10** présente le procédé de « Slow-Evaporation ». Le procédé est en partie le même que celui présenté précédemment, pour les étapes de préparation de l'électrode et des solutions de coating. Dans un premier temps, la surface du lithium métallique est grattée à l'aide d'une lame de scalpel plate (non incurvée) afin de retirer les espèces de surface (LiOH, Li_2CO_3 et Li_2O), puis dans un second temps le lithium métallique est laminé afin d'obtenir une surface plane (**Figure III.8**). Dans le même temps, les solutions de coating de Li_2S et LiCl sont

préparées et agitées durant 5h, en ajoutant du LiCl dans 5 ml de THF ou du Li_2S dans 5 ml de DME.

La première différence avec le dip-coating est que cette fois, le lithium métallique est collé directement sur un collecteur de courant de cuivre. Ce collecteur est utilisé pour deux raisons : la première est que le lithium métallique seul flotte à la surface des solutions, celui-ci n'est pas immergé dans la solution. Or, pour le procédé par « slow-evaporation », le lithium doit être totalement immergé en solution. La seconde raison est une question d'ordre pratique qui permet la récupération des batteries ou cellules symétriques une fois celles-ci cyclées, pour des analyses post-mortem par XPS. En effet, sans collecteur de cuivre entre le piston métallique et le lithium, ce dernier colle sur le piston métallique, et lors de l'étape de retrait du piston, la pastille d'argyrodite ou la batterie se brise en plusieurs morceaux. Le lithium reste quasi-irrécupérable de façon intacte, rendant une analyse de l'interface par XPS délicate.

Ainsi, une fois le lithium gratté et laminé, celui-ci est coupé en disque de diamètre de 10 mm et placé sur un collecteur en cuivre de même diamètre.

L'électrode de lithium est placée dans un petit flacon de 13 mm de diamètre, et 0,5 ml de la solution de coating est ensuite ajouté, à différentes concentrations. Le solvant s'évapore ensuite naturellement après une nuit en boîte à gants. Comme nous pouvons le constater à la **Figure III.10**, dans les conditions optimales de coating, le recouvrement de l'électrode de lithium est total avec ce procédé, aussi bien pour le Li_2S que pour LiCl.

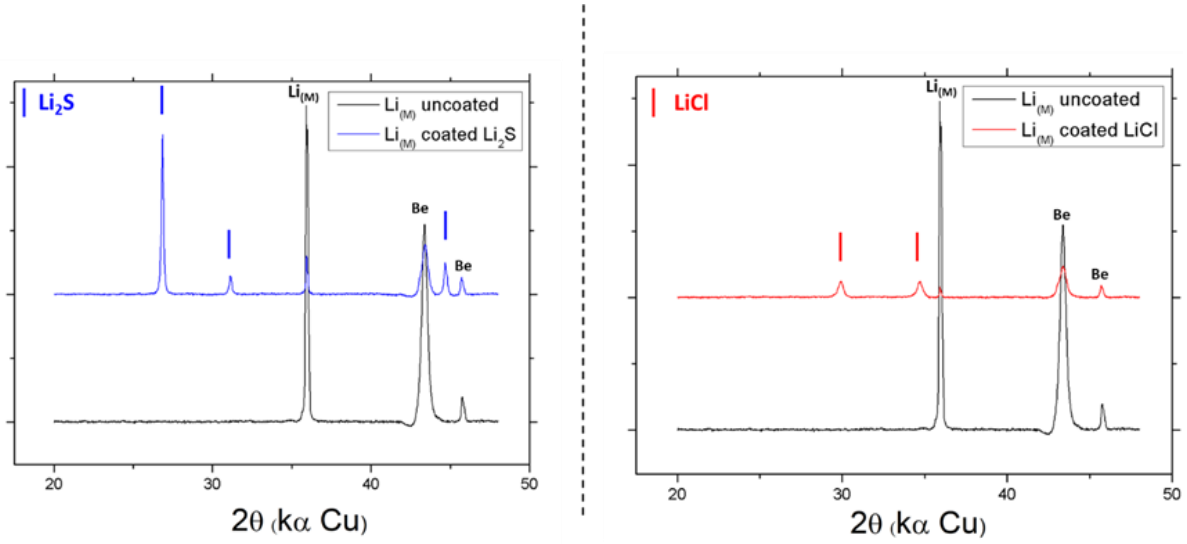


***Figure III.11** : Diffractogrammes de rayon X des $Li_{(M)}$ revêtu de Li_2S ou LiCl.*

Afin de s'assurer que nous avons bien la présence de phase cristalline Li_2S et LiCl, à la surface de nos électrodes revêtues, nous avons réalisé des analyses par diffraction des rayons X en cellule de Beryllium.

Comme le démontre la **Figure III.11**, nous pouvons affirmer que nous avons bien la présence des phases cristallines de Li_2S et LiCl en surface de nos feuilles de lithium métalliques revêtues. Avant de débuter l'étude sur l'impact de la concentration, il est important de préciser un point essentiel. Cette étude s'est déroulée en deux temps. En effet, une partie de l'étude a été réalisée durant la conception des étaux permettant de cycler sous pression. Ainsi, une partie des essais électrochimique de ces dépôts ont été réalisés via l'ancienne génération d'étaux en PEHD permettant de monter à 6,7 MPa en moyenne seulement. L'acquisition des étaux métalliques en fin de deuxième année, et pouvant monter à 71,3 MPa, a permis une amélioration des propriétés électrochimiques avec dépôts. Nous allons donc présenter les résultats électrochimiques en deux temps.

3.2.1. Impact de la concentration : tests sans pression durant cyclage

Cette partie vise à étudier l'effet de la concentration sur l'épaisseur du dépôt, avec les dépôts de Li_2S et LiCl, testés en première approche sans pression. La **Figure III.12** présente l'étude en concentration des dépôts de Li_2S (**Figure III.12.a**) et LiCl (**Figure III.12.a**) par *Slow-Evaporation*. Tout d'abord, concernant le cas du Li_2S, l'électrode de lithium métallique est totalement recouverte du dépôt, que l'on soit à 0,1M ou 0,5M. Si nous analysons la surface de ces électrodes, nous pouvons constater que nous avons un dépôt de grains de Li_2S en surface. Ces grains ne semblent pas avoir un contact optimal entre eux. En effet, une porosité apparente semble être présente aussi bien à faible, qu'à haute concentration. Cette porosité n'est bien sûr pas une bonne chose, car nous pouvons aisément imaginer des zones de vides importantes entre l'électrode de lithium recouverte et le Li_2S. De plus, cette porosité s'accompagne d'une tenue mécanique du Li_2S assez médiocre, et qui augmente avec la concentration, comme nous allons le voir avec l'étude MEB des tranches d'électrodes revêtues.

L'étude en tranche a été un autre challenge à relever. En effet, afin de réaliser ces études, l'électrode de lithium revêtue a été coupée en deux. Pour cela, un scalpel à lame plate a été utilisé. Afin de couper la tranche, la découpe doit débuter par le haut du dépôt, et non par le côté cuivre. En effet, une découpe côté cuivre, c'est-à-dire avec le dépôt orienté vers le bas (contre la paillasse), fragilise le dépôt qui a tendance à se détacher de l'électrode en raison de la pression exercée avec le scalpel lors de la découpe. Cependant, la découpe par le haut du

dépôt s'est révélée aussi compliquée, car d'une part le dépôt a tendance à fluer sur la tranche du lithium, mais le lithium étant mou, celui-ci flue aussi, ce qui peut fausser les mesures d'épaisseurs de dépôts réalisées. Ainsi les analyses en tranches doivent tenir compte du fait que la découpe modifie l'épaisseur et induit un mélange des différentes couches.

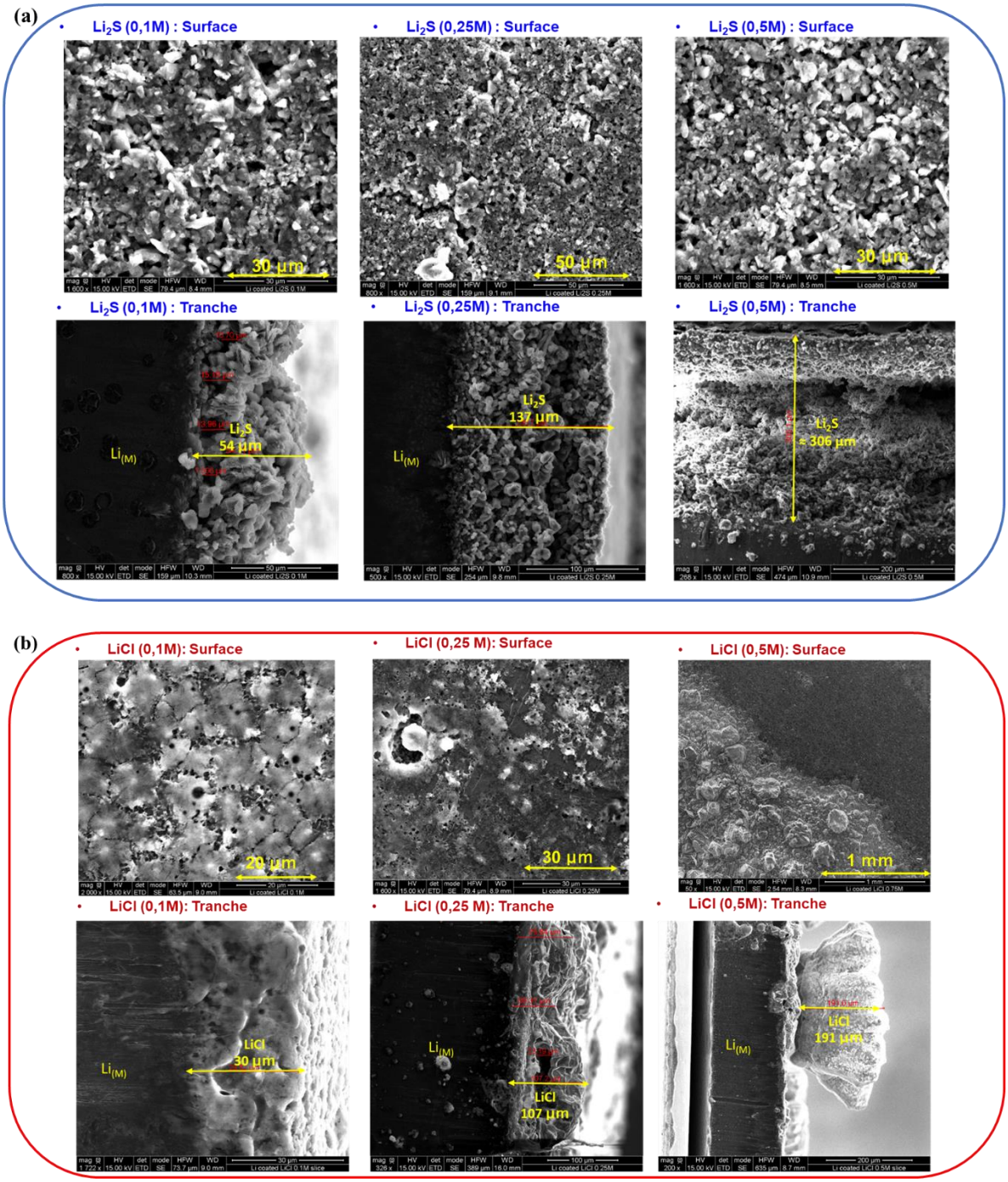


Figure III.12 *: (a) Cliché MEB/EDX du $Li_{(M)}$ revêtu de Li_2S par Slow-Evaporation à différentes concentrations ; (b) Clichés MEB/EDX du $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl par Slow-Evaporation à différentes concentrations.*

L'analyse en tranche du dépôt de Li_2S (**Figure III.12.a**) met en évidence la mauvaise tenue mécanique de ce dépôt sur la surface du lithium métallique. En effet, nous pouvons constater que l'épaisseur de ce dépôt est non uniforme le long de la tranche, avec des valeurs qui varient entre 20-55 µm à 0,1M, jusqu'à plus de 300 µm pour une concentration de 0,5M. Mais surtout la porosité du dépôt est bien apparente. Nous constatons par exemple que le dépôt n'est pas compact, ce qui engendre une mauvaise tenue mécanique du Li_2S à la surface du lithium. De plus, plus la concentration augmente, plus la tenue est mauvaise. La découpe de l'électrode à 0,5M a provoqué une fracture / un détachement d'une partie de ce dépôt, bien que celui-ci fut maintenu entre deux scotches de carbone. De plus, ce dépôt commence à légèrement se fracturer par simple toucher avec une pince.

Afin de limiter les effets négatifs liés à la mauvaise tenue mécanique du Li_2S en surface du lithium métallique par augmentation de la concentration, et le recouvrement de surface étant total à 0,1M, cette valeur de concentration a donc été retenue pour la suite de l'étude.

Dans le cas du LiCl, la tenue mécanique est bien meilleure. Cependant, le recouvrement de surface n'est pas optimal de 0,1 à 0,5M. En effet, quelques zones partiellement recouvertes sont visibles par MEB voir à l'œil nu à faible concentration. A 0,5M, nous pouvons constater au niveau des rebords du dépôt quelques zones où il est possible d'observer un dépôt de gros grain, suivi de zones non recouvertes. Cependant, ce recouvrement se rapproche d'un recouvrement optimal avec l'augmentation de la concentration. Dans un premier temps, nous avons stoppé notre étude à une concentration de 0,5M maximum, avant l'obtention des étaux métalliques permettant de cycler sous pression. Ce choix sera expliqué par la suite avec les premières études en cellules symétriques avec les étaux en PEHD. Les analyses en tranche du LiCl montrent des épaisseurs un peu plus uniformes que le Li_2S à 0,1M, avec des valeurs qui varient entre 20-35µm. Cependant l'augmentation de la concentration augmente la porosité comme nous pouvons le constater avec le cliché de la tranche à 0,25M. Enfin une concentration de 0,5M laisse apparaître des structures de type « champignon » en surface, qui sont cependant facilement retirable par passage d'une lame de scalpel plate, tenue à l'horizontale, c'est-à-dire en parallèle de la tranche (il s'agit en réalité de petits cristaux apparents à l'œil nu, le passage d'une lame de scalpel plat de façon délicate, et mise à l'horizontale, permet de retirer ces cristaux sans atténuer le dépôt).

Afin d'étudier le stress mécanique de l'interface $Li_{(M)}$ revêtue / Li_6PS_5Cl, des cellules symétriques *$Li_{(M)}$ coated / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated*, sont montées. Pour cela, 100 mg d'argyrodite Ampcera sont pressés à 2T (250 MPa) dans des matrices en PMMA (cf **Figure II.16**) de

diamètre 10 mm. Des pastilles d'épaisseur environ égale à 780 µm, et de compacités d'environ 87% sont obtenues. Puis deux rondelles de lithium métallique revêtues de Li_2S ou LiCl à différentes concentrations sont ajoutées de part et d'autre de la matrice. La pression appliquée lors de ces premiers essais est celle des étaux en PEHD, à savoir environ 6,7 MPa. La technique électrochimique choisie est la polarisation galvanostatique. Quatre densités de courant ont été testées : 50 µA.cm^{-2}, 150 µA.cm^{-2}, 250 µA.cm^{-2}, 350 µA.cm^{-2}.

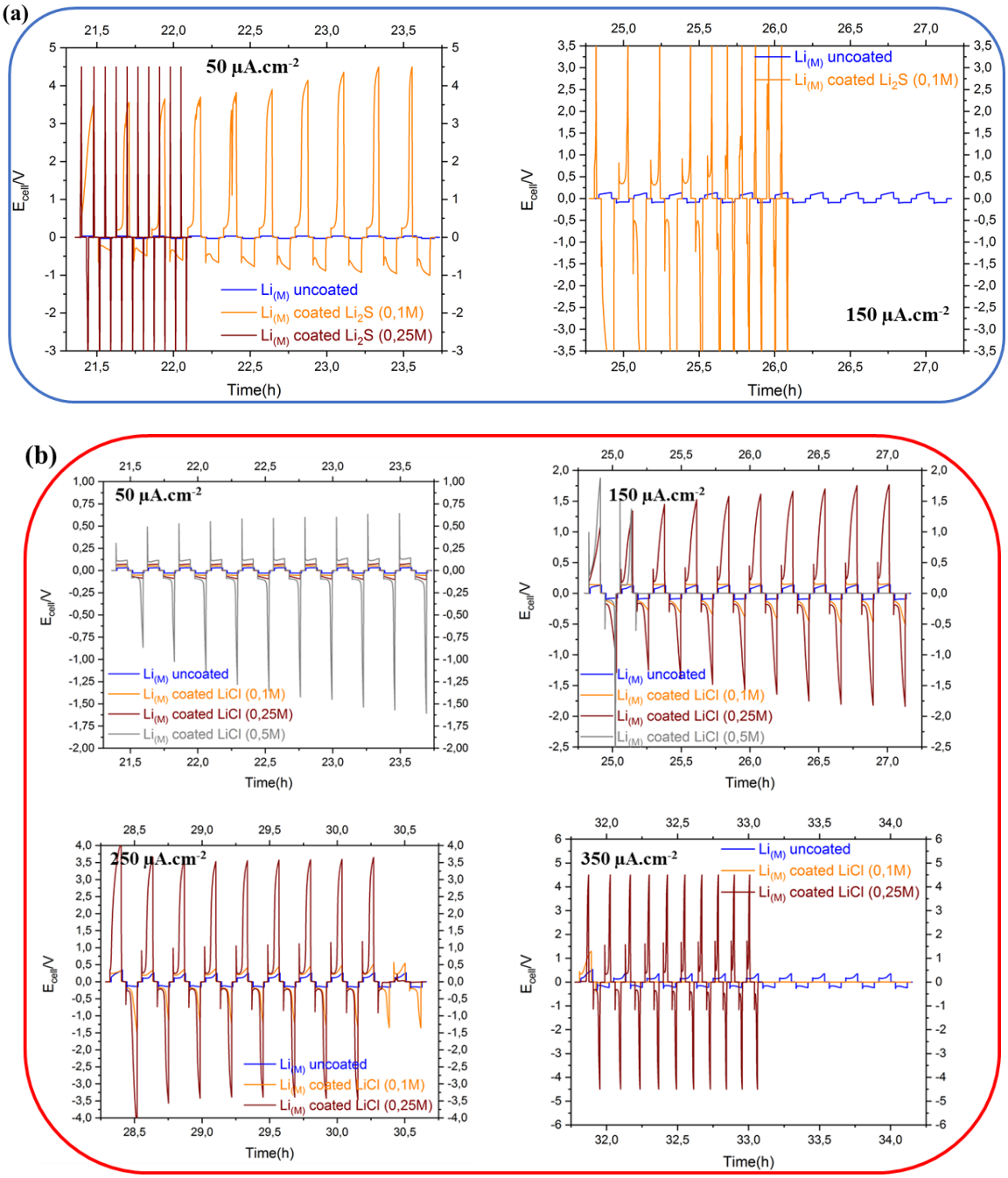


Figure III.13 *: Polarisation galvanostatique de cellules symétriques (a) $Li_{(M)}$ coated Li_2S / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated Li_2S ; (b) $Li_{(M)}$ coated LiCl / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated LiCl.*

La **Figure III.13** représente les courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques *$Li_{(M)}$ coated / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated*, à différentes concentrations, à pression fixe de 6,7 MPa.

Comme nous pouvons le constater **Figure III.13.a**, et comme nous nous y attendions, la mauvaise tenue mécanique du coating Li_2S sur $Li_{(M)}$ se traduit par une polarisation extrêmement importante dès 50 µA.cm^{-2} ainsi qu'un court-circuit instantané pour la cellule à 0,5M. Seule la cellule à 0,1M réussit à atteindre les 150 µA.cm^{-2} avant de rentrer aussi en court-circuit au bout d'une heure. La porosité très importante, le mauvais contact entre les grains de Li_2S, et la mauvaise tenue mécanique du Li_2S sur $Li_{(M)}$ sont autant de conditions propices à la formation de dendrites.

Concernant le cas du LiCl, nous pouvons constater une meilleure tenue en densité de courant qu'avec le Li_2S (**Figure III.13.b**). Cependant, en raison de l'inhomogénéité du dépôt, et de la forte résistivité du LiCl, les cellules symétriques avec lithium recouvert de LiCl affichent une résistance plus importante et une instabilité électrochimique qui augmente avec la densité de courant, due au stress mécanique généré à l'interface *$Li_{(M)}$ / LiCl / Li_6PS_5Cl*. Les cellules avec le $Li_{(M)}$ recouvert de LiCl de 0,1M à 0,5M cyclent toutes jusqu'à 150 µA.cm^{-2}, cependant seules les cellules à 0,1M et 0,25M atteignent les 350 µA.cm^{-2} avant de rentrer en court-circuit. Tout comme pour le cas du Li_2S, pour le LiCl, la porosité, ainsi que l'inhomogénéité du dépôt sont propices à la formation de dendrites.

Pour résumer, afin d'obtenir un recouvrement de surface totale pour le LiCl, la concentration de la solution de coating devait être augmentée. Cependant, une augmentation de la concentration signifie une augmentation de l'épaisseur, de l'inhomogénéité et de la porosité du dépôt. Comme le démontrent les tests en polarisation galvanostatique, cyclés dans les conditions propres aux étaux en PEHD, il était impossible d'envisager d'augmenter la concentration en raison du stress mécanique généré à l'interface et de la résistance.

Dans le cas du Li_2S, une concentration de 0,1M était suffisante pour un recouvrement total de l'électrode de lithium. Cependant comme pour le LiCl, en raison de sa porosité et son inhomogénéité, ce dépôt s'avère mécaniquement très instable, ce qui est démontré par les tests obtenus en polarisation galvanostatique.

L'une des solutions envisagées a été d'appliquer une faible pression sur les électrodes revêtues afin de compacter les dépôts et diminuer leur porosité, avant de les utiliser en tant qu'électrodes. Cependant les essais furent inefficaces. En effet, d'une part le lithium fluait sur les rebords du disque, et les dépôts de Li_2S et LiCl se détachaient en partie de l'électrode. D'autres essais ont

été réalisés où les électrodes revêtues ont été pressées directement dans les matrices sur les pastilles d'argyrodite, après les avoir réparties de part et d'autre de ces pastilles. Cependant le lithium fluait au travers des dépôts, car dès l'application d'une densité de courant, même faible (50 µA.cm^{-2}), ces cellules entraient en court-circuit. Nous avions besoin d'un système permettant d'appliquer une faible pression, maintenue en continu durant la mesure. Fort heureusement, nous avons pu commencer à travailler avec les étaux métalliques en fin de deuxième année, ce qui a permis de consolider cette étude.

Voyons maintenant les résultats obtenus en seconde partie d'étude grâce à l'utilisation des étaux métalliques permettant d'appliquer une pression fixe durant cyclage.

3.2.2. Impact de la concentration : tests avec pression durant cyclage

Dans cette partie nous allons étudier l'impact de la concentration sur le dépôt de Li_2S et LiCl, testé cette fois-ci sous pression. Afin d'étudier l'impact de ces dépôts en termes de stabilité chimique et électrochimique, ces cellules symétriques et batteries seront cyclées sous une pression de 29 MPa, et comparées aux cellules avec $Li_{(M)}$ uncoated, présentées au **Chapitre II**.

i. Cas du lithium métallique revêtu par Li_2S

Dans le cadre du dépôt par Li_2S, nous avons pu constater à la partie précédente qu'un dépôt par *Slow-Evaporation* à une concentration de 0,1M était suffisant pour un recouvrement total de l'électrode de lithium, visible déjà à l'œil nu (**Figure III.10**). De plus, une augmentation de la concentration augmentera l'épaisseur (le Li_2S étant un élément isolant, cela augmentera la résistance de la cellule), ainsi que l'inhomogénéité du dépôt. Nous avons donc directement testé le dépôt de 0,1M en cellule symétrique à 29 MPa.

La **Figure III.14** représente les courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques $Li_{(M)}$ coated Li_2S (0,1M) / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated Li_2S (0,1M), à 29 MPa (**Figure III.14.a**) et à 6,7 MPa (**Figure III.14.b**).

Nous pouvons constater que l'ajout de la pression à 29 MPa permet une diminution de la résistance avec une polarisation plus faible qu'à 6,7 MPa. Cependant, en comparant avec une cellule symétrique avec $Li_{(M)}$ non revêtu, la tenue en densité de courant reste médiocre. En effet, la cellule symétrique *$Li_{(M)}$ coated Li_2S (0,1M) / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated Li_2S (0,1M)* à 29 MPa entre aussi en court-circuit à 150 µA.cm^{-2}, tout comme celle cyclée à 6,7 MPa. La pression n'apporte ici qu'une diminution de la résistance, due à un dépôt plus compact certainement,

cependant la stabilité mécanique du dépôt reste relativement faible. De plus, une asymétrie est observée, probablement due à un recouvrement non uniforme d'une électrode à l'autre, engendrant une tenue mécanique différente entre les deux électrodes. À la vue de ces résultats, nous avons donc décidé de concentrer nos efforts sur le dépôt de LiCl.

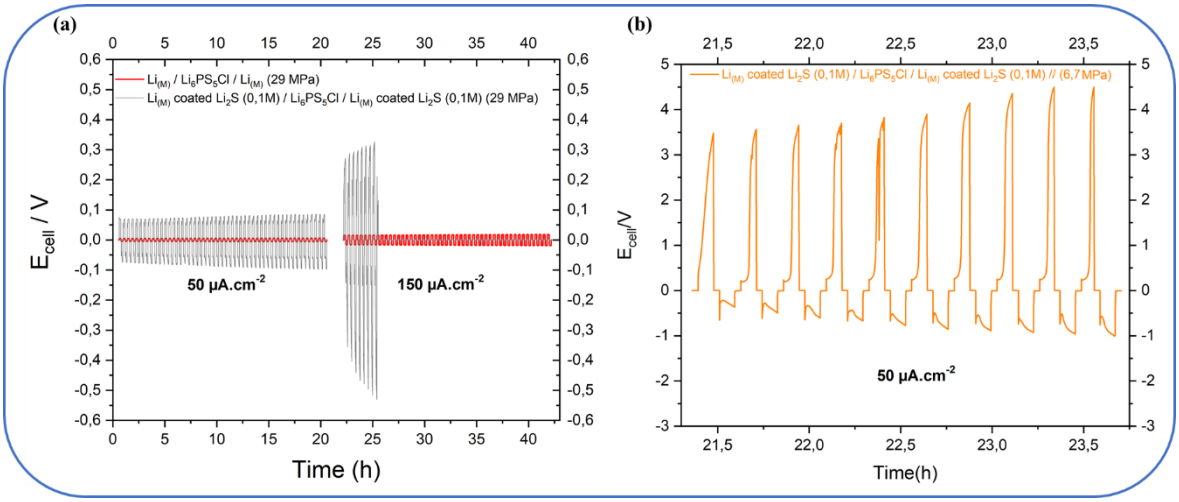


***Figure III.14** : Polarisation galvanostatique de cellules symétriques (a) $Li_{(M)}$ coated Li_2S (0,1M) / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated Li_2S (0,1M) à 29 MPa ; (b) $Li_{(M)}$ coated Li_2S (0,1M) / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated Li_2S (0,1M) à 6,7 MPa.*

ii. Cas du lithium métallique revêtu par LiCl

Afin de nous assurer de l'impact positif de la pression sur le dépôt de LiCl, nous avons revêtu un lithium par LiCl via une solution à 0,5M. Nous savons qu'à une pression de 6,7 MPa, la cellule symétrique entre en court-circuit à 150 µA.cm^{-2} avec une polarisation extrêmement importante, proche de 1,5V. Voyons le résultat obtenu pour une cellule symétrique à la même concentration, mais avec une pression appliquée durant cyclage de 29 MPa.

La **Figure III.15** représente les courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques *$Li_{(M)}$ coated LiCl (0,5M) / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,5M)*, à 29 MPa et 6,7 MPa.

Comme nous pouvons le constater, l'impact de la pression appliquée durant le cyclage a encore son importance, y compris avec des électrodes de lithium métal revêtues de LiCl. L'application de la pression durant le cyclage permet une diminution drastique de la polarisation et de la résistance de la cellule. De plus, la cellule à 29 MPa reste stable jusqu'à 350 µA.cm^{-2} inclus. L'application de la pression permet de compacter le dépôt et donc de diminuer la porosité (donc les zones de vides au sein du dépôt de LiCl). Ce résultat démontre qu'il est possible d'augmenter la concentration de la solution de coating afin d'atteindre un recouvrement de surface totale.

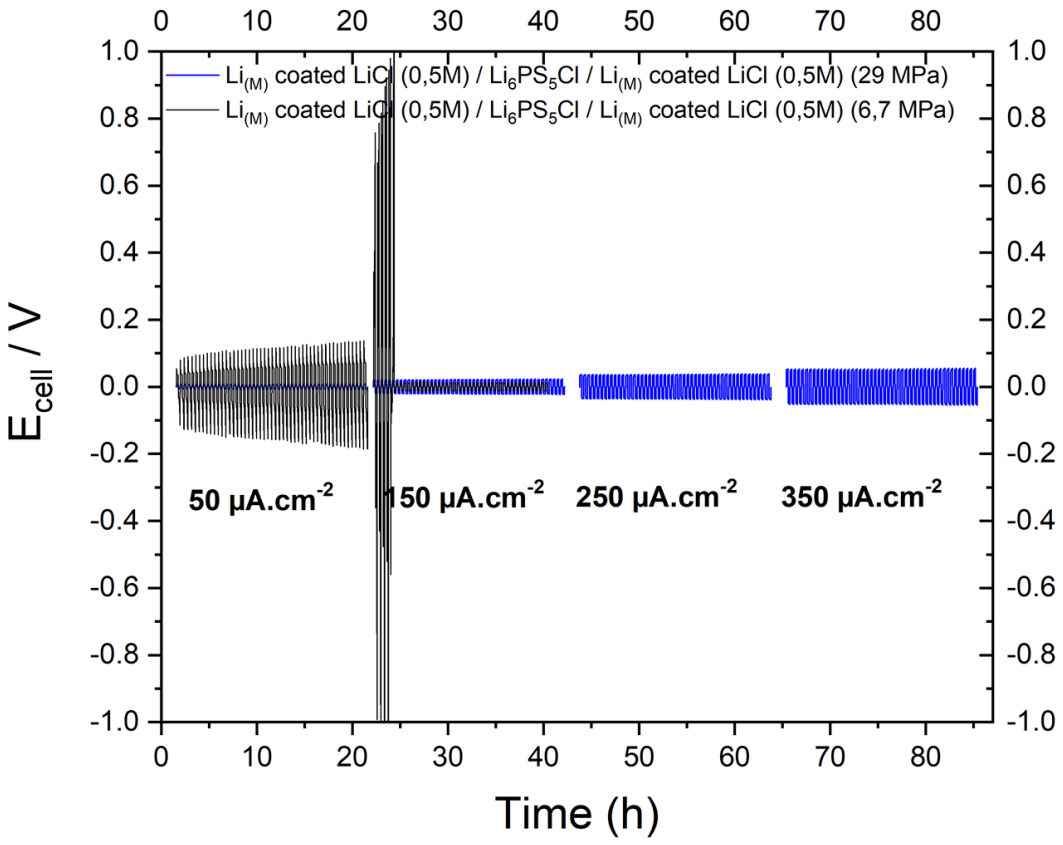


Figure III.15 : *Polarisation galvanostatique de cellules symétriques $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,5M) / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,5M) à 29 MPa (bleu) et 6,7 MPa (noir).*

Afin d'obtenir un recouvrement total de la surface, nous avons donc poursuivi notre étude en augmentant la concentration de LiCl en solution de 5 ml, avec des concentrations de 0,8M et 1,6M.

Comme le montre la **Figure III.16**, à une concentration de 0,8M (pour un volume ajouté de 0,5 ml), le recouvrement de surface est cette fois-ci total sur toute la surface de l'électrode de lithium métallique. A une concentration inférieure, le recouvrement n'est pas tout le temps total, ce qui n'est pas le cas à partir d'une concentration de 0,8M. De nouveaux essais d'électrodes pressées à 0,25 T (soit environ l'équivalent de 29 MPa) entre un film en PEHD ont été testés, et analysés par MEB en se focalisant sur le centre de l'électrode (le lithium fluant sur les rebords de l'électrode, il n'est pas possible d'analyser à ce niveau). Ces analyses MEB démontrent l'impact de la pression. En effet, nous pouvons constater que la surface est plus plane, moins rugueuse après avoir été pressée. Des essais à une concentration de 1,6M ont également été réalisés. Nous pouvons constater une surface qui semble moins compacte aussi bien avant qu'après avoir été pressée. De plus cette surface semble plus rugueuse, avec des dépôts de grains apparents sur toute la surface.

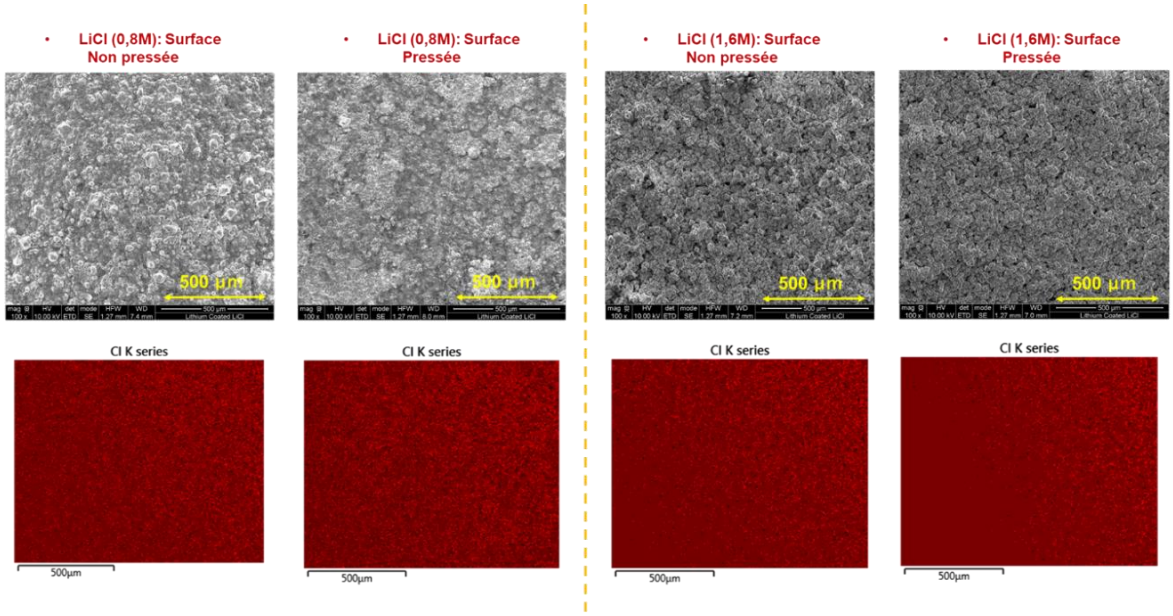


Figure III.16 *: Clichés MEB/EDX d'électrodes de $Li_{(M)}$ revêtues de LiCl à 0,8M et 1,6M, pressées et non pressées.*

La **Figure III.17.a** représente des clichés MEB de tranche de $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl à 0,8M découpés après dépôt. Comme nous pouvons le constater sur ces clichés de ces deux électrodes revêtues de LiCl à 0,8M, il est extrêmement difficile d'approximer une épaisseur de dépôt à cette concentration, en raison d'un fluage trop important du dépôt LiCl le long de la tranche de lithium métallique. Cependant, une découpe en tranche réussie d'une cellule symétrique non cyclée a été obtenue (en raison d'un peu de chance, car très difficile sans briser la pastille en plusieurs morceaux), et nous a permis de prendre un cliché BSE (« *BackScattered Electrons* ») de cette tranche. Cette cellule a été montée dans les conditions standard (29 MPa) pendant quelques minutes, avant d'être démontée de façon à analyser l'électrode de lithium métallique revêtu. Sur cet échantillon, il a été possible d'observer en BSE quelques zones de l'interface relativement intactes ou il est possible de distinguer le lithium, le dépôt de LiCl, et l'argyrodite. Sur le cliché BSE en tranche (**Figure III.17.b**), nous pouvons distinguer le dépôt entre le lithium métallique et l'argyrodite. Sur toutes les mesures effectuées, l'épaisseur n'est pas homogène le long de la tranche, et varie entre 0,5 µm à environ 6 µm.

Cependant ce dépôt reste totalement couvrant sur toute la surface et nous pouvons constater sur le cliché MEB en surface (**Figure III.17.c**), que le dépôt est relativement plat, et moins rugueux qu'avant pressage (les grains de surface visible sur le cliché ne sont que de l'argyrodite restée collée sur l'électrode de $Li_{(M)}$ après retrait).

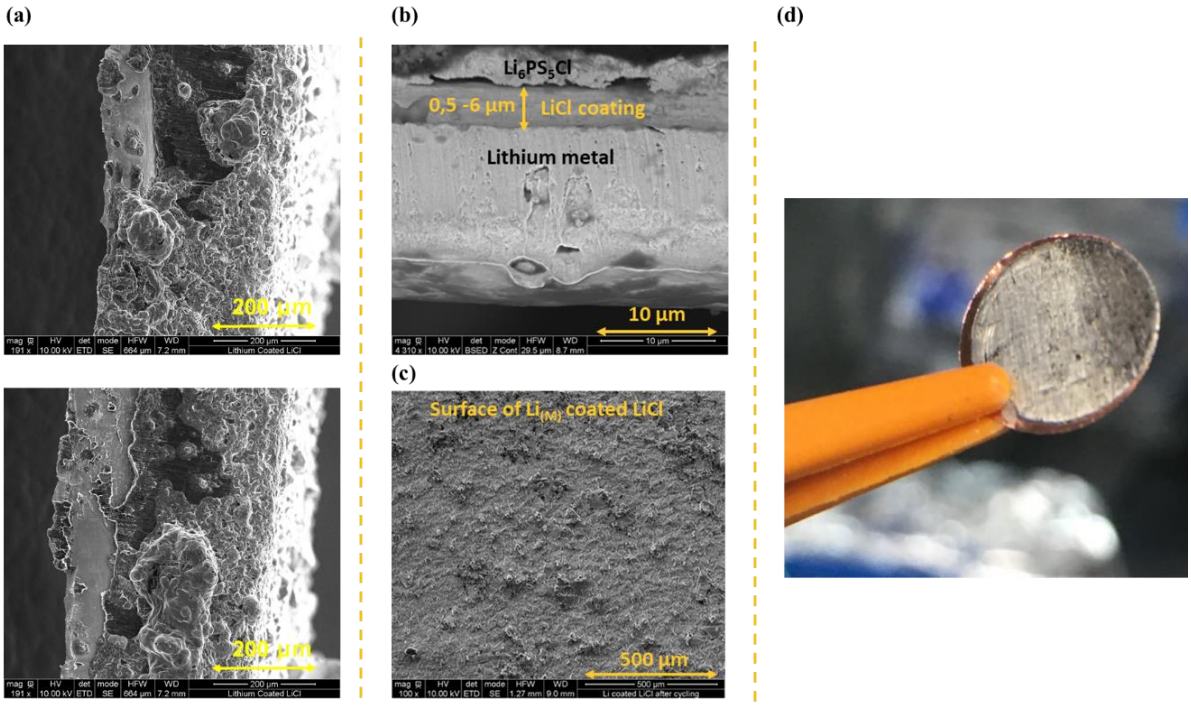


***Figure III.17** : (a) Clichés MEB en tranche du $Li_{(M)}$ revêtu par LiCl à 0,8M (dans 0,5 ml de solution de dépôt) après dépôt ; (b) Cliché BSE en tranche de l'interface $Li_{(M)}$ / LiCl / Li_6PS_5Cl après retrait réussi d'une matrice en PMMA ; (c) Cliché MEB de la surface du $Li_{(M)}$ revêtu par LiCl à 0,8M après retrait de la cellule symétrique non cyclée (d) $Li_{(M)}$ après avoir été plongé dans 1 ml de THF durant 15 heures (temps d'évaporation des 1ml de THF)*

Enfin, une autre possibilité afin d'améliorer le recouvrement de surface pourrait être d'augmenter le volume de la solution mise en flacon lors de la *Slow-Evaporation*, en passant par exemple de 0,5 ml à 1 ml. Cependant, lors d'un essai dans le THF sans LiCl, le temps nécessaire pour évaporer 1 ml de THF semble suffisant pour observer de façon non négligeable la réactivité entre $Li_{(M)}$ et ce solvant (**Figure III.17.d**). En effet, après évaporation des 1 ml, la surface du lithium métallique semble moins brillante, et légèrement noircie par endroit, ce qui n'est pas le cas à 0,5 ml. En effet, nous avons estimé à environ 8h le temps d'évaporation du THF pour un volume de 0,5 ml, et environ 14h pour un volume de 1 ml. Le lithium qui reste donc émergé plus de 8h dans le THF réagit donc avec celui-ci de façon non négligeable.

Afin de s'assurer que le lithium placé durant 8h dans 0,5 ml de THF reste stable chimiquement, des analyses XPS de surface ont été réalisées sur un lithium métallique de référence, un lithium ayant été immergé dans du THF pur, et un autre dans un mélange THF / LiCl à 0,8M (**Figure III.18**).

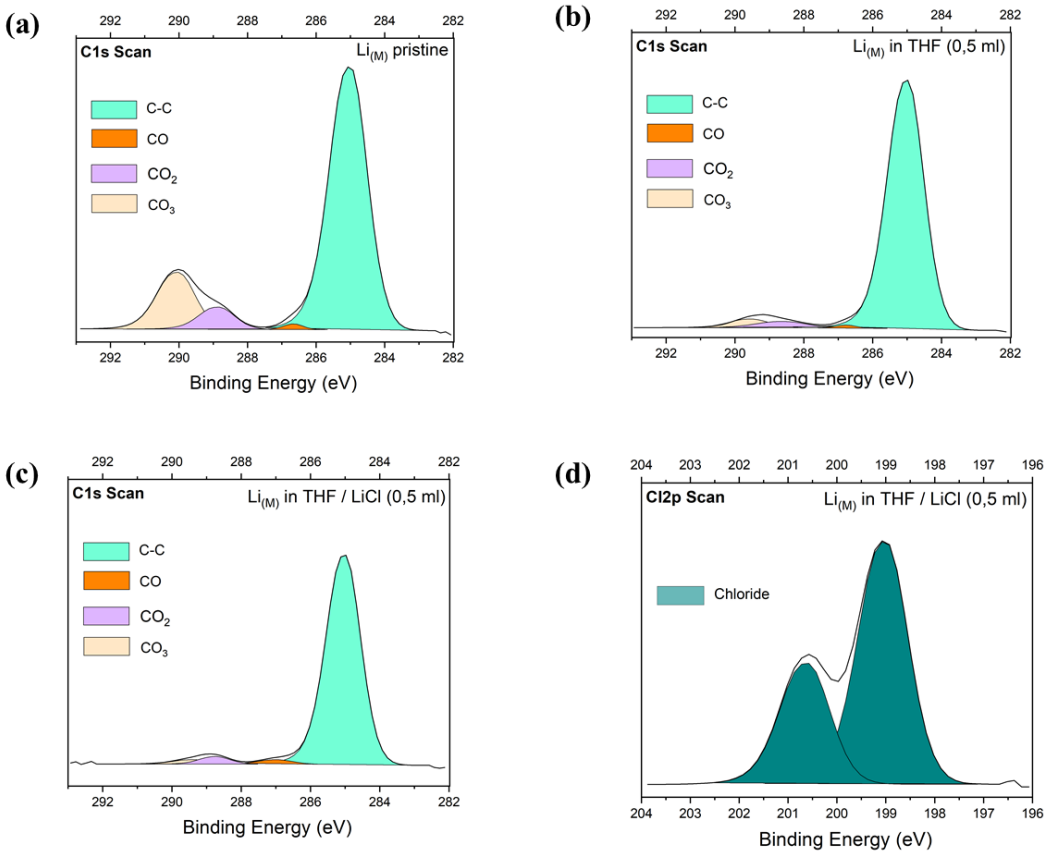


Figure III.18 : *Pics de cœur XPS de (a) C 1s de la surface de $Li_{(M)}$ pristine ; (b) C 1s de la surface de $Li_{(M)}$ immergé pendant 8h dans 0,5 ml de THF ; (c) C 1s de la surface de $Li_{(M)}$ immergé pendant 8h dans 0,5 ml de THF / LiCl (0,8M) ; (d) Cl 2p de la surface de $Li_{(M)}$ immergé pendant 8h dans 0,5 ml de THF / LiCl (0,8M)*

L'impact du THF sur la surface du lithium métallique semble avoir un effet nettoyant. En effet, en comparant le spectre C1s du lithium métallique de référence (**Figure III.18.a**) avec celui du lithium métallique immergé durant environ 8h dans du THF pur (**Figure III.18.b**), nous pouvons constater une diminution des groupements CO_3 et O=C–O, qui sont en partie dissous dans le THF (**Tableau III.1**). De même, via les quantifications des spectres C1s et O1s, le pourcentage atomique de LiOH en surface du lithium métallique diminue après immersion dans le THF (0,5 ml). Nous retrouvons ce même résultat pour le lithium métallique immergé durant environ 8h dans un mélange THF / LiCl (0,8M) (**Figure III.18.c**), avec la différence de la présence de groupement chlorure en raison du recouvrement de LiCl (**Figure III.18.d**). Nous pouvons donc supposer qu'une fois les espèces de surface contenant les groupements CO_3 et O=C–O entièrement dissoute, le lithium métallique commence à réagir avec le solvant (ce qui est le cas pour un volume de 1 ml). Ces couches permettent donc de prévenir la réactivité du $Li_{(M)}$ avec le THF, l'instant du dépôt de LiCl.

Tableau III.1 : *Groupements Li_2CO_3 et LiOH sur la surface des lithiums.*

	$Li_{(M)}$ uncoated	$Li_{(M)}$ THF
Li_2CO_3 (% at.)	22	11
LiOH (% at.)	47	30

Ainsi, le volume de THF de 0,5 ml est la valeur de volume retenue pour la suite de cette étude.

La **Figure III.19** représente l'étude de polarisation galvanostatique de deux cellules symétriques *$Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M) / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M)* (**(a)** et **(b)**), et d'une cellule symétrique avec *$Li_{(M)}$ coated LiCl (1,6M) / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated LiCl (1,6M)* **(c)**.

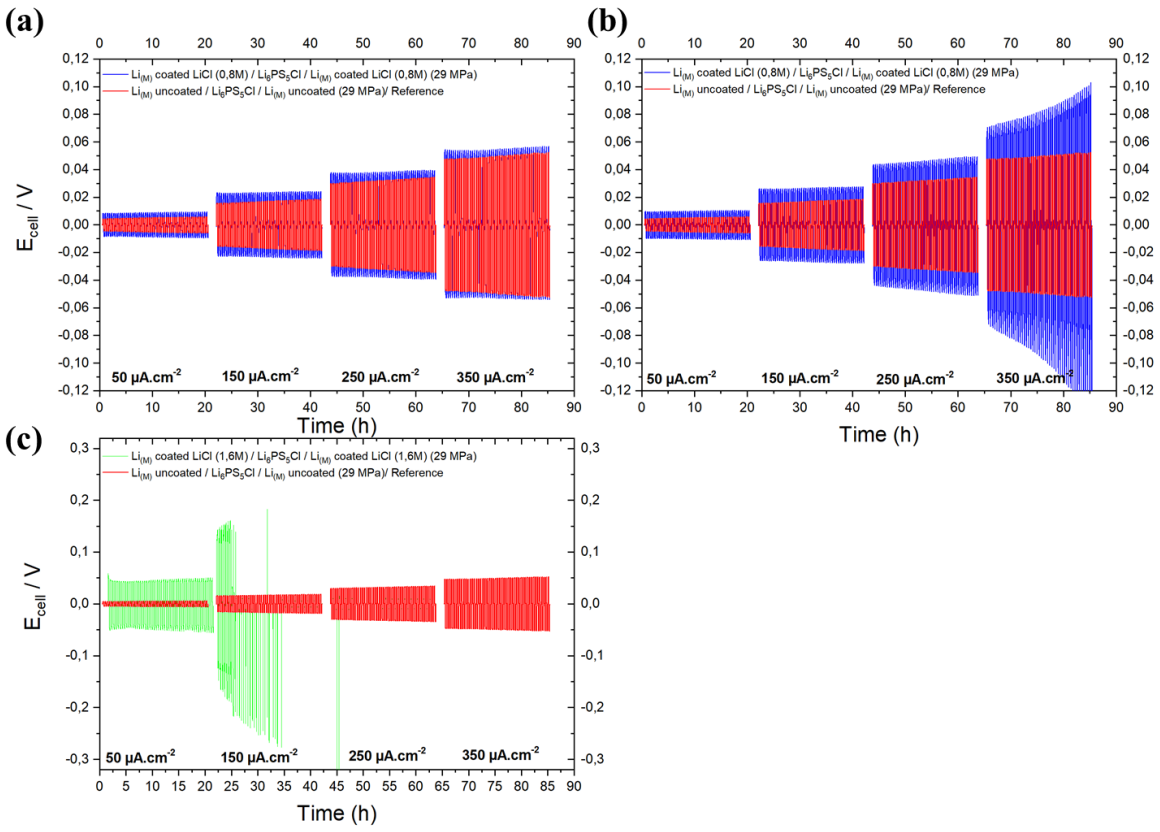


Figure III.19 *: (a) (b) Polarisation galvanostatique de deux cellules symétriques $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M) / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M) à 29 MPa (bleu) ; (c) Polarisation galvanostatique de cellule symétrique $Li_{(M)}$ coated LiCl (1,6M) / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ coated LiCl (1,6M) à 29 MPa (jaune foncé), et la référence (en noir)*

Tout d'abord concernant les deux cellules symétriques à 0,8M (**Figure III.19.a.b**), nous pouvons constater que ces deux cellules sont stables pour une densité de courant comprise entre

50 et 250 µA.cm^{-2}. Au-delà de 250 µA.cm^{-2}, une augmentation de la polarisation suivie d'un court-circuit peut être observée par moments (cela peut varier d'une cellule à une autre en fonction du dépôt de LiCl en surface du lithium métallique). Nous pouvons ensuite constater que la résistance des cellules avec le lithium revêtu de LiCl est plus importante que celle des cellules avec le lithium sans coating, à cause du caractère isolant du LiCl (conductivité ionique LiCl ≈ 10^{-8} – 10^{-9} S.cm^{-1}). De plus, une différence de résistance est aussi visible entre les deux cellules symétriques avec le lithium revêtu de LiCl (0,8M). En effet, la résistance est un peu plus élevée pour la cellule **Figure III.19.b**, que celle de la **Figure III.19.a** (deux cellules censées être identiques). Ces résultats montrent une fois de plus la difficulté de reproductibilité d'un dépôt à un autre. L'inhomogénéité du dépôt et la variation d'épaisseur le long de la tranche ont un impact sur le stress mécanique généré à l'interface. En revanche, concernant la cellule symétrique à 1,6M (**Figure III.19.c**), nous pouvons constater que celle-ci n'est pas stable mécaniquement. En effet, le stress mécanique généré à l'interface provient certainement de la surface de dépôt observée par MEB précédemment, et qui semblait moins compacte et plus rugueuse que celle à 0,8M, aussi bien avant, qu'après avoir été pressée.

Pour conclure, l'électrode de lithium métallique revêtu de LiCl à 0,8M étant totalement recouverte par le dépôt, et semblant être stable pour des densités de courant de 50 à 250 µA.cm^{-2} à une pression durant le cyclage de 29 MPa, ces conditions sont donc retenues comme celles étant optimales afin de poursuivre l'étude de stabilité chimique et électrochimique, et comparer les résultats obtenus avec ceux des cellules avec $Li_{(M)}$ non revêtu de LiCl.

3.2.3. Stabilité chimique et électrochimique du dépôt de LiCl

Avant de débuter cette partie, il est important de préciser qu'il est difficile d'atteindre une interface solide / solide pour une analyse XPS, en particulier l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl dans notre cas. En effet, le lithium se détache très difficilement de l'argyrodite lorsque celui-ci est pressé durant cyclage à 29 MPa.

Pour cette étude, des analyses *in-situ* ont été réalisées sur des tranches. Pour cela, des cellules symétriques non cyclées $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ ont été montées, découpées et placées sur la tranche dans une cellule *in-situ* développée par l'IPREM et Thermofisher (**Figure III.20**). Des analyses continues durant 24h ont été réalisées, ainsi qu'après une semaine de contact $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl. Plusieurs points d'analyse balayant l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl à l'horizontale et à la verticale ont été réalisés, avec un spot d'analyse XPS de 50 µm. Dans les deux cas, que ce soit après 24h ou après une semaine, aucune variation du taux de Li_2S n'a été détectée sur le spectre

S 2p via l'analyse de la tranche. Cependant, après avoir détaché le $Li_{(M)}$ de l'argyrodite (non pressé, donc facile à détacher) afin d'analyser sa surface, un taux de Li_2S assez important a été détecté dans les deux cas, ce qui montre que cette méthode d'analyse par tranche n'a pas une résolution latérale suffisante pour caractériser les évolutions au niveau des interfaces.

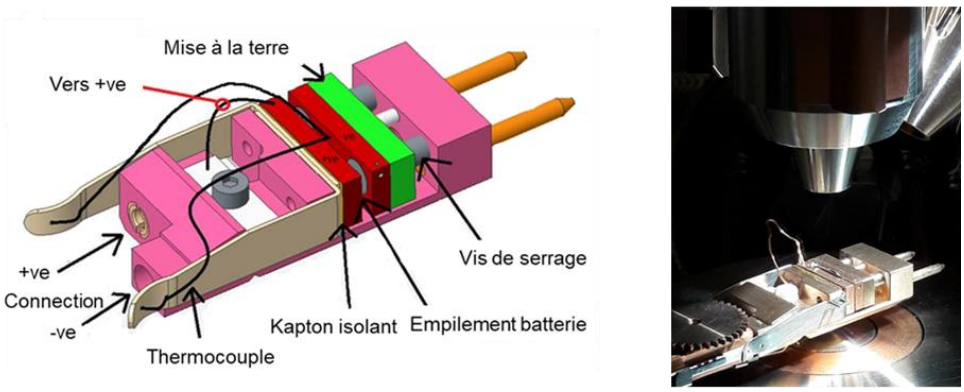


Figure III.20 : *Cellule in-situ XPS développée par l'IPREM et Thermofisher*

Afin d'optimiser ces analyses en tranches, la diminution de la taille du spot d'analyse serait nécessaire, ce qui implique des analyses assez longues, car le flux par unité de surface est quasi constant lorsque la taille du spot diminue. À titre d'exemple, pour un spot inférieur à 50 µm (plus petit spot possible = 20 µm) il faut environ 5 à 10h pour enregistrer un spectre de S 2p, contre 1h pour un spot de 50 µm, et environ 1 minute 30 secondes pour un spot de 650 µm (classiquement utilisé pour les études XPS habituelles). Ainsi plus la taille du spot diminue, plus le rapport signal / bruit diminue, ce qui implique d'augmenter le temps d'analyse (difficilement envisageable en pratique).

Ainsi, la stratégie d'analyse des interfaces a été envisagée différemment par la suite : toutes les analyses réalisées par XPS et présentées dans ce mémoire ont été surfaciques, c'est-à-dire réalisées à la surface du lithium métallique ou d'une pastille d'argyrodite, après séparation mécanique des deux matériaux sous atmosphère inerte (argon) afin de mettre à jour leur interface. Cette opération est délicate et souvent inhomogène : en effet la séparation est souvent imparfaite sur toute la surface de contact entre les deux matériaux. Il faut donc sélectionner les zones où la séparation semble avoir été effectuée exactement au niveau de l'interface, et comparer plusieurs points d'analyse afin de s'assurer de la reproductibilité de la mesure. Pour certains échantillons, en fonction des conditions de cyclage ou de coating, il n'a pas été possible d'accéder proprement à l'interface et nous n'avions pas l'assurance que la surface de séparation entre les deux matériaux correspondait exactement à l'interface $Li_{(M)}$/argyrodite, car les analyses

effectuées sur plusieurs points en surface du lithium ou de l'argyrodite n'étaient pas suffisamment reproductibles. Dans ces quelques cas, nous avons préféré ne pas reporter de résultats XPS. Les résultats présentés dans ce mémoire correspondent donc aux seuls cas où nous étions sûrs d'analyser l'interface $Li_{(M)}$/argyrodite, et non pas le bulk de l'argyrodite à une certaine distance de l'interface.

Afin de réaliser les tests de stabilité chimique et électrochimique, des cellules en configuration symétrique et batterie tout-solide ont été assemblées. Commençons tout d'abord par la stabilité chimique en configuration symétrique, à courant nul.

Rappelons que deux batchs d'argyrodite commerciale Li_6PS_5Cl de la marque *Ampcera* ont été utilisés. Bien qu'il s'agisse du même fournisseur, quelques différences mineures sont observées, notamment sur la quantité de Li_2S, qui varie légèrement entre ces deux batchs. Nous nommerons donc Argyrodite A celle contenant 12,9 % at. de Li_2S, et Argyrodite B celle contenant 10,8 % at. de Li_2S (**Figure III.21**).

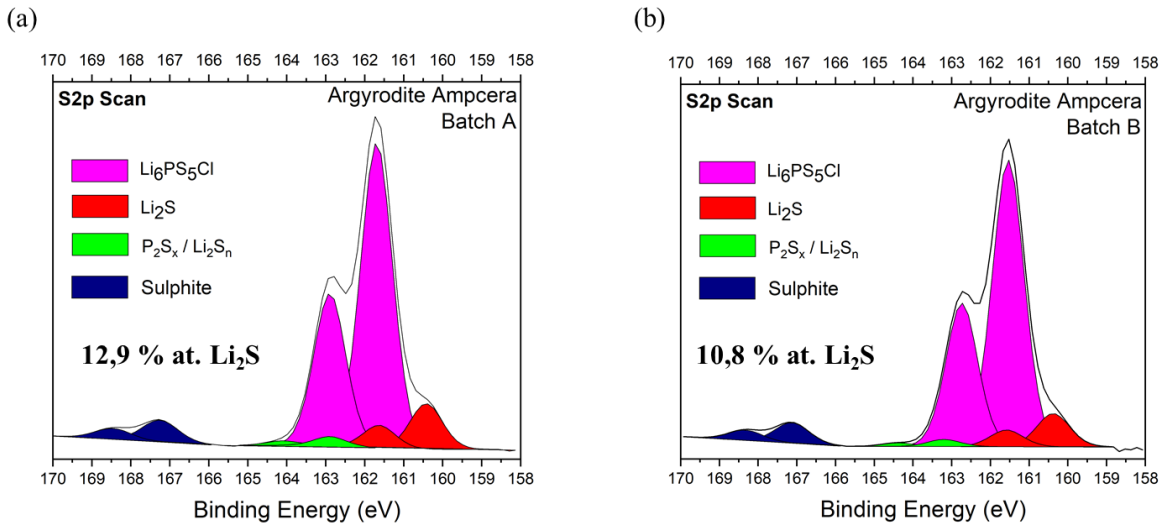


***Figure III.21** : (Rappel) Pics de cœur XPS S 2p de (a) l'argyrodite Ampcera batch A ; (b) l'argyrodite Ampcera batch B.*

De même, rappelons pour cette **partie 3.2.3** que du fait du couplage spin-orbite, les signaux XPS S 2p sont divisés en deux composantes, représentées par un doublet S $2p_{3/2} - 2p_{1/2}$ avec un rapport d'aire environ égal à 2/1.

Nous pouvons retrouver le doublet caractéristique de l'argyrodite avec la composante S $2p_{3/2} - 2\ p_{1/2}$ située à E_l (énergie de liaison) = 161,7 eV (composante en magenta). Le doublet d'intensité plus faible avec S $2p_{3/2}$ situé à E_l =162,9 eV correspond à des traces de P_2S_x/Li_2S_n

(composante en vert). Un autre doublet avec S $2p_{3/2}$ à E_l =167,5 eV correspond à des traces de sulfites SO_3^{2-} (composante bleu marine), dû à une légère oxydation de l'argyrodite en surface. Enfin, le doublet qui nous intéresse le plus, car caractéristique de la réduction de l'argyrodite versus lithium métallique, est celui avec S $2p_{3/2}$ à E_l =160,4 eV qui attribué au Li_2S (composante en rouge). Rappelons que ce Li_2S est naturellement présent dans l'argyrodite, car il fait partie des réactifs de sa synthèse.

Comme la quantité de Li_2S est une donnée importante pour la suite de notre étude, car elle permet de quantifier la réduction de l'argyrodite à l'interface avec le lithium, il est important de préciser comment cette quantité de Li_2S a été reportée dans ce mémoire. Le pourcentage de soufre correspondant à Li_2S par rapport au soufre correspondant à l'argyrodite a été calculé à partir du spectre S 2p :

$$\textbf{Quantité de S du } Li_2S\ (S_{2p}) = \frac{(\%S\ Li2S)}{(\%S\ Li2S)+(\%S\ Li6PS5Cl)}$$

i. Cellules symétriques à courant nul

Afin d'étudier la décomposition de l'argyrodite à courant nul vis-à-vis du lithium métallique revêtu de LiCl ou non, des cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ ont été montées. Pour cela, 100 mg d'argyrodite Ampcera sont pressés à 2T (250 MPa) dans des matrices en PMMA (cf **Figure II.16**) de diamètre 10 mm.

Des pastilles d'épaisseur environ égales à 780 µm, et de compacité d'environ 87% sont obtenues. Puis deux rondelles de lithium métallique (de la marque GoodFellow) préalablement revêtues de LiCl (0,8M) via le procédé de Slow Evaporation, ou des rondelles de lithium métallique non revêtues sont ajoutées de part et d'autre de la pastille d'argyrodite dans la matrice en PMMA.

Des tests d'évolution chimique de l'interface ont été réalisés après 1 mois puis 7 semaines de contact, sans application de courant.

- Analyse après 1 mois de contact $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl (**Argyrodite Batch A**)

La **Figure III.22** représente les pics de cœur XPS S 2p de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après un mois de contact. Il est aisé de constater une augmentation de l'intensité du doublet

caractéristique de Li_2S pour la cellule symétrique *$Li_{(M)}$ uncoated / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ uncoated*, ce qui n'est pas ou peu le cas de la cellule symétrique avec $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl (0,8M).

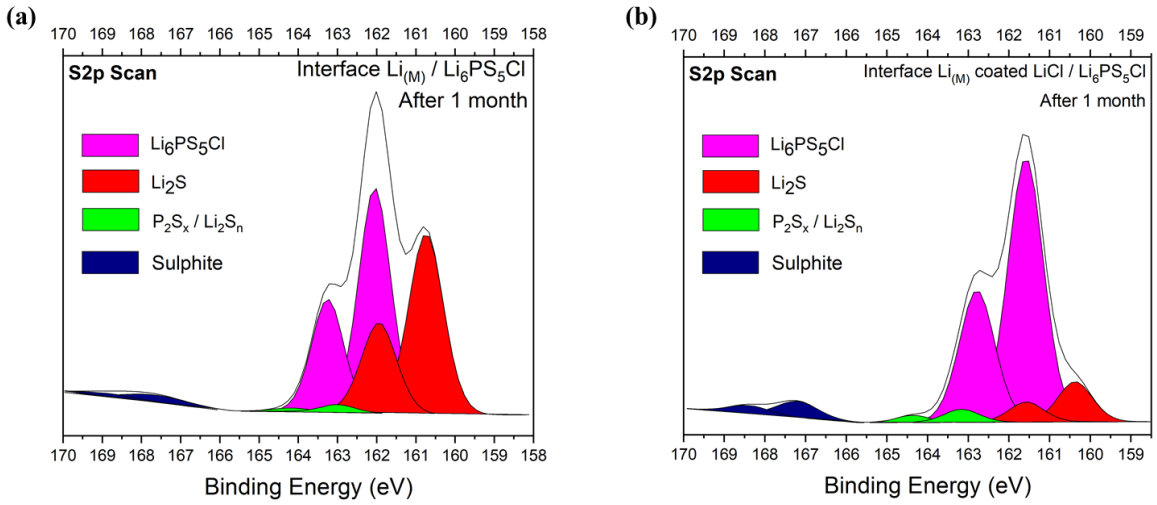


***Figure III.22** : Pics de cœur XPS S 2p de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après 1 mois de contact (sans courant appliqué) avec (a) $Li_{(M)}$ uncoated ; (b) $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M).*

La quantité de soufre de Li_2S, pour la cellule symétrique *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$* est de 46 % at (par rapport à l'argyrodite, en excluant les autres formes de soufre que sont les sulfites et autres espèces éventuelles), soit plus de trois fois supérieures à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine du batch A, qui était de 12,9 % at. Concernant la cellule symétrique avec $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl, la quantité de soufre de Li_2S est de 13 % at, soit environ égale à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine du batch A, qui était de 12,9 % at. Nous pouvons donc conclure qu'après un mois de contact avec le lithium métallique non revêtu, l'argyrodite s'est réduite, ce qui n'est pas le cas avec le $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl (0,8M). Ainsi le dépôt de LiCl en l'absence de courant appliqué, inhibe la réduction de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique, et donc stabilise chimiquement cette interface.

- Analyse après 7 semaines de contact *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl* (**Argyrodite Batch B**)

La **Figure III.23** représente les pics de cœur XPS S 2p de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl et $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl (0,8M) / Li_6PS_5Cl après 7 semaines de contact. Il est aisé de constater une augmentation très significative de l'intensité du doublet caractéristique du Li_2S pour la cellule symétrique *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$*, ce qui n'est pas ou peu le cas de la cellule symétrique avec $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl (0,8M). Pour la cellule avec $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl, en complément des

précautions prises pour nous assurer que notre analyse concerne bien l'interface *$Li_{(M)}$ coated LiCl / Li_6PS_5Cl*, comme expliqué plus haut, il est en plus possible d'estimer que nous sommes proches de l'interface *$Li_{(M)}$ coated LiCl / Li_6PS_5Cl* en calculant le pourcentage atomique de LiCl présent au niveau de cette interface. Concernant l'argyrodite pristine batch B, la quantité initiale de LiCl est d'environ 4 % at. En prenant en compte la quantification totale (spectres Li 1s, S 2p, P 2p et Cl 2p) à cette interface *$Li_{(M)}$ coated LiCl / Li_6PS_5Cl* on peut déduire que la quantité de LiCl est de 83 % at. Cette quantité très importante confirme que nous sommes exactement à l'interface entre le lithium revêtu de LiCl, et l'argyrodite, et confirme donc que la très faible quantité relative de Li_2S vis-à-vis de l'argyrodite n'est pas due à une analyse effectuée à une certaine distance de l'interface.

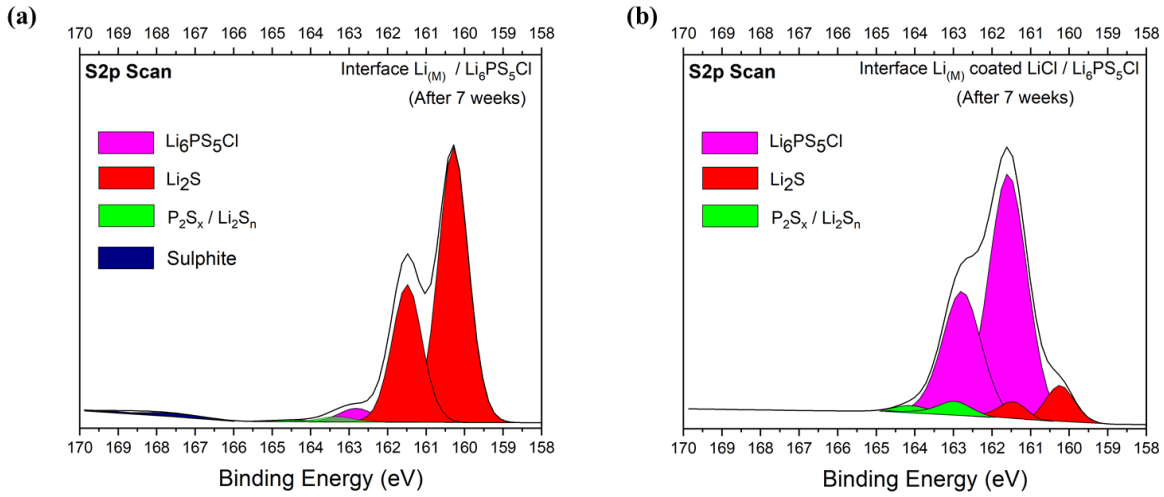


Figure III.23 : *Pics de cœur XPS S 2p de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après 7 semaines de contact (sans courant appliqué) avec (a) $Li_{(M)}$ uncoated ; (b) $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M).*

La quantité de soufre de Li_2S pour la cellule symétrique *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$* est de 90 % at., soit plus de 10 fois supérieures à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine batch B, qui est de 10,8 % at. Concernant la cellule symétrique avec $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl, la quantité de soufre de Li_2S est de 10,8 % at., soit égale à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine batch B, qui est de 10,8 % at. également. Nous pouvons donc conclure qu'après 7 semaines de contact avec le lithium métallique non revêtu, l'argyrodite a continué à se réduire, ce qui n'est pas le cas pour le $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl (0,8M) pour lequel aucune réduction n'est observée peu importe le temps de contact. Ainsi le dépôt de LiCl empêche la réduction de l'argyrodite.

Tableaux III.2 : *Bilan des quantités de S de Li_2S (% at.) des cellules symétriques non cyclées.*

Après 1 mois	Quantité de S de Li_2S (% at.)
Li_6PS_5Cl Pristine (Batch A)	12,9
Cellule symétrique avec $Li_{(M)}$ uncoated	46
Cellule symétrique avec $Li_{(M)}$ coated LiCl	13

Après 7 semaines	Quantité de S de Li_2S (% at.)
Li_6PS_5Cl Pristine (Batch B)	10,8
Cellule symétrique avec $Li_{(M)}$ uncoated	90
Cellule symétrique avec $Li_{(M)}$ coated LiCl	10,8

ii. Cellules symétriques cyclées

Afin d'étudier la décomposition de l'argyrodite par rapport au lithium métallique revêtu ou non, au cours de cyclage, des cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ sont montées comme précédemment. La pression appliquée durant la mesure est de 29 MPa.

- Cellules symétriques cyclées à 50 µA.cm^{-2} (**Argyrodite Batch A**)

La technique électrochimique choisie est la polarisation galvanostatique, avec une densité de courant appliquée de 50 µA.cm^{-2}.

Il est important de préciser un élément essentiel pour cette présente étude à 50 µA.cm^{-2}. L'étau utilisé était une version β des étaux permettant de cycler sous pression. La différence avec la version finale utilisée pour le reste de ce sujet de thèse était la présence d'une double vis centrale. En effet, la vis centrale présentée à la **Figure II.27.b** en contenait une seconde plus petite à l'intérieur de celle-ci. Le problème de cette version β à double visse centrale réside dans le maintien de la pression dans le temps, qui diminue légèrement après 24h. Cela explique ainsi les différences de variation de polarisation plus importantes. Cependant les deux cellules symétriques ont été cyclées avec cette même version β des étaux métalliques, ainsi les résultats peuvent être comparés entre eux. La **Figure III.24** présente les courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à $\pm$ 50 µA.cm^{-2} avec $Li_{(M)}$ non revêtu en rouge, et $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl (0,8M) en bleu.

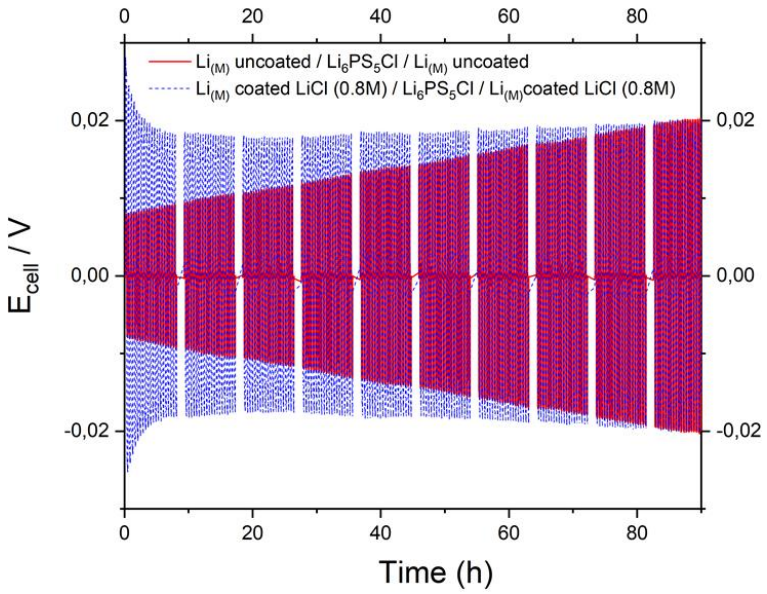


Figure III.24 : *Courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à 50 µA.cm^{-2} avec $Li_{(M)}$ non revêtu en rouge, et $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl (0,8M) en bleu.*

Comme nous pouvons le constater, la cellule symétrique avec le lithium métallique revêtu de LiCl est plus résistive que celle avec le lithium métallique non revêtu en raison du caractère isolant du LiCl. En effet, au début du cyclage, nous pouvons observer une diminution de la polarisation, avec une résistance globale de la cellule symétrique qui varie de 760 Ω à t=0, jusqu'à 600 Ω à t=10h. Cependant, cette cellule semble plus stable dans le temps, car nous n'observons pas ou peu de variations de potentiel, contrairement à la cellule symétrique avec le $Li_{(M)}$ non revêtu. En effet, pour la cellule avec le lithium métallique revêtu de LiCl, la résistance globale à t=90h est sensiblement la même qu'à t=10h, à savoir 632 Ω (soit un ΔR≈ 32 Ω).

Pour la cellule avec le lithium métallique non revêtu, nous pouvons observer une augmentation de la polarisation dans le temps assez importante avec une résistance globale de la cellule qui varie de 280 Ω à t=0, jusqu'à 800 Ω à t=90h (soit un ΔR≈ 520 Ω).

La **Figure III.25** représente les pics de cœur XPS S 2p de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après cyclage (**Figure III.25.a**) et de l'interface $Li_{(M)}$ revêtue de LiCl (0,8M) / Li_6PS_5Cl après cyclage (**Figure III.25.b**). Il est aisé de constater une augmentation de l'intensité du doublet caractéristique du Li_2S pour la cellule symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$, ce qui n'est pas ou peu le cas de la cellule symétrique avec le $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl (0,8M).

Ainsi la quantité de soufre de Li_2S, pour la cellule symétrique $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ est de 51 % at., soit plus de 4 fois supérieures à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine

batch A, qui est de 12,9 % at. Concernant la cellule symétrique avec le $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl, la quantité de soufre de Li_2S est de 14,2 % at., soit environ légèrement supérieure à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine batch A, qui était de 12,9 % at.

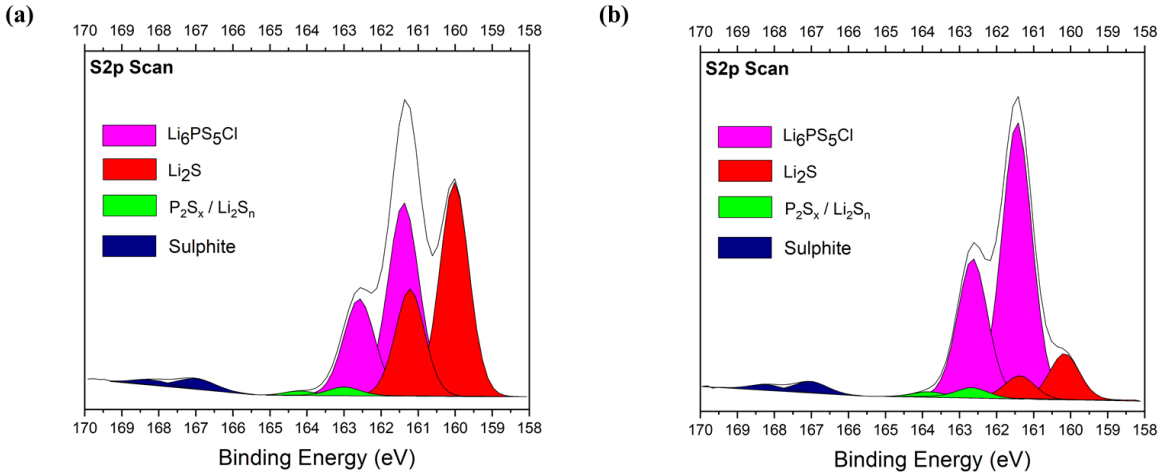


Figure III.25 *: Pics de cœur XPS S 2p de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après cyclage avec (a) $Li_{(M)}$ uncoated ; (b) $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M).*

Nous pouvons donc conclure qu'après 90h de cyclage avec le lithium métallique non revêtu, l'argyrodite s'est réduite, ce qui est très peu le cas pour le $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl. Ainsi le dépôt de LiCl inhibe la réduction de l'argyrodite sous une densité de courant de $\pm$ 50 µA.cm^{-2}.

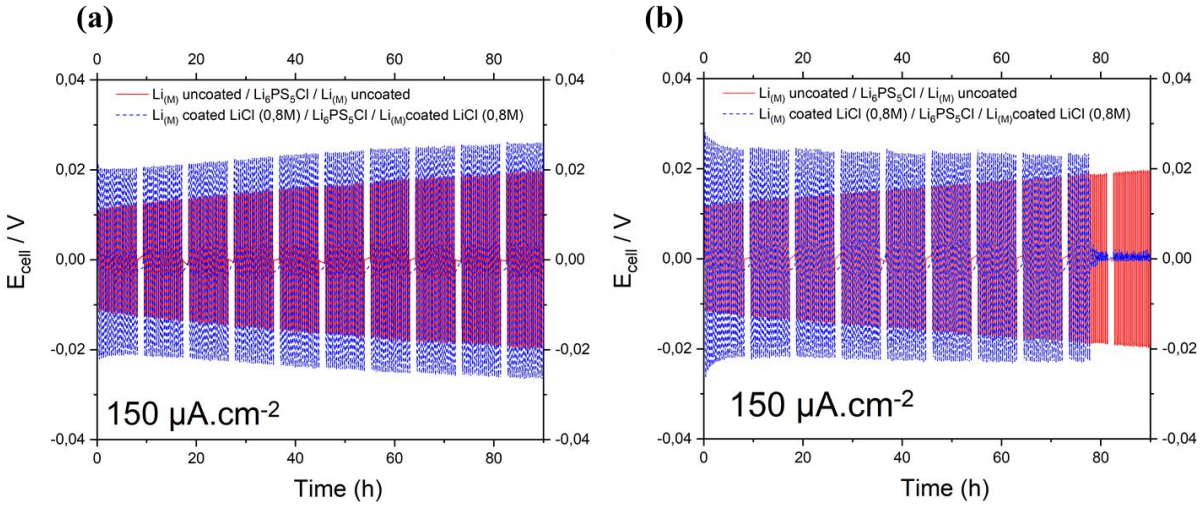


Figure III.26 : *(a-b) Courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à $\pm$150 µA.cm^{-2} à 29 MPa, avec $Li_{(M)}$ non revêtu en rouge, et $Li_{(M)}$ revêtu par LiCl (0,8M) en bleu.*

La **Figure III.26** représente les courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$* à $\pm$ 150 µA.cm^{-2} cyclés à 29 MPa, avec $Li_{(M)}$ non revêtu en rouge, et $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl (0,8M) en bleu. Comme nous pouvons le constater, les deux cellules symétriques avec $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl diffèrent, alors qu'il s'agit d'une répétition d'une même cellule afin de vérifier la reproductibilité. Pour la **Figure III.26.a** la cellule symétrique avec le lithium non revêtu présente une variation de potentiel légèrement plus importante (environ 0,01V en 90h) que la cellule avec le lithium revêtu de LiCl (0,8M) (environ 0,005V en 90h), bien que cette différence soit moins flagrante que dans l'exemple précédent à $\pm$ 50 µA.cm^{-2} (ici les étaux utilisés sont ceux de la version finale permettant un cyclage sous pression). Concernant la résistance de la cellule symétrique, pour celle avec le $Li_{(M)}$ non revêtu cette résistance est égale à 133 Ω à t=0, puis deux fois plus à t=90h soit 266 Ω (soit un ΔR≈ 133 Ω). Pour la cellule avec le $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl, la résistance à t=0 est de 280 Ω, puis 333 Ω à t=90h (soit un ΔR≈ 53 Ω). Concernant la cellule avec le $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl la **Figure III.26.b**, la résistance à t=0 est de 360 Ω, avant de se stabiliser à environ 320 Ω. Cette résistance décroit très légèrement jusqu'à t=77h, soit environ 306 Ω (ΔR≈ -14 Ω), avant que cette cellule ne rentre en court-circuit. Ainsi, le manque de reproductibilité en termes d'épaisseur et d'uniformité du dépôt de LiCl, se démontre une fois de plus en comparant l'électrochimie des deux cellules symétriques avec le lithium métallique revêtu de LiCl (0,8M).

Malheureusement, dans ces deux derniers exemples, nous n'étions pas sûrs d'atteindre parfaitement l'interface pour une analyse XPS, à cause d'une plus grande difficulté rencontrée pour séparer l'argyrodite du lithium au niveau de l'interface, et donc nous avons préféré ne pas reporter les résultats XPS. Nous ne pouvons donc pas conclure sur une diminution de la réactivité ou non avec le dépôt de LiCl.

***Tableaux III.3** : Bilan des cellules symétriques cyclées.*

I = $\pm$ 50 µA.cm^{-2} (90h)	**$\Delta R_{(90h)}$ (Ω)**	**Quantité de S de Li_2S (% at.)**
Li_6PS_5Cl Pristine (Batch A)	✖	**12,9**
Cellule symétrique avec $Li_{(M)}$ (uncoated)	**+ 520**	**51**
Cellule symétrique avec $Li_{(M)}$ coated LiCl	**+ 32**	**14,2**

I = ± 150 µA.cm^{-2} (90h)	$\Delta R_{(90h)}$ (Ω)
Cellule symétrique (a) avec $Li_{(M)}$ uncoated	**133**
Cellule symétrique (a) avec $Li_{(M)}$ coated LiCl	**53**
Cellule symétrique (b) avec $Li_{(M)}$ coated LiCl	**- 14 (court-circuit à t = 77h)**

iii. Test en batteries tout-solide

Enfin, nous avons testé l'efficacité du dépôt LiCl en configuration tout-solide. Pour cela, comme précisé lors du **Chapitre II**, nous avons fait le choix du $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) comme matériau actif vis-à-vis du $Li_{(M)}$. En effet, le LTO présente l'avantage de ne pas ou peu subir de variation volumique durant le cyclage, et semble être chimiquement stable vis-à-vis de Li_6PS_5Cl. Ainsi, nous pouvons donc focaliser notre interprétation sur l'interface *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl*.

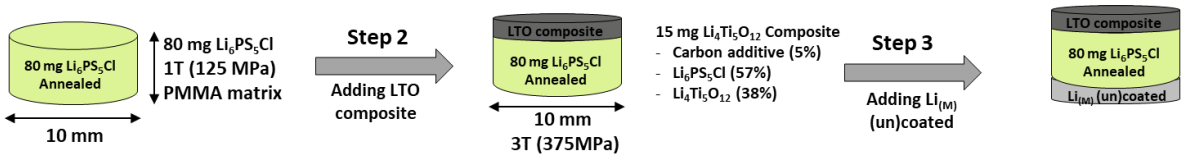


Figure III.27 : *Montage de batterie tout-solide.*

La première étape consiste à préparer le composite à base de LTO, qui est composé de 38% massique de LTO, 57% massique d'argyrodite et 5% massique de VGCF, le tout mélangé au mortier sous argon pendant 20-30 minutes. Une fois le composite prêt, la batterie est montée de la façon suivante : (cf **Figure III.27**).

Dans un premier temps, 80 mg de Li_6PS_5Cl sont pressés dans les matrices en PMMA de 10 mm de diamètre à 1T (125 MPa) durant 2 minutes. Puis 15 mg de composite LTO sont ajoutés et pressés avec l'argyrodite à 3T (375 MPa) durant 2 minutes. Enfin, l'électrode de lithium, revêtue de LiCl ou non, est ajoutée, puis le dispositif est placé dans les étaux métalliques et la batterie est cyclée à une pression constante de 29 MPa durant cyclage. Les batteries ont été cyclées dans les mêmes conditions, c'est-à-dire à C/20, de 1V à 2,6V, à température ambiante.

La **Figure III.28** représente le cyclage de la batterie tout-solide *$Li_{(M)}$ uncoated / Li_6PS_5Cl / Composite LTO* (noir) et *$Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M) / Li_6PS_5Cl / Composite LTO* (bleu), à C/20, avec l'argyrodite de batch A. Nous pouvons tout d'abord constater que la batterie avec le $Li_{(M)}$

revêtu de LiCl a une meilleure réversibilité au 1er cycle que celle avec le lithium métallique non revêtu (87,4% contre 83,5%). Enfin, la batterie avec le $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl est plus stable en termes de capacité en décharge, cycle après cycle, que celle avec le lithium métal non revêtu.

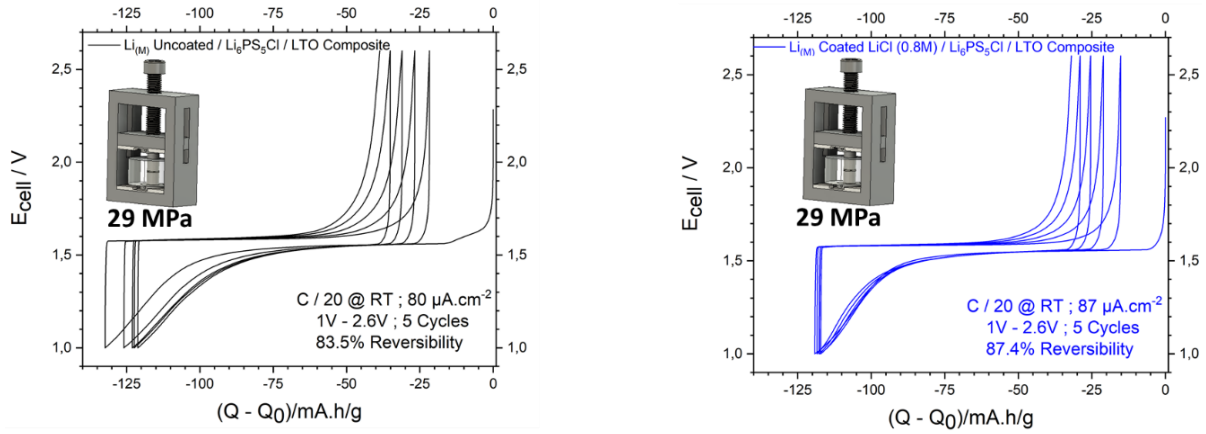


Figure III.28 : *Batteries tout-solide $Li_{(M)}$ uncoated / Li_6PS_5Cl / Composite LTO (noir) et $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M) / Li_6PS_5Cl / Composite LTO (bleu)*

La **Figure III.29** représente les pics de cœur XPS S 2p de l'interface *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl* et de l'interface *$Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M) / Li_6PS_5Cl* après cyclage ASSB. Il est aisé de constater une augmentation de l'intensité du doublet caractéristique du Li_2S pour l'interface *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl*, ce qui est peu le cas de l'interface avec le $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl (0,8M). La quantité de chlorure de lithium détecté pour l'échantillon revêtu de LiCl est de 7,1 % at., soit environ 3 fois plus que dans l'argyrodite pristine, ce qui signifie que nous sommes proches de l'interface.

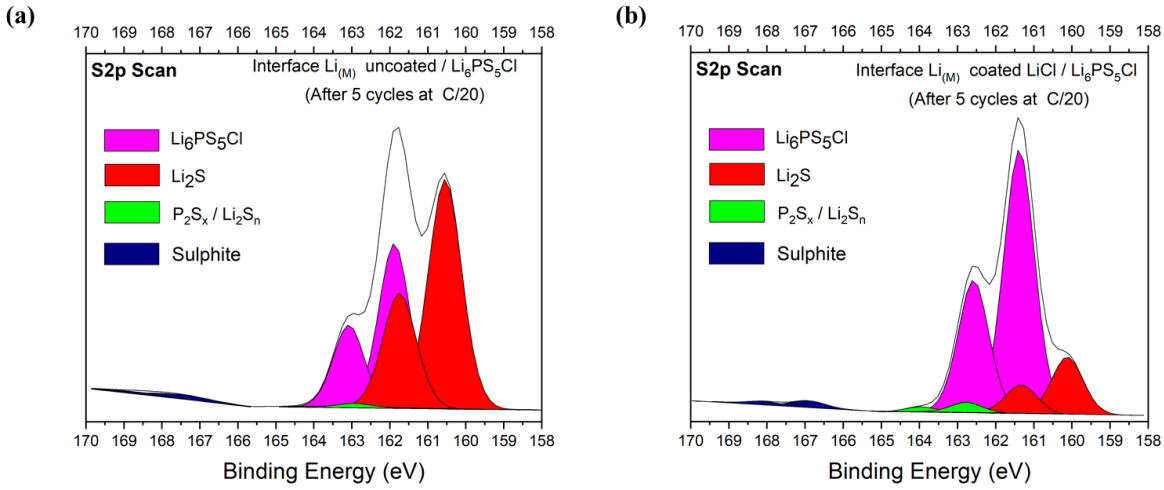


Figure III.29 *: Pics de cœur XPS S 2p de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après cyclage à C/20 versus LTO avec (a) $Li_{(M)}$ uncoated ; (b) $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M).*

La quantité de soufre de Li_2S, pour la batterie *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl* est de 60 % at., soit plus de 6 fois supérieures à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine batch A qui est de 12,9 % at. Concernant la batterie avec $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl, la quantité de soufre de Li_2S est de 18,6 % at., soit légèrement supérieure à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine batch A, qui est de 12,9 % at. Nous pouvons donc conclure qu'après 5 cycles à C/20 avec le lithium métallique non revêtu, l'argyrodite s'est réduite, ce qui est beaucoup moins le cas pour le $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl. Ainsi le dépôt LiCl inhibe une nouvelle fois la réduction de l'argyrodite durant le cyclage ASSB.

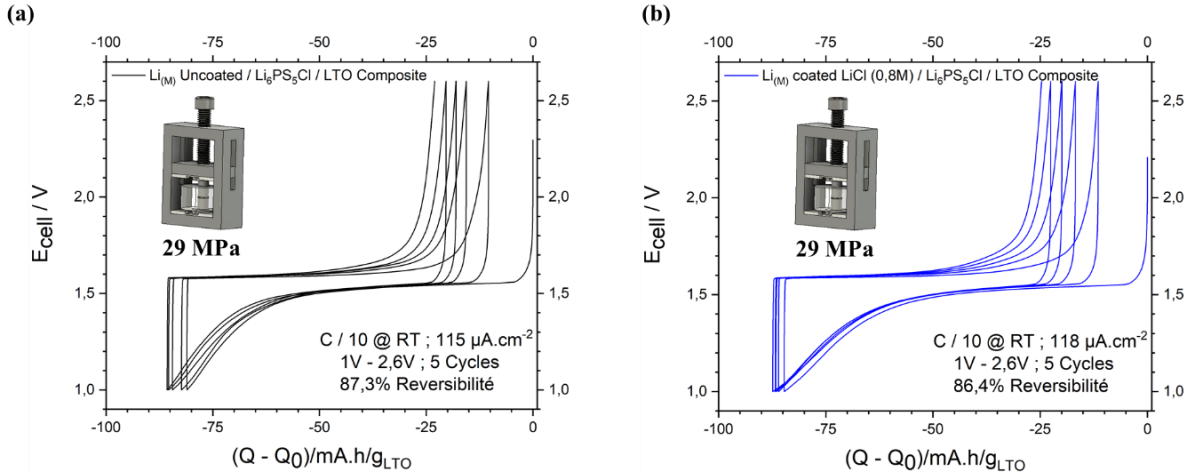


Figure III.30 : *Batteries tout-solide (a) avec $Li_{(M)}$ uncoated / Li_6PS_5Cl / Composite LTO (noir) ; (b) avec $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M) / Li_6PS_5Cl / Composite LTO (bleu).*

Dans un second temps, 80 mg de Li_6PS_5Cl sont pressés dans les matrices en PMMA de 10 mm de diamètre à 1T (125 MPa) durant 2 minutes. Puis 15 mg de composite LTO sont ajoutés et pressés avec l'argyrodite à 3T (375 MPa) durant 2 minutes. Enfin, l'électrode de lithium, revêtue ou non est ajoutée, puis le dispositif est placé dans les étaux métalliques et la batterie est cyclée à une pression fixe de 29 MPa. Ces batteries ont été cyclées dans les mêmes conditions, à l'exception du C-Rate plus élevé, à savoir C/10, de 1V à 2,6V, à température ambiante. L'argyrodite utilisée ici est le batch B.

La **Figure III.30** représente le cyclage de la batterie tout-solide *$Li_{(M)}$ uncoated / Li_6PS_5Cl / Composite LTO* (noir) et *$Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M) / Li_6PS_5Cl / Composite LTO* (bleu), à C/10. Nous pouvons constater une fois de plus que la batterie avec le $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl semble être plus stable en termes de capacité, cycle après cycle, que celle avec le lithium métal non revêtu,

principalement durant la décharge. Cependant il y a moins de différences que précédemment à C/20.

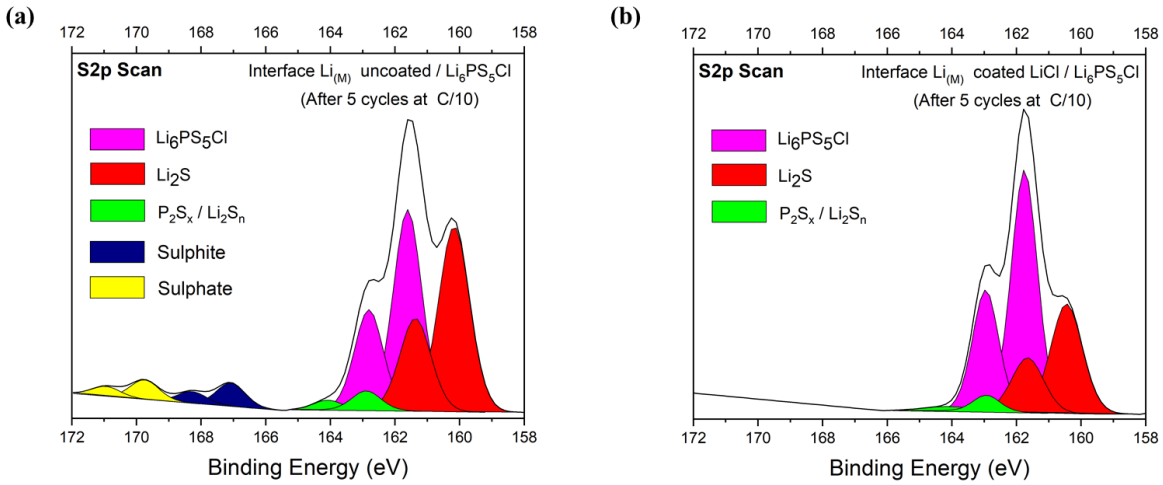


Figure III.31 : *Pics de cœur XPS S 2p de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl après cyclage à C/10 vs LTO avec (a) $Li_{(M)}$ uncoated ; (b) $Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M).*

La **Figure III.31** représente les pics de cœur XPS S 2p de l'interface *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl* et de l'interface *$Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M) / Li_6PS_5Cl* après cyclage ASSB, avec l'argyrodite du batch A (**Figure III.31.b**). Des traces de sulfates SO_4^{2-} sont observés à E_l =169,5 eV pour la batterie avec le lithium métallique non revêtu uniquement (certainement dues à une oxydation de l'argyrodite, en raison d'un pot « Le Parfait » moins bien scellé).

Nous pouvons constater une augmentation de l'intensité du doublet caractéristique du Li_2S pour l'interface *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl*, plus importante que pour la batterie avec le *$Li_{(M)}$ coated LiCl (0,8M)*.

La quantité de soufre de Li_2S, pour la batterie *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl* est de 50 % at., soit plus de 5 fois supérieures à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine batch B, qui est de 10,8 % at. Concernant la batterie avec le $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl, nous la quantité de soufre de Li_2S est de 31 % at., soit environ 3 fois supérieures à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine batch B, qui est de 10,8 % at. De plus, en considérant les quantifications globales sur les spectres Li 1s, S 2p, P 2p et Cl 2p, nous détectons 30 % at. de LiCl à cette interface (contre 4 % at. initialement dans l'argyrodite pristine), ce qui signifie que nous sommes bien à l'interface entre le dépôt de LiCl et l'argyrodite.

Il est important de préciser que pour les deux batteries précédentes cyclées à C/20, le taux de LiCl détecté est supérieur à celui de l'argyrodite pristine, mais inférieur au taux de LiCl détecté

pour les batteries cyclées à C/10. Bien que pour les batteries cyclées à C/20, le taux de Li_2S ainsi que le LiCl confirment que nous sommes proches de l'interface, nous nous situons plus proche de l'interface pour ces deux batteries cyclées à C/10. Cela explique pourquoi la quantité de Li_2S détectée ici est plus importante que sur la batterie cyclée à C/20, ce qui devrait normalement être l'inverse, car le temps de contact avec le lithium métallique est ici inférieur par rapport aux batteries cyclées à C/20. Cependant l'écart assez important du taux de Li_2S détecté entre la batterie non revêtue à C/20 avec celle contenant le coating LiCl à C/20, nous permet d'affirmer une réduction de la dégradation de l'argyrodite grâce au coating LiCl.

Nous pouvons donc conclure qu'après 5 cycles à C/10 avec le lithium métallique non revêtu, l'argyrodite s'est réduite, ce qui est moins le cas dans le cadre du $Li_{(M)}$ revêtu de LiCl (0,8M). Ainsi le dépôt de LiCl réduit la dégradation de l'argyrodite durant le cyclage ASSB à C/10.

Les résultats obtenus sur les batteries à C/20 et C/10 sont regroupés dans le **Tableaux III.4**.

***Tableaux III.4** : Bilan des batteries $Li_{(M)}$(un)coated / Li_6PS_5Cl / LTO.*

C/20 @ RT	Quantité de S de Li_2S (% at.)
Li_6PS_5Cl Pristine (Batch A)	**12,9**
Batterie avec $Li_{(M)}$ uncoated (4J 16h)	**60**
Batterie avec $Li_{(M)}$ coated LiCl (4J 15h)	**18,6**

C/10 @ RT	Quantité de S de Li_2S (% at.)
Li_6PS_5Cl Pristine (Batch B)	**10,8**
Batterie avec $Li_{(M)}$ uncoated (1J 15h)	**50**
Batterie avec $Li_{(M)}$ coated LiCl (1J 16h)	**31**

3.3. Conclusion

Durant cette partie nous avons tout d'abord démontré l'efficacité du dépôt par Slow-Evaporation comparé au Dip-Coating manuel. En effet, ce procédé permet, pour une concentration définie de 0,1M pour le Li_2S et 0,8M pour le LiCl, un recouvrement total de la surface. Cependant, en raison d'une tenue mécanique très mauvaise du Li_2S, l'étude de stabilité chimique et électrochimique s'est concentrée sur le dépôt de LiCl. Ici encore l'impact de la

pression durant le cyclage a toute son importance. En effet, en raison d'une porosité importante et d'un manque d'uniformité du dépôt de LiCl, l'application d'une pression fixe de 29 MPa durant le cyclage permet de compacter le dépôt, et d'améliorer les propriétés électrochimiques.

Le dépôt de LiCl a montré des résultats prometteurs. En effet, l'argyrodite se réduit beaucoup moins au contact du lithium métallique en présence de ce dépôt, qu'il s'agisse de cellules symétriques ou de cellules ASSB versus LTO (**Tableaux III.5**).

Tableaux III.5 : *Bilan des résultats obtenus avec et sans dépôt de LiCl.*

Argyrodite	Batch A (Ampcera)	Batch B (Ampcera)
Quantité de S du Li_2S (% at.)	12,9 %	10,8%

Lithium métallique	Coated LiCl (0,8M)	Uncoated
Cellules symétriques non cyclées (1 mois; batch A)	Quantité de S du Li_2S = 13 % at.	Quantité de S du Li_2S = 46,5 % at.
Cellules symétriques non cyclées (7 semaines; batch B)	Quantité de S du Li_2S = 10,8 % at.	Quantité de S du Li_2S = 90 % at.
Cellules symétriques cyclées à 50 µA.cm^{-2}; 200 cycles (90h; batch A)	Quantité de S du Li_2S = 14,2 % at.	Quantité de S du Li_2S = 51 % at.
Batteries vs LTO (C/20); 5 cycles (≈ 4 jours et 15h; batch A)	Quantité de S du Li_2S = 18,6 % at.	Quantité de S du Li_2S = 60,2 % at.
Batteries vs LTO (C/10); 5 cycles (≈ 1 jour et 15h; batch B)	Quantité de S du Li_2S = 31 % at.	Quantité de S du Li_2S = 50 % at.

Les perspectives d'approfondissement des travaux déjà réalisés pour cette partie seraient l'amélioration du procédé de dépôt de LiCl. Cette étude a montré l'efficacité du LiCl pour réduire la dégradation de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique. Cependant le dépôt reste trop épais, et non uniforme. Or une bonne uniformité signifie une bonne stabilité mécanique. Des procédés de dépôt par phase gaz semblent être plus appropriés que des dépôts en solution. Il aurait aussi été intéressant de tester le dépôt de LiCl par Dip-Coating via l'utilisation d'un Dip-Coater, afin de contrôler des paramètres tels que la vitesse de retrait du lithium, ce qui aurait sans doute permis un meilleur contrôle de l'épaisseur et de l'uniformité du dépôt (en jouant aussi sur la viscosité de la solution).

Enfin, concernant l'analyse par XPS, comme dit précédemment, il est assez difficile d'atteindre précisément l'interface lors du détachement du lithium de l'argyrodite (très compliqué et fastidieux). À titre d'information, la préparation d'une plaquette d'échantillons de 14 batteries prend environ 8h (soit une journée entière consacrée uniquement à la préparation de la plaquette, avant même de démarrer l'analyse). Afin de donner un ordre d'idée réaliste de la

difficulté de la préparation des échantillons pour l'analyse XPS de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl, seulement 30% des échantillons envisagés durant les 3 années ont pu être préparés correctement pour atteindre exactement l'interface et donc pu être analysés et interprétés pour conclure sur la stabilité chimique de l'interface. Les 70% restants étaient non conformes pour une analyse fiable, car trop éloignés de cette interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl (malgré plusieurs points d'analyse sur chaque échantillon), aucune interprétation n'a donc pu être réalisée.

L'optimisation de l'analyse XPS en tranche aura ici toute son importance, cependant les essais réalisés n'ont jusqu'ici pas fonctionné. Il s'agit là d'un sujet de thèse potentiel complet, car l'optimisation de ce type d'analyse nécessite beaucoup de temps, et risque d'être aussi dépendante de l'échantillon.

4. Atomic Layer Deposition de Li_3PO_4 et Al_2O_3

Durant la fin de deuxième année de thèse, une collaboration a été initiée entre LRCS / Renault / IPREM, et l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN de Lille), et plus précisément avec *Christophe Lethien* et *Maxime Hallot*.

Le but de cette collaboration était le dépôt par Atomic Layer Deposition de revêtements de Li_3PO_4 et Al_2O_3 sur le lithium métallique ainsi que sur des pastilles d'argyrodite. En effet, Li_3PO_4 [332] ainsi que Al_2O_3 [339] ont déjà prouvé leur efficacité vis-à-vis du lithium métallique. Le but ici était de voir si ces composés inorganiques étaient stables vis-à-vis de l'argyrodite, et s'ils permettaient une diminution de la dégradation de l'argyrodite au contact du lithium métallique. Tous les dépôts ALD présentés dans cette partie ont été réalisés par *Maxime Hallot* à l'aide d'un réacteur ALD *Picosun R200 advanced*. L'argyrodite utilisée pour cette partie est celle du batch B (**Figure III.21**)

4.1. Principe de l'Atomic Layer Deposition

L'Atomic Layer Deposition (ALD), qui est une technique de dépôt chimique, sous pression réduite en phase vapeur, permet le dépôt et la croissance de matériaux, en couches ultraminces et uniformes. L'ALD présente de nombreux avantages, dont le contrôle extrêmement précis de l'épaisseur du dépôt (nombres de cycles), ou encore l'uniformité de l'épaisseur déposée sur les substrats. À l'inverse des méthodes de dépôts PVD qui sont des procédés physiques, les procédés CVD et ALD sont des procédés chimiques, où la réaction a lieu entre la surface d'un substrat et des réactifs moléculaires.

La méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) permet de réaliser des dépôts de couches minces et des revêtements sur substrats, à partir de précurseurs gazeux qui réagissent chimiquement entre eux à la surface d'un substrat, pour former le film solide souhaité. La phase gazeuse, contenant les molécules à déposer, est introduite dans une chambre de réaction préalablement chauffée, ou l'apport d'énergie thermique permet, une fois les précurseurs moléculaires introduits, leur réaction au voisinage du substrat (les produits volatils non souhaités résultants sont évacués de la chambre de réaction via un système de pompage).

L'Atomic Layer Deposition (ALD) est également un procédé de dépôt chimique, sous vide, à partir de précurseurs moléculaires, mais les précurseurs sont alternés, ce qui donne lieu à des réactions de surface autolimitantes. Il s'agit de réactions de surface basées sur deux phénomènes : la physisorption et la chimisorption.

La physisorption est un phénomène réversible qui résulte des forces intermoléculaires d'attraction entre les molécules du solide et celle de la substance adsorbée. L'intensité et la directivité des liaisons physiques sont en général bien moindres que celles des liaisons covalentes, mais leurs distances sont plus importantes. Il n'y a pas de liaisons chimiques entre adsorbat et substrat, et pas de modification de la densité électronique. Il s'agit d'un phénomène rapide.

À l'inverse, la chimisorption met en jeu des liaisons chimiques de type covalent ou ionique, plus fort que les liaisons physiques, et qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat (modification de la densité électronique). Il y a alors formation de liaisons chimiques entre adsorbant et adsorbat. Ce type d'adsorption se développe à haute température (enthalpie de transformation élevée). La chimisorption nécessite généralement un processus d'activation.

La **Figure III.32** décrit le principe d'un cycle ALD, qui est composé de 4 étapes. La première étape consiste en un pulse de précurseur (réactif) A-X sous forme gazeuse, sur le substrat (réaction de chimisorption). La seconde étape, appelée « purge », permet, comme son nom l'indique, l'évacuation du surplus de réactif A-X et du sous-produit X, n'ayant tous deux pas réagi. La troisième étape consiste en une pulse de co-réactif, à savoir le réactif B-Y (chimisorption) suivi de la quatrième et dernière étape qui est la purge des produits et sous-produits n'ayant pas réagi lors du second pulse. Il s'agit donc de réactions de surface dites autolimitantes.

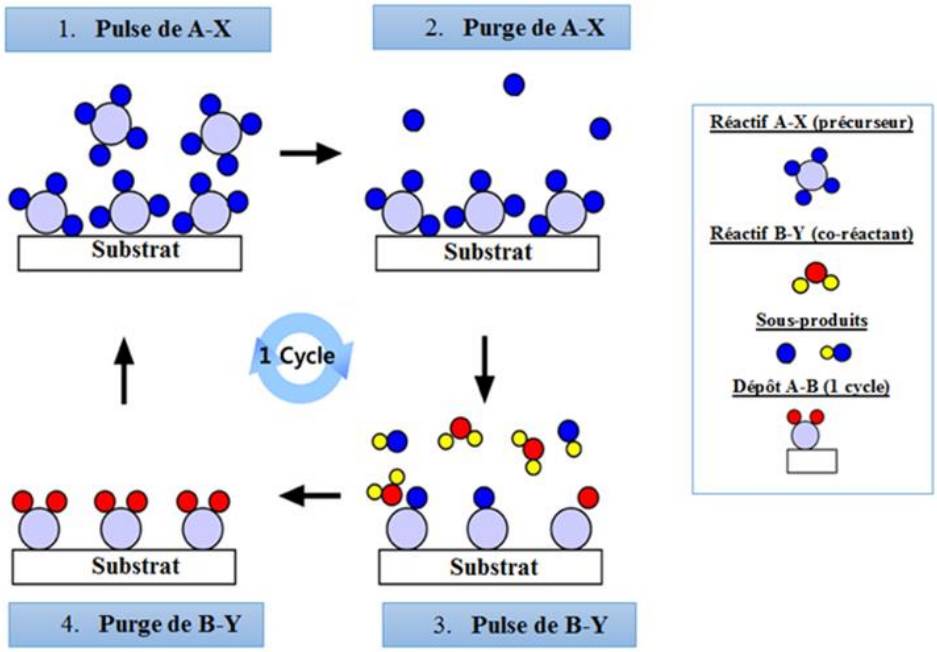


Figure III.32 : *Principe du cycle ALD*

Ce procédé présente l'avantage d'un bon contrôle de l'épaisseur et de la composition chimique, et donc d'obtenir une bonne uniformité de dépôt sur la surface. Son principal désavantage reste la vitesse de croissance qui est faible, et un risque (faible, mais potentiel) de contamination dû à des impuretés initialement présentes dans le réacteur (dues aux dépôts réalisés précédemment).

L'un des principaux paramètres est le précurseur moléculaire (A-X). Il s'agit généralement de complexes moléculaires inorganiques, ou organométalliques (et non métalliques purs).

Afin d'être un bon candidat, ce précurseur doit répondre à plusieurs critères :

- Il doit être vaporisable avec $T_{vap} < T_{dépot}$
- Il ne doit pas se décomposer, du moins pas à une température inférieure ou égale à celle du dépôt
- Il doit avoir une réactivité adaptée aussi bien à celle du substrat, qu'aux co-réactants (B-Y) souhaités
- Les sous-produits générés (X-Y) doivent être inertes et ne pas réagir avec la surface et le dépôt formé
- Il doit être non toxique et idéalement facile à manipuler

Un autre paramètre essentiel, et non des moindres pour le dépôt ALD, est la température, qui permet au précurseur de passer en phase gazeuse et d'être transporté jusqu'au substrat ($T_{vaporisation}$), mais qui permet aussi de fournir l'énergie nécessaire permettant l'activation des mécanismes d'adsorption ($T_{dépôt}$). Les conditions thermiques en ALD sont considérées comme douces, vis-à-vis de la CVD, avec des gammes de température généralement inférieure à 450°C (contre environ 1100°C pour la CVD).

Les temps de pulse et de purge ont aussi leurs importances. En effet, le temps de pulse (du précurseur et du ou des co-réactifs) doit être suffisamment important pour permettre le transport des réactifs vers le substrat et donc avoir une saturation suffisante de la surface. Le temps de purge permet quant à lui d'éviter un mélange des réactifs (précurseur et co-réactif) en phase gazeuse, et donc la formation de sous-produits non désirés.

Les derniers paramètres clefs de l'ALD sont le substrat ainsi que le nombre de cycles. Lors des premiers cycles, l'étape de nucléation est fortement influencée par le substrat. En effet le substrat peut influer fortement le dépôt, ainsi il est possible d'effectuer des dépôts sélectifs en passivant ou en utilisant des motifs. Le nombre de cycles permet entre autres, le contrôle de l'épaisseur du dépôt et de la composition chimique.

4.2. Dépôt de Al_2O_3 et Li_3PO_4 sur $Li_{(M)}$

Les premiers essais de dépôts ont été réalisés à la surface de disques de lithium métallique de diamètre 10 mm, préalablement grattés, laminés et déposés sur une rondelle de cuivre de 10mm.

Le lithium métallique ayant une température de fusion de 180,5°C, ces premiers dépôts ont été réalisés à 150°C avec des précurseurs spécifiques, afin d'éviter d'atteindre la température de fusion du lithium.

Le protocole permettant un recouvrement de surface idéal pour Li_3PO_4 aurait été réalisé à 300°C (présenté dans la partie suivante sur des pastilles d'argyrodite). Cependant il était intéressant de tester ce protocole à plus basse température de façon à voir son efficacité à la surface du lithium métallique. Pour Al_2O_3, la température de dépôt (150°C) est déjà celle idéale.

Différentes épaisseurs ont été testées, à savoir 1 nm, 3 nm, 7 nm et 9 nm pour Li_3PO_4, et 3 nm et 7 nm pour Al_2O_3. Ces électrodes de lithium métallique une fois revêtues, ont été testées en cellules symétriques de diamètre 10 mm.

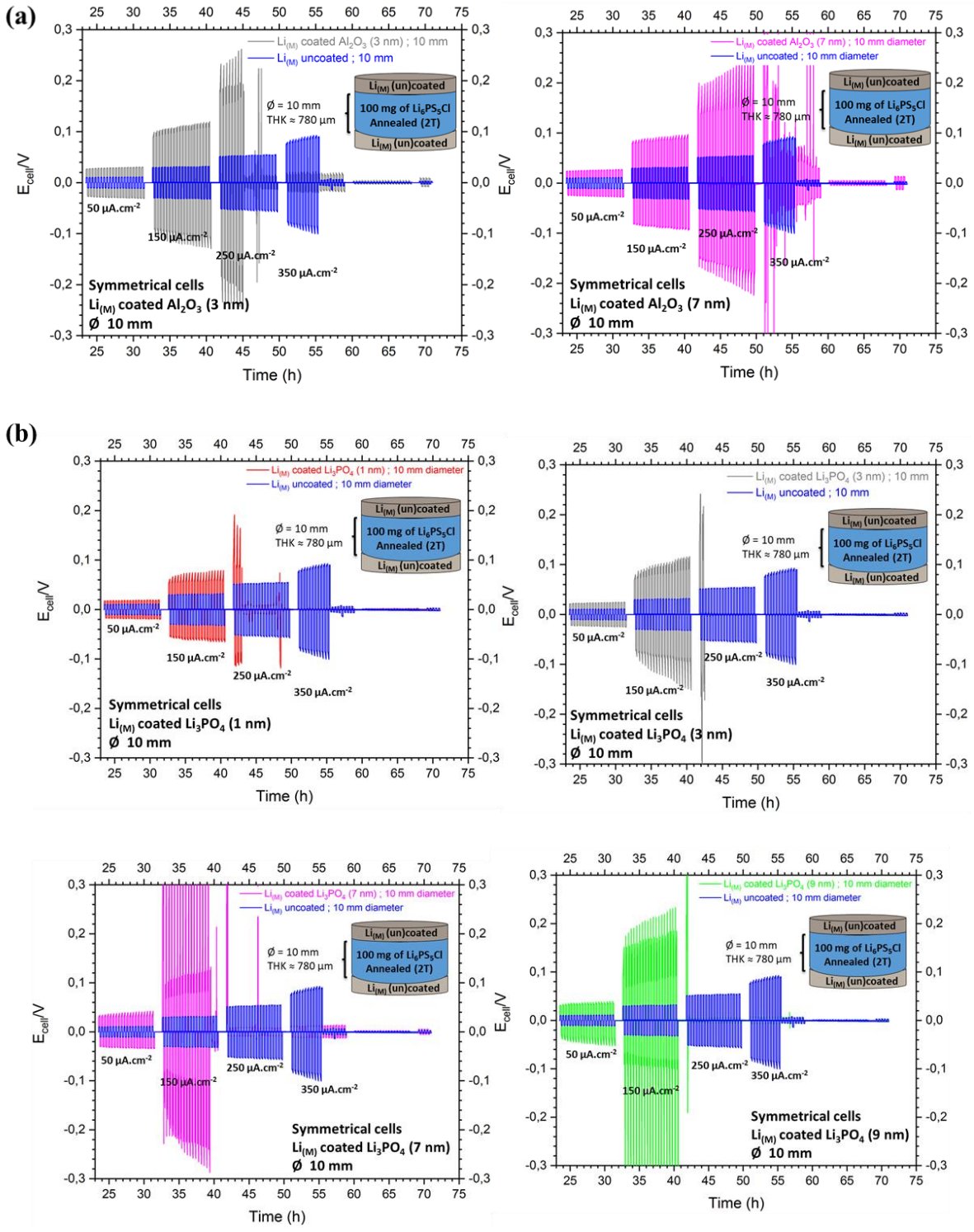


Figure III.33 : *Courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ de 50 µA.cm^{-2} à 350 µA.cm^{-2} avec (a) $Li_{(M)}$ coated Al_2O_3 ;(b) $Li_{(M)}$ coated Li_3PO_4.*

Les premiers essais ont été réalisés via les anciens porte-échantillons en PEHD, donc à environ 6,75 MPa (les nouveaux étant en cours de test à cette époque). Pour cela, 100 mg d'argyrodite

Ampcera sont pressés à 2T (250 MPa) dans des matrices en PMMA (cf **Figure II.16**) de diamètre 10 mm. Des pastilles d'épaisseurs environ égales à 780 µm, et de compacités d'environ 87% sont obtenues. Puis deux rondelles de lithium métallique (de la marque GoodFellow) revêtues de Li_3PO_4 ou Al_2O_3 sont déposées de part et d'autre des pastilles d'argyrodite.

La technique électrochimique choisie est la polarisation galvanostatique, avec une densité de courant appliquée de 50 µA.cm^{-2}, 150 µA.cm^{-2}, 250 µA.cm^{-2} et 350 µA.cm^{-2}.

La **Figure III.33** représente les courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$* de 50 µA.cm^{-2} à 350 µA.cm^{-2} avec $Li_{(M)}$ revêtu d'Al_2O_3 ou Li_3PO_4, à différentes épaisseurs. Nous pouvons constater un phénomène commun à toutes les cellules avec $Li_{(M)}$ revêtu. En effet, ces cellules ont une résistance et une instabilité électrochimique plus importante, qui augmente avec l'épaisseur de dépôt, et la densité de courant. La cellule la plus stable est la référence avec $Li_{(M)}$ non revêtu. Une des explications se trouve dans le protocole de dépôt. En effet, comme précisé précédemment, la température de dépôt est un paramètre important, et dans ce cas présent, le substrat étant du lithium métallique, le protocole choisi, ainsi que les précurseurs, n'étaient pas idéaux, à cause de la limitation imposée par la température de fusion du lithium. De plus, nous avons constaté une dégradation des électrodes de lithium (noircies) après deux semaines de dépôts (**Figure III.34**).

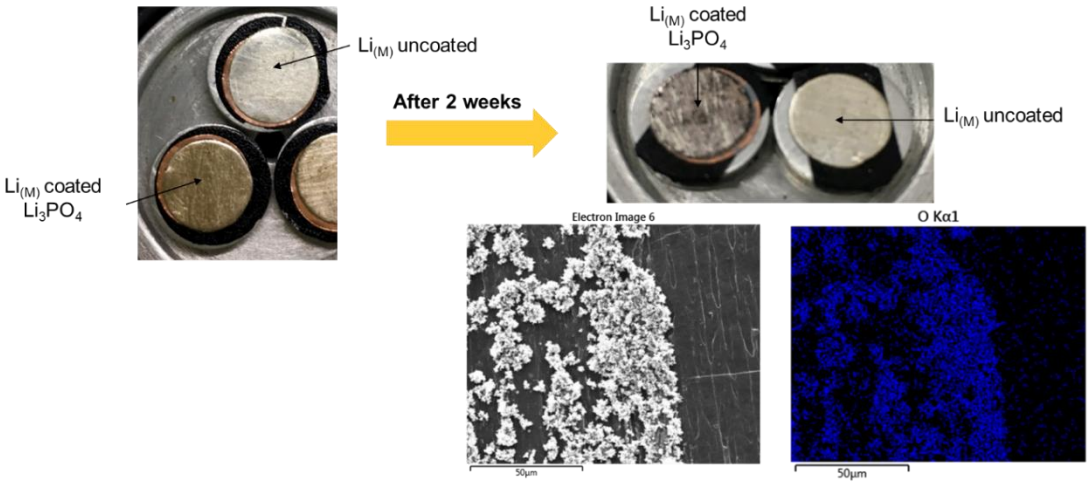


Figure III.34 *: Exemple de dégradation d'une électrode de $Li_{(M)}$ revêtue Li_3PO_4 après deux semaines de dépôt.*

Cette dégradation proviendrait des précurseurs (réactifs), certains d'entre eux étant des oxydes, nous supposons donc une oxydation de l'électrode de $Li_{(M)}$.

Ainsi, nous avons décidé de réaliser les dépôts directement sur des pastilles d'argyrodite autosupportées de 10 mm de diamètre, celles-ci étant stables à 300°C, il sera possible d'utiliser le protocole de dépôt optimal.

4.3. Dépôt de Al_2O_3 et Li_3PO_4 sur des pastilles d'argyrodites

Dans cette partie nous allons étudier l'impact du dépôt ALD sur l'argyrodite directement. L'avantage d'un revêtement sur des pastilles d'argyrodite est la possibilité de réaliser ce dépôt dans les conditions optimales de recouvrement, à savoir à 300°C.

Pour le dépôt d'Al_2O_3, le protocole est le suivant :

1-TMA (triméthylaluminium) de chez *Strem Chemical* pur à 98%, avec un temps de pulse de 0,2 seconde, et un temps de purge de 5 secondes. Le TMA est à température ambiante.

2-Ozone généré à partir d'un Générateur d'ozone AC Séries et d'un mélange O_2/N_2 (99,5% O_2) avec un temps de pulse de 1 seconde et un temps de purge de 5 secondes.

La chambre de réaction est à 150°C et le nombre de cycles par dépôt est :

- Dépôt de 3 nm :21 cycles ALD
- Dépôt de 10 nm : 71 cycles ALD

Pour le dépôt de Li_3PO_4, le protocole est le suivant :

1-TMPO (triméthylphosphate) de chez *Strem Chemical* pur à 97% avec un temps de pulse de 6 secondes et un temps de purge de 6 secondes.

2-LiOtBu (tert-butoxide de lithium) de chez *Strem Chemical* pur à 98% avec un temps de pulse de 3 secondes et un temps de purge de 6 secondes.

Les réactants sont maintenus à 95°C(TMPO) et 185°C(LiOtBu).

La chambre de réaction est à 150°C et le nombre de cycles par dépôt est :

- Dépôt de 3nm :50 cycles ALD
- Dépôt de 15nm : 250 cycles ALD

Dans un cas idéal, il aurait fallu réaliser le dépôt directement sur de la poudre d'argyrodite. De cette façon, chaque particule d'argyrodite aurait été recouverte d'un dépôt d'Al_2O_3 ou Li_3PO_4.

Ainsi, nous aurions pu envisager de réaliser nos tests électrochimiques dans les conditions optimales, c'est-à-dire monter les cellules dans les matrices en PMMA et cycler sous pression à 29 MPa.

Cependant, le dépôt par ALD sur des poudres nécessite un équipement spécifique dont l'IEMN ne dispose pas. Afin de pallier ce problème, nous avons réalisé des pastilles d'argyrodite autosupportées, et nous avons directement réalisé les dépôts sur ces pastilles.

Ces pastilles ont été réalisées à l'aide d'une pastilleuse trois corps de 10 mm de diamètre. Le principe est le même que pour les matrices en PMMA, 100 mg d'argyrodite sont pressés à 2T pendant 2 minutes, puis la pastille est sortie de la pastilleuse (au contraire des matrices en PMMA où la pastille reste dans le dispositif afin de cycler). La réalisation de telles pastilles autosupportées présente quelques inconvénients d'un point de vue électrochimique. Premièrement, ces pastilles sont soumises à des contraintes mécaniques lors de la sortie de la pastille du dispositif. En effet, une légère pression uniaxiale est nécessaire afin de sortir la pastille. Deuxièmement, ces pastilles étant autosupportées, il n'est pas possible de réaliser un cyclage sous pression. L'application d'une pression, même faible (supérieure à 6 MPa), entraine l'écrasement de la pastille sur elle-même. Ces pastilles sont donc cyclées entre deux pistons sans matrices en PMMA, avec une pression d'environ 6 MPa, serrés à la main (**Figure III.35**).

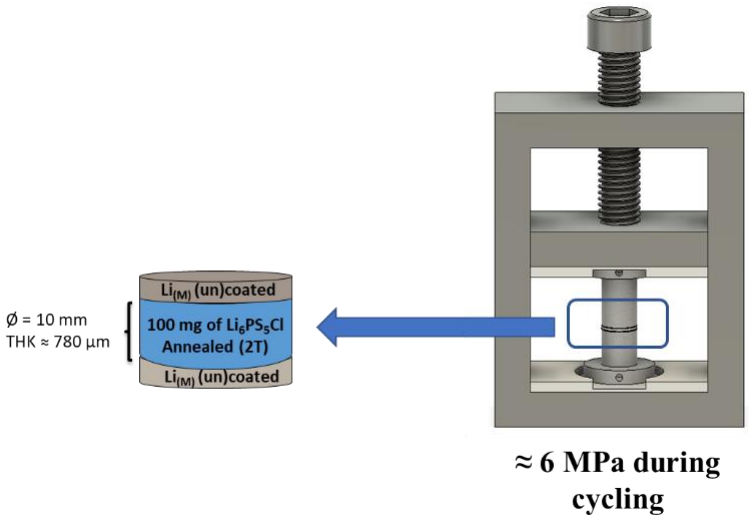


Figure III.35 : *Dispositif de cyclage de pastilles autosupportées*

Enfin, et cela est propre au dispositif 3 corps, la pastilleuse utilisée lors de cette étude présente quelques défauts au niveau des cylindres de mise sous pression. Ces cylindres ont quelques défauts surfaciques, qui se retrouvent constamment sur l'une des deux faces de la pastille

d'argyrodite. Ainsi, il est donc important de comprendre que les résultats électrochimiques présentés dans cette partie ne pourront pas être comparés aux résultats précédents, les conditions de cyclage étant strictement différentes d'un point de vue tenue mécanique et pression.

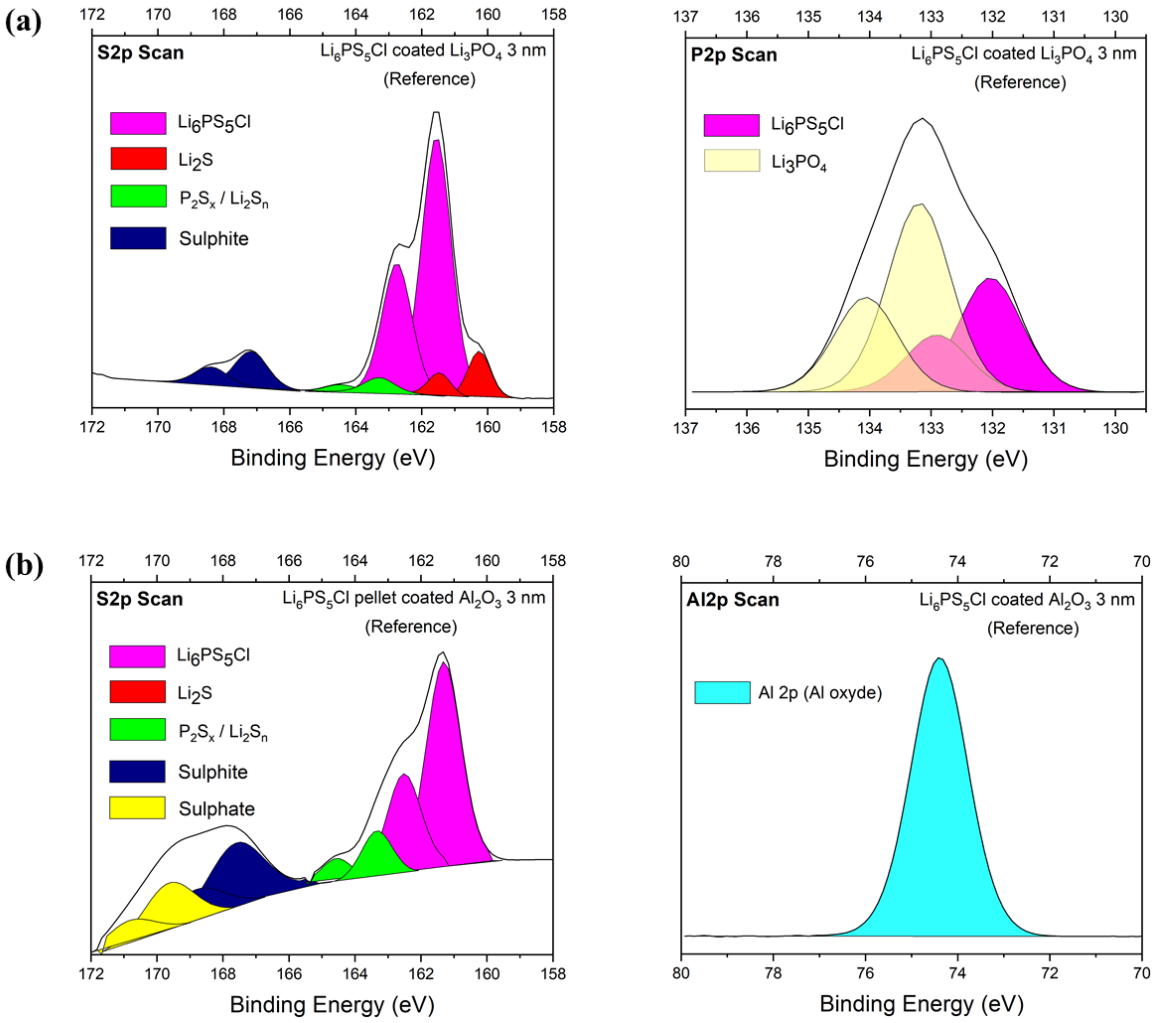


Figure III.36 : *Pics de cœur XPS (a) S 2p et P 2p de Li_6PS_5Cl coated Li_3PO_4 3 nm ; (b) S 2p et Al 2p de Li_6PS_5Cl coated Al_2O_3 3 nm.*

Cependant, il reste tout de même intéressant de savoir si un revêtement d'Al_2O_3 ou Li_3PO_4 permet de diminuer la dégradation de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique, même en configuration symétrique à courant nul. Ainsi, un dépôt de 3 nm d'Al_2O_3 ou Li_3PO_4, a été réalisé à la surface de pastilles d'argyrodite. Des épaisseurs plus importantes de 10 nm pour l'Al_2O_3 et 15 nm pour Li_3PO_4 ont aussi été testées. Cependant, nous présenterons ici uniquement les résultats à 3 nm afin de pouvoir observer le signal XPS de ces revêtements, mais aussi le signal XPS de l'argyrodite (la profondeur d'analyse XPS étant limitée à 5 nm pour les sources X

standards), afin d'observer si l'argyrodite est stable chimiquement vis-à-vis de l'Al_2O_3, ou Li_3PO_4.

La **Figure III.36** représente les pics de cœur XPS de la S 2p et P 2p de Li_6PS_5Cl revêtue de Li_3PO_4 3nm (**Figure III.36.a**) et la S 2p et Al 2p de Li_6PS_5Cl revêtue d'Al_2O_3 3nm (**Figure III.36.b**). On remarque que la ligne de base du spectre S 2p de l'argyrodite revêtue d'Al_2O_3 est très déformée par la présence d'un pic très intense de l'aluminium à proximité (il s'agit de la large bande de perte d'énergie électronique associée au pic Al 2s à ~120 eV). En plus des composantes de l'argyrodite, des traces de sulfates SO_4^{2-} sont observées à E_l =169 eV pour l'argyrodite revêtue d'Al_2O_3. Enfin, le doublet qui nous intéresse le plus, car caractéristique de la réduction de l'argyrodite par le lithium métallique, à savoir le doublet caractéristique avec S $2p_{3/2}$ à E_l =160,7 eV attribué au Li_2S (composante en rouge) est présent pour l'argyrodite revêtue de Li_3PO_4. En revanche cette composante n'est pas présente pour l'argyrodite revêtue d'Al_2O_3. Pour cette argyrodite revêtue d'Al_2O_3, le Li_2S a pu être consommé au profit des sulfites et sulfates, présents en grande quantité dans cet échantillon (en effet, Li_2S est un produit de réduction tandis que les sulfites et sulfates sont des produits d'oxydation). Enfin nous pouvons retrouver le doublet P 2p caractéristique de l'argyrodite avec P $2p_{3/2}$ à E_l =132 eV, ainsi que celui caractéristique du Li_3PO_4 à E_l =133,2 eV (***Figure III.36.a***). Nous retrouvons aussi le pic de Al_2O_3 sur Al 2p à E_l = 74,3 eV (**Figure III.36.*b***).

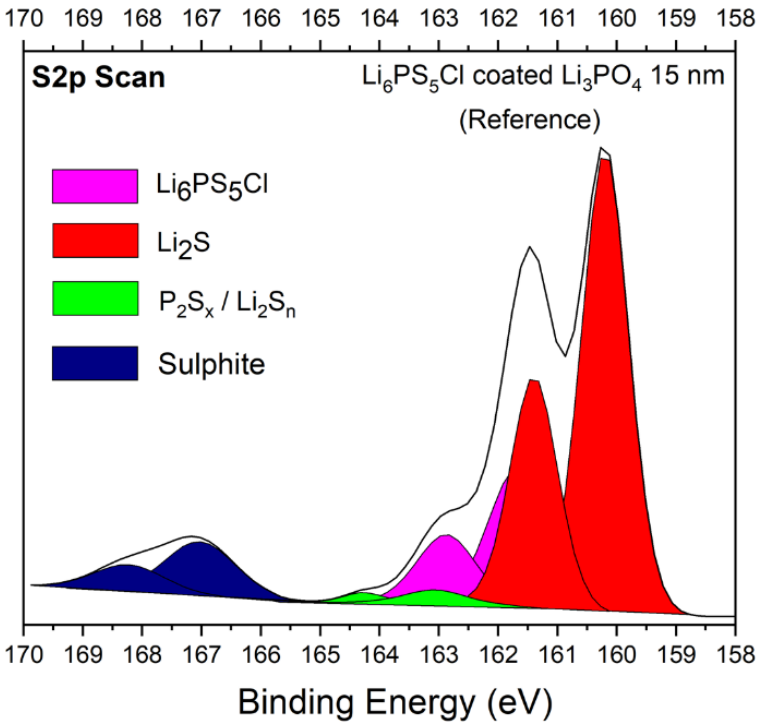


Figure III.37 : *Pics de cœur XPS S 2p de Li_6PS_5Cl coated Li_3PO_4 15 nm.*

Un fait intéressant concerne un échantillon d'argyrodite revêtue de Li_3PO_4 à 15 nm. En effet, pour l'échantillon à 3 nm, l'argyrodite semble être stable vis-à-vis de Li_3PO_4. En revanche, un important taux de Li_2S surfacique est observé pour l'échantillon à 15 nm (**Figure III.37**).

À ce jour, nous ne sommes pas en mesure de fournir une explication quant aux mécanismes réactionnels de dégradation de l'argyrodite pour un dépôt de 15 nm de Li_3PO_4, mais cela doit être lié aux conditions de dépôt, qui durent plus longtemps pour cet échantillon (nombre de cycles plus important), et non au Li_3PO_4 lui-même. Cette hypothèse expliquerait pourquoi peu de Li_2S est observé sur l'échantillon revêtu à 3 nm. Il ne semble donc pas que ce soit le Li_3PO_4 qui réagisse avec l'argyrodite, mais plutôt l'un des réactifs.

Cependant ce taux de Li_2S ne semble qu'être à l'extrême surface. L'analyse des pastilles d'argyrodite revêtues d'Al_2O_3 ou Li_3PO_4 par DRX, ne permet pas de différencier le diffractogramme référence de l'argyrodite pristine (batch B, **Figure III.21**) et les échantillons ALD. En effet, seules les raies de diffractions de l'argyrodite, ainsi que ses impuretés sont visibles sur ces diffractogrammes (**Figure III.38**). Pour les pastilles d'argyrodite revêtues d'Al_2O_3 ou Li_3PO_4, nous pouvons aussi voir le signal du piston métallique de la cellule de Be. En effet, les pastilles ont un diamètre plus petit que le diamètre de la cellule, ainsi les rebords du piston sont visibles (ce qui n'est pas le cas avec la poudre référence d'argyrodite qui recouvre toute le surface).

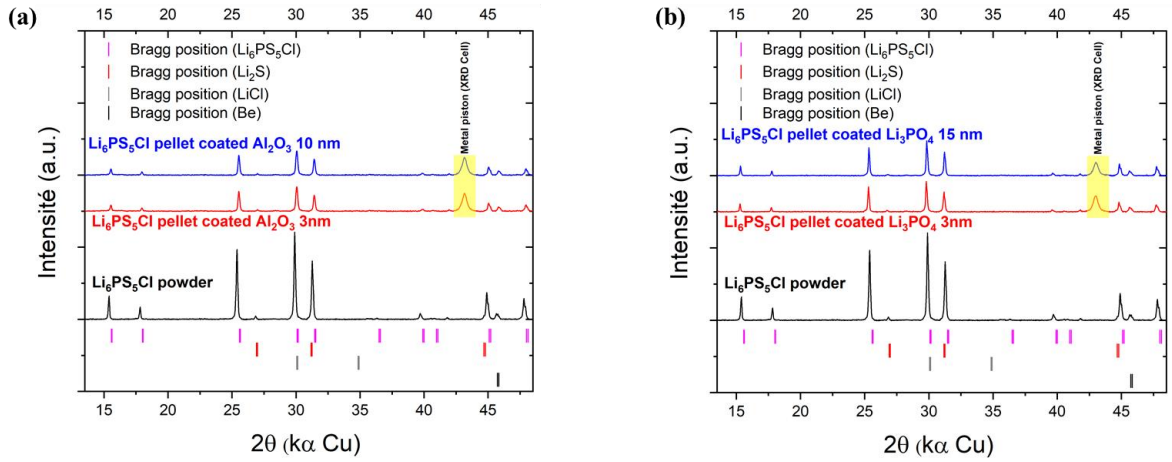
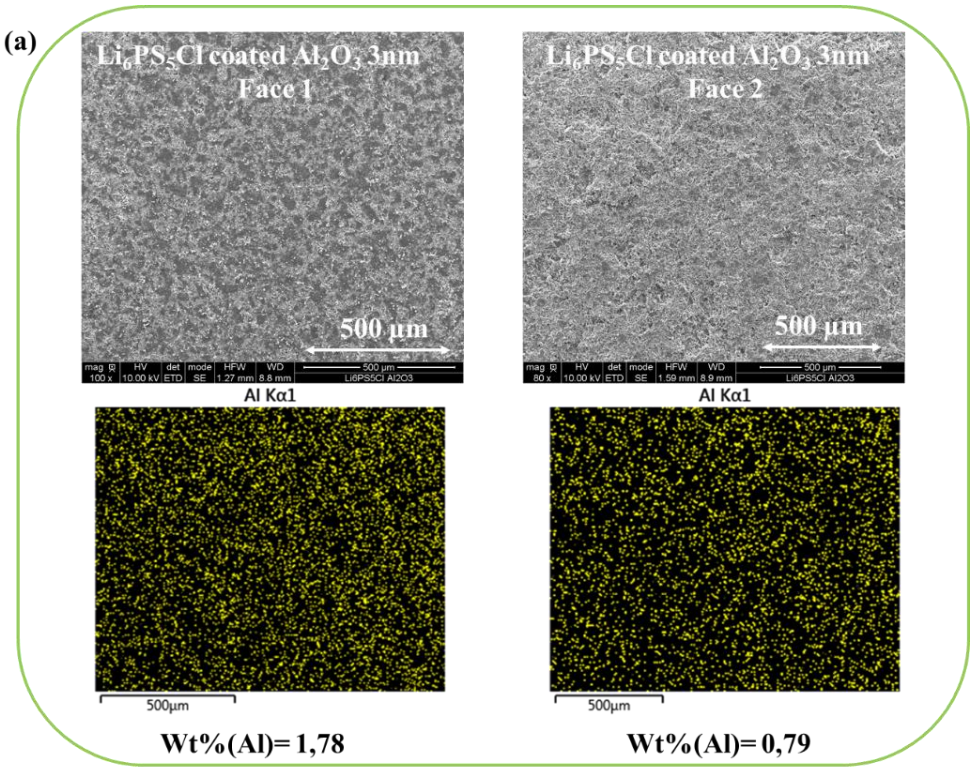
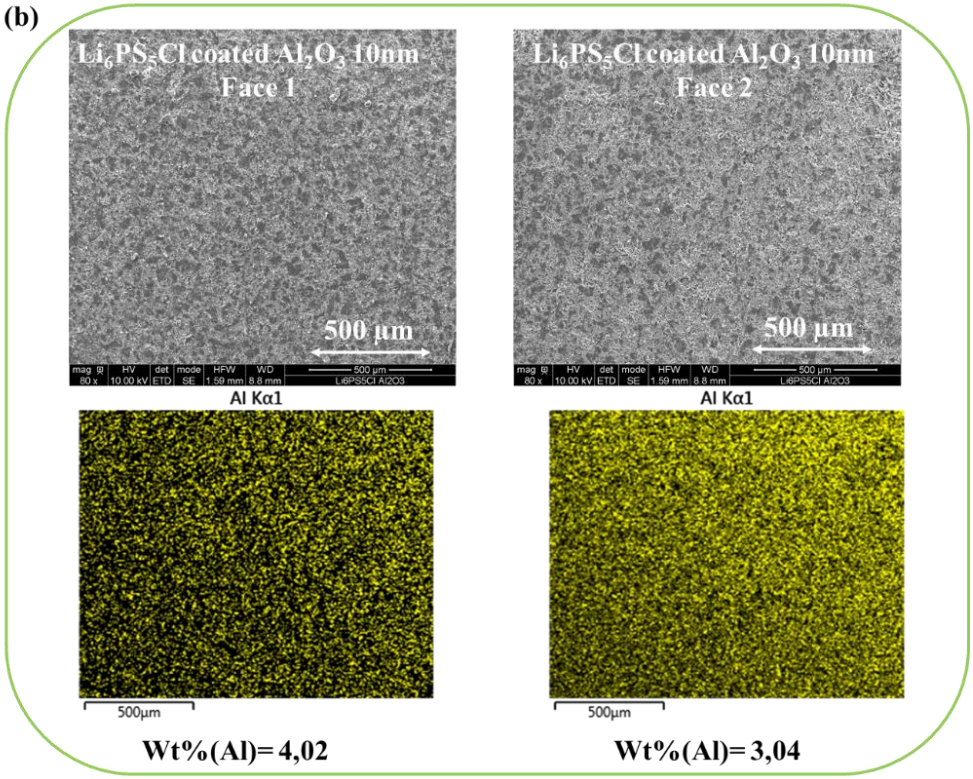


Figure III.38 : *Diffractogrammes de rayon X (a) Li_6PS_5Cl revêtue d'Al_2O_3 3 nm et 10 nm ; (b) Li_6PS_5Cl revêtue de Li_3PO_4 3 nm et 15 nm.*

Avant de débuter l'étude de stabilité chimique, des analyses MEB / EDX ont mis à jour un manque d'homogénéité de dépôt d'une face à l'autre d'une même pastille. En effet, dans le

cadre de ces analyses (**Figure III.39**), pour chaque échantillon, une pastille a été découpée en deux parties, de façon à observer les deux faces opposées de chaque pastille, et vérifier l'homogénéité du dépôt sur ces deux faces.





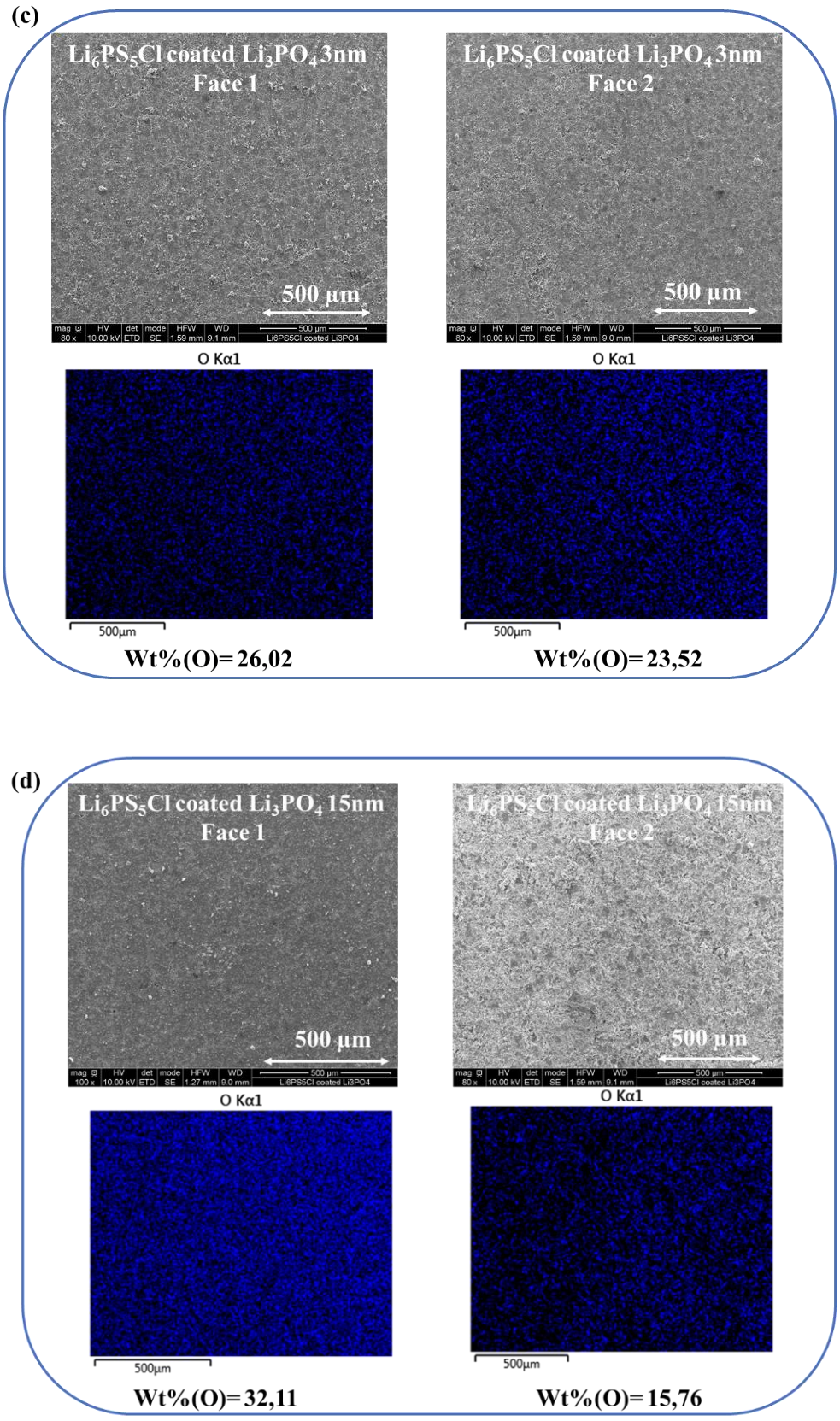


Figure III.39 : *Analyses MEB / EDX de pastilles d'argyrodite coatées (a) Al_2O_3 3 nm ; (b) Al_2O_3 10 nm ; (c) Li_3PO_4 3 nm ; (d) Li_3PO_4 15 nm.*

Comme nous pouvons le constater pour chaque échantillon **Figure III.39**, une différence en termes de quantité d'espèces Wt%(Al) (pour les pastilles d'argyrodites revêtues d'Al_2O_3) ou Wt%(O) (pour les pastilles d'argyrodites revêtues de Li_3PO_4) est observée entre les deux faces opposées d'une même pastille, surtout pour les dépôts épais. En effet, une différence assez conséquente est mise en évidence pour l'échantillon revêtu de Li_3PO_4 à 15 nm (**Figure III.39.*d***).

Ce résultat montre donc que nous n'avons pas de véritable pastille symétrique à proprement parler, en raison de la différence d'homogénéité de dépôt d'une face à l'autre au sein d'une même pastille. Cependant, nous avons tout de même décidé de tester l'efficacité de ces dépôts en cellule symétrique vis-à-vis du lithium métallique.

i. Cellules symétriques à courant nul

Afin d'étudier la décomposition de l'argyrodite à courant nul vis-à-vis du lithium métallique, trois cellules symétriques *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$* sont montées, suivant la **Figure III.35**, avec une cellule contenant de l'argyrodite non revêtue, une autre cellule avec l'argyrodite revêtue d'Al_2O_3 3 nm, et la dernière cellule avec l'argyrodite revêtue de Li_3PO_4 3 nm. Chacune de ces cellules a été mise en contact avec du $Li_{(M)}$ de part et d'autre des pastilles, pendant 7 semaines.

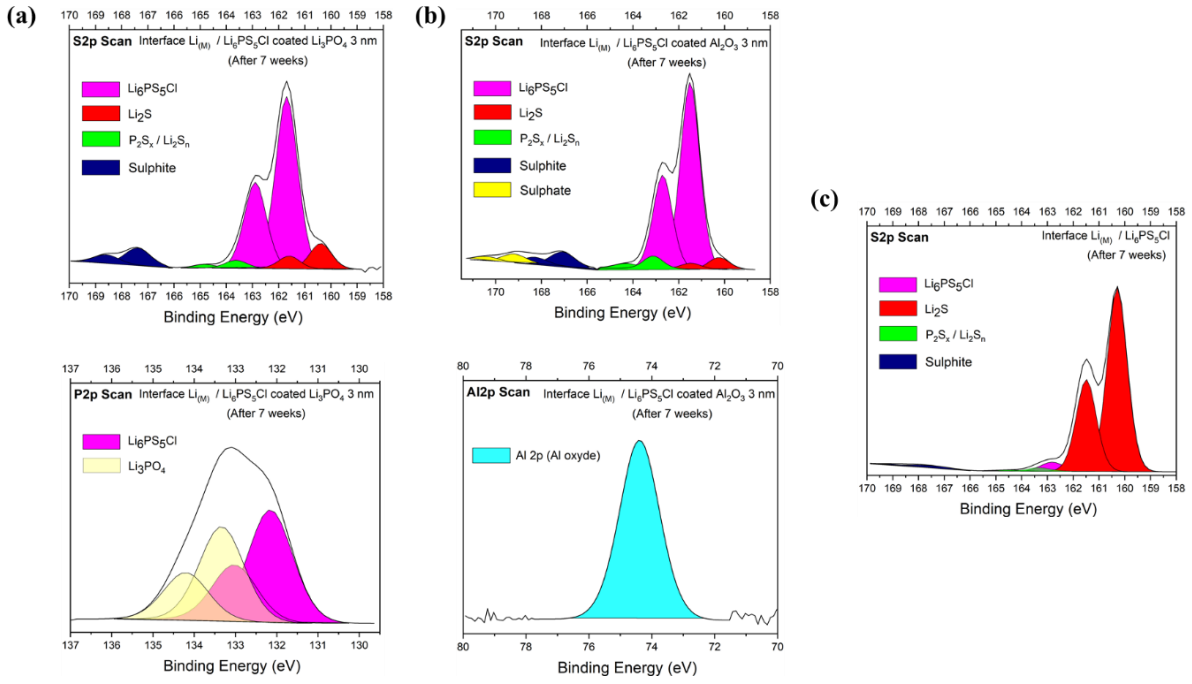


Figure III.40 : *Pics de cœur XPS après 7 semaines de contact de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl : (a) S 2p et P 2p de Li_6PS_5Cl coated Li_3PO_4 3 nm ; (b) S 2p et Al 2p de Li_6PS_5Cl coated Al_2O_3 3 nm ; (c) S 2p de Li_6PS_5Cl uncoated.*

La **Figure III.40** représente les pics de cœur XPS de (**Figure III.40.a**) S 2p et P 2p de l'interface *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl coated Li_3PO_4 3 nm*, après 7 semaines de contact avec $Li_{(M)}$, (**Figure III.40.b**) S 2p et Al 2p de l'interface *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl coated Al_2O_3 3 nm*, après 7 semaines de contact avec $Li_{(M)}$, (**Figure III.40.c**) S 2p de l'interface *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl uncoated*, après 7 semaines de contact avec $Li_{(M)}$.

Nous retrouvons le pic caractéristique de Al_2O_3 sur Al 2p à E_l = 74,3 eV (**Figure III.40.b**) avec une quantité d'Al_2O_3 de 35 % at. Nous sommes donc bien à l'extrême interface *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl* pour cet échantillon.

Le doublet S 2p caractéristique de la réduction de l'argyrodite versus lithium métallique, avec S $2p_{3/2}$ à E_l =160,7 eV attribué au Li_2S (composante en rouge) est présent pour les 3 argyrodites.

Nous pouvons cependant constater une augmentation de l'intensité du doublet caractéristique du Li_2S pour la cellule symétrique *$Li_{(M)}$ uncoated / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ uncoated* (**Figure III.40.c**), ce qui n'est pas ou peu le cas des cellules avec les argyrodites revêtues de Li_3PO_4 et Al_2O_3.

La quantité de soufre de Li_2S, pour la cellule symétrique *$Li_{(M)}$ uncoated / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ uncoated* (**Figure III.40.c**) est de 90 % at., soit plus de 10 fois supérieures à la quantité initialement présente dans l'argyrodite pristine batch B, qui est de 10,8 % at.

Concernant la cellule symétrique avec l'argyrodite revêtue Al_2O_3, la quantité de soufre de Li_2S est de 6 % at., alors que Li_2S n'était pas détecté sur la pastille d'argyrodite pristine revêtue d'Al_2O_3 (mais c'est toujours moins que dans l'argyrodite pristine batch B avec 10,8 % at). Enfin, concernant la cellule symétrique avec l'argyrodite revêtue de Li_3PO_4, la quantité de soufre de Li_2S est de 12 % at., soit seulement 1,5% de plus que dans l'argyrodite pristine batch B qui est de 10,8 % at.

Nous pouvons donc conclure qu'après 7 semaines de contact avec le lithium métallique, la pastille d'argyrodite non revêtue s'est réduite fortement, alors que dans le cas des pastilles d'argyrodites revêtues Al_2O_3 3 nm, cette réduction est beaucoup moins importante, tandis qu'aucune réduction n'est observée avec le dépôt de Li_3PO_4. Ainsi les dépôts ALD de 3 nm de Al_2O_3 et de Li_3PO_4, à courant nul, inhibent la dégradation de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique (**Tableau III.6**).

Tableau III.6 : *Récapitulatif des quantités de S de Li_2S (% at.) après 7 semaines*

Pastille d'argyrodite revêtue ou non	Quantité de S de Li_2S (% at.)
Uncoated	90 % at. soit +79,2 % at.
Coated Li_3PO_4 3 nm	12 % at. soit +1,2 % at.
Coated Al_2O_3 3 nm	6 % at. soit +6 % at.

ii. Cellules symétriques cyclées

Afin d'étudier la décomposition de l'argyrodite au contact du lithium métallique lors du cyclage, cinq cellules symétriques *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$* ont été montées, suivant la **Figure III.35** : une cellule contenant de l'argyrodite non revêtue, deux autres cellules avec l'argyrodite revêtue d'Al_2O_3 3 nm et 10 nm, et deux dernières cellules avec l'argyrodite revêtue de Li_3PO_4 3 nm et 15 nm.

La technique électrochimique choisie est la polarisation galvanostatique, avec une densité de courant appliquée de 50 µA.cm^{-2}.

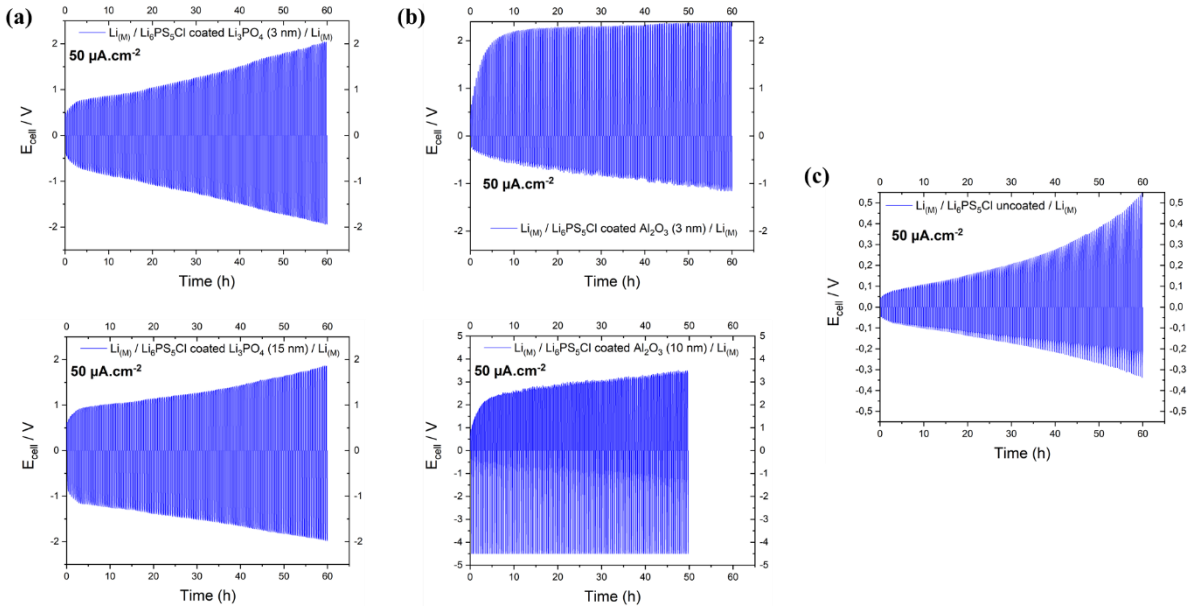


Figure III.41 : *Courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$ à 50 µA.cm^{-2} avec (a) Li_6PS_5Cl coated Li_3PO_4 3nm et 15nm ; (b) Li_6PS_5Cl coated Al_2O_3 3nm et 10nm ; (c) Li_6PS_5Cl uncoated.*

La **Figure III.41** représente les courbes de polarisation galvanostatique de cellules symétriques *$Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / $Li_{(M)}$* à 50 µA.cm^{-2} avec (**Figure III.41.a**) Li_6PS_5Cl revêtue de Li_3PO_4 3nm et

15 nm (**Figure III.41.b**) Li_6PS_5Cl revêtue d'Al_2O_3 3 nm et 10 nm et (**Figure III.41.c**) Li_6PS_5Cl non revêtue.

Les cellules symétriques avec l'argyrodite revêtue de Li_3PO_4 (**Figure III.41.a**), qu'il s'agisse du dépôt de 3 nm ou 15 nm, montrent une augmentation de la polarisation dans le temps, avec une résistance plus importante pour la cellule à 15 nm ($R_{t=0}$ = 24400 Ω ; $\Delta R_{(60h)}$ (Ω)= 49600) que celle à 3 nm ($R_{t=0}$ = 19680 Ω ; $\Delta R_{(60h)}$ (Ω)= 62100). À titre de comparaison la cellule avec l'argyrodite non revêtue à une résistance de $R_{t=0}$ = 1800 Ω avec une variation de $\Delta R_{(60h)}$ (Ω)= 20080. La cellule avec le dépôt de 15 nm de Li_3PO_4 est donc la plus résistive (cohérent en raison de l'épaisseur de dépôt plus important, de la conductivité ionique du Li_3PO_4= $2{,}8.10^{-8}$ $S.cm^{-1}$). Cependant la variation de la résistance dans le temps est moins importante pour la cellule avec le dépôt de 15 nm que celle avec le dépôt de 3 nm, bien que la cellule avec l'argyrodite pristine non revêtue est celle ayant le plus petit ΔR.

Concernant les cellules avec l'argyrodite revêtue d'Al_2O_3, ces cellules semblent plus résistives et moins homogènes d'une face à l'autre de la pastille, en raison de la différence de résistance en valeurs positives et négatives observée en électrochimie (**Figure III.41.c**). Cependant il est difficile de conclure s'il s'agit du dépôt, ou d'un défaut mécanique, ou bien même des deux à la fois. De plus, nous n'avons pas réussi à atteindre proprement l'interface pour une analyse fiable par XPS pour ces échantillons ALD, donc nous avons préféré ne pas reporter les résultats obtenus.

Comme précisé précédemment, il est assez difficile de statuer et conclure sur les résultats obtenus en cellules symétriques cyclées. En effet, en raison des défauts mécaniques engendrés par la pastilleuse 3 corps et du manque d'homogénéité d'une face à l'autre de la pastille (visible sur la symétrique avec Li_6PS_5Cl non revêtue en raison d'une polarisation plus importante en valeurs positives que négatives = « fausse symétrique »), ainsi que du stress mécanique engendré lors de la sortie de la pastille, et le fait que nous ne pouvons pas appliquer de pression fixe durant cyclage, il est difficile d'en tirer des conclusions.

Enfin, comme le montrent les images MEB de la surface d'une pastille autosupportée de 10 mm de diamètre (**Figure III.42**), nous pouvons constater quelques défauts (porosité, zones de vide) qui ont un impact lors de l'application de courant (résistance élevée, disparité en courant positif / négatif ; risque de formation de dendrites…). Ainsi, seule la partie à courant nul reste pertinente pour cette étude de dépôt par ALD.

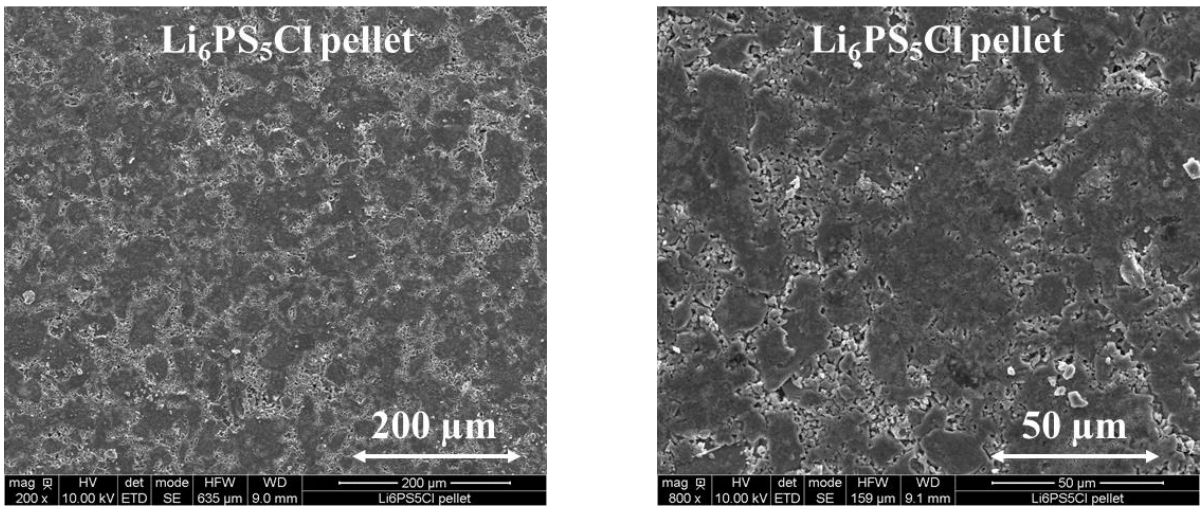


Figure III.42 : *Surface d'une pastille autosupportée de 10 mm de diamètre.*

4.4. Conclusion

Comme nous venons de le voir, le dépôt ALD de Al_2O_3 et Li_3PO_4 reste encore à optimiser. D'une part, le protocole choisi pour le dépôt sur le lithium métallique a engendré une dégradation du lithium en seulement deux semaines (oxydation probable en raison des précurseurs de dépôt à 150°C).

Les dépôts ALD sur les pastilles d'argyrodite ne semblent pas être homogènes d'une face à l'autre d'une même pastille. De plus, l'assemblage de pastilles autosupportées engendre plusieurs contraintes mécaniques, qui ne permet pas la réalisation d'une étude électrochimique sur l'impact des dépôts ALD durant cyclage.

Cependant, l'étude à courant nul reste encourageante, car ces dépôts démontrent tout de même une efficacité, et permettent de diminuer la dégradation de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique après 7 semaines.

Les perspectives de cette étude seraient de pouvoir réaliser un dépôt directement sur la poudre d'argyrodite même. De cette façon, chaque particule serait recouverte d'un dépôt, et il serait possible de monter des cellules symétriques ainsi que des batteries tout-solide, dans les conditions optimales. De cette façon, il sera plus aisé de statuer sur l'efficacité de ces dépôts ou non, lors du cyclage.

Conclusion générale

Les travaux de recherche de cette thèse, menée en collaboration entre le Renault Groupe, le LRCS et l'IPREM, s'inscrivent dans la dynamique de développement de la technologie tout-solide, et avaient pour but principal de comprendre et maîtriser l'interface Li_6PS_5Cl /lithium métallique.

Cette étude met en évidence les avancées prometteuses des conducteurs ioniques tout-solide, et plus spécifiquement de l'argyrodite de formule Li_6PS_5Cl, mais aussi des nombreux défis qui restent à accomplir afin d'intégrer cette technologie dans les véhicules électriques, tels que la stabilité chimique et mécanique aux interfaces.

1. Stabilité mécanique de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl : impact de la pression

Durant le **Chapitre II**, l'impact de la pression a été mis en évidence. En effet, la pression impact tout d'abord la conductivité ionique de l'argyrodite, qu'il s'agisse de la pression de fabrication (c'est-à-dire la pression de mise en forme de la pastille), ou de la pression appliquée durant cyclage grâce aux étaux de maintien sous pression (c'est-à-dire permettant d'appliquer une pression constante sur la pastille durant la mesure). En effet, de bons contacts au sein de la pastille d'argyrodite sont nécessaires pour une bonne conduction des ions. Ces deux pressions permettent d'obtenir une meilleure compacité (= moins de porosité au sein du bulk = plus de chemins de diffusion ionique).

La pression joue aussi un rôle très important dans la stabilité mécanique de l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl, afin d'optimiser les contacts à cette interface. Les études de polarisation galvanostatique en cellules symétriques nous ont permis de ressortir la valeur de **29 MPa** en tant que **pression optimale appliquée durant cyclage** pour une pastille de 10 mm de diamètre et environ 780 µm d'épaisseur. Au-delà de cette pression, les contacts à l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl sont soient insuffisant (pression < 29 MPa) laissant supposer des zones de vide à cette interface (zone de vide = point de haut courant = formation de dendrites), soient trop important (pression > 29 MPa), laissant supposer un fluage du lithium au travers de la porosité résiduelle de l'argyrodite. La densité de courant aura un impact sur la stabilité mécanique de l'interface, car plus cette densité de courant est élevée, plus le stress mécanique à l'interface est important

ce qui accroît le risque de formation de dendrites. Ainsi, une cellule symétrique de 10 mm de diamètre et environ 780 µm d'épaisseur maintenue sous pression constante de 29 MPa durant cyclage, peut cycler jusqu'à 650 $\mu A.cm^{-2}$ avant de rentrer en court-circuit.

L'étude en cyclage de batterie tout-solide démontre une fois de plus l'importance de la pression appliquée durant cyclage. En effet, lorsque ces batteries sont cyclées à 29 MPa à la place de 11 MPa, la polarisation est moins importante, et une meilleure capacité spécifique en décharge est obtenue, après chaque changement de *C/Rate*. La pression appliquée durant cyclage permet d'atténuer les effets dus aux variations volumiques des matériaux actifs durant cyclage grâce à un meilleur maintien des contacts aux interfaces électrodes / électrolyte. Concernant la pression de fabrication, une différence notable est observée pour les batteries assemblées à 65 MPa et 125 MPa en comparaison de celles assemblées à 375 MPa et 625 MPa. En effet, celle cyclée à 375 MPa et 625 MPa affichent une polarisation moins importante ainsi qu'une capacité spécifique en décharge supérieure. Cependant, peu de différences sont observées entre les deux batteries à 375 MPa et 625 MPa, si ce n'est la tenue mécanique des pastilles, meilleure à 375 MPa qu'à 625 MPa, ou la tenue mécanique peut être moins bonne lors de l'assemblage des couches. Ainsi, la valeur de la **pression de fabrication optimale** retenue pour l'assemblage de batteries est **375 MPa**.

2. Stabilité électrochimique de Li_6PS_5Cl

Nous avons pu mettre en évidence durant ce même **Chapitre II** la stabilité électrochimique de l'argyrodite Ampcera Li_6PS_5Cl utilisée pour cette étude. Les études de cyclage galvanostatique ont permis de déterminer une fenêtre de stabilité de potentiel de l'argyrodite allant de **1,95V – 2,55V** vs. Li^+/Li. Au-delà de ces bornes, l'argyrodite est soit oxydée (potentiel > 2,55V vs. Li^+/Li), soit réduite (potentiel < 1,95V vs. Li^+/Li).

Lors de cette étude de stabilité électrochimique, il a été démontré que la surface spécifique de l'additif carboné pouvait accroître la dégradation de l'argyrodite. En effet, plus la surface spécifique de cet additif est grande, plus la surface de contact aux interfaces sera importante, et plus la dégradation sera élevée. Le **VGCF** a donc été retenu comme additif carboné des mélanges composites de nos batteries, ayant une surface spécifique plus petite que le Carbon Black.

3. Stabilité structurale de Li_6PS_5Cl

Durant ces travaux de thèse, nous avons aussi pu travailler avec les techniques operando DRX au *LRCS* et Diffraction de Neutron à *l'Institut Laue Langevin*. Ces études ont permis de démontrer que l'argyrodite reste stable structurellement durant cyclage.

4. Stabilité chimique de Li_6PS_5Cl vis-à-vis du $Li_{(M)}$

Concernant la stabilité chimique de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique, nous avons pu constater sa réduction, et mettre en place des stratégies de protection permettant une diminution de la dégradation de l'argyrodite.

4.1. Réduction de l'argyrodite versus $Li_{(M)}$

Mise en contact avec le lithium métallique, l'argyrodite se réduit en Li_2S, LiCl et Li_3P, formant ainsi une interphase résistive qui impact les performances électrochimiques de la batterie. Pour cette étude, seule la composante Li_2S a été utilisée dans les quantifications XPS afin de quantifier la dégradation de l'argyrodite au contact du lithium métallique.

Cette étude démontre que même sans application de courant, l'argyrodite se réduit au contact du lithium métallique. Cette étude démontre aussi qu'environ 50 % at. de l'argyrodite se réduit à l'extrême interface en moins de 24h seulement.

La densité de courant semble peu influer la dégradation chimique de l'argyrodite, bien qu'un léger impact soit tout de même observé, lié à l'augmentation de la densité de courant et au temps d'exposition. Cependant la densité de courant influe principalement sur le stress mécanique de l'interface $Li_{(M)} / Li_6PS_5Cl$ comme expliqué précédemment.

L'étude en cyclage de batterie tout-solide $Li_{(M)} / Li_6PS_5Cl / LTO$ sur une gamme de potentiel de 1 – 2,6V vs. Li^+/Li, montre aussi une dégradation à l'interface $Li_{(M)} / Li_6PS_5Cl$, avec la réduction de l'argyrodite.

Il est cependant difficile de statuer si l'argyrodite se dégrade plus, ou moins durant cyclage ou non. En effet, la préparation des échantillons pour l'analyse XPS de l'interface $Li_{(M)} / Li_6PS_5Cl$ n'étant pas optimale, nous ne pouvons pas savoir avec précision si nous sommes par exemple à 1 nm de l'interface ou 5 nm. Nous pouvons uniquement affirmer que nous sommes proches de cette interface et réaliser une étude qualitative afin d'étudier l'efficacité des coating ou non

sur la dégradation de l'argyrodite. L'optimisation de l'analyse en tranche sera ici d'une grande aide afin de réaliser une étude quantitative précise.

4.2. Stratégies de protection de l'argyrodite vis-à-vis du lithium

Durant le **Chapitre III**, nous avons démontré des résultats prometteurs quant à la protection de Li_6PS_5Cl afin d'éviter sa réduction au contact du lithium, via une méthode de dépôt en solution (*Slow-Evaporation*) de chlorure de lithium (LiCl) à la surface du lithium métallique, et des dépôts par ALD de Li_3PO_4 ou Al_2O_3 sur des pastilles d'argyrodite autosupportées.

Les études en cellules symétriques avec et sans courant, ainsi qu'en cyclage de batterie tout-solide $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl / *LTO*, ont démontré une diminution de la dégradation de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique avec une interphase de LiCl. Cependant la méthode de dépôt du LiCl reste à optimiser. En effet, une porosité et une épaisseur trop importante engendrent une résistance élevée à l'interface $Li_{(M)}$ / Li_6PS_5Cl, ainsi qu'un stress mécanique important sous courant, bien que l'application d'une pression constante durant cyclage de 29 MPa a permis une diminution de ces effets néfastes.

Enfin, l'étude de protection de l'interface de l'argyrodite par dépôt ALD de Li_3PO_4 ou Al_2O_3 sur des pastilles d'argyrodite autosupportées a aussi démontré de premiers résultats prometteurs en cellule symétrique sans courant. En effet, les analyses XPS démontrent que les pastilles d'argyrodite revêtues de Li_3PO_4 ou Al_2O_3 semblent beaucoup moins dégradées que celle non revêtue, après 7 semaines de contact avec le lithium métallique. Cependant, en raison d'une mauvaise tenue mécanique des pastilles autosupportées et du manque de possibilité d'application d'une pression durant cyclage, les résultats électrochimiques ne démontrent aucune amélioration avec ou sans dépôt. Les perspectives pour cette étude seraient de pouvoir réaliser ces dépôts ALD directement sur la poudre d'argyrodite (sur les particules même), afin de pouvoir assembler les cellules et les cycler dans les conditions optimales.

5. Un peu de réalisme

D'un point de vue purement personnel, toutes ces études ont mis en évidence que la technologie tout-solide pourra être concurrentielle du lithium-ion uniquement si des efforts importants sont faits quant à la tenue mécanique et la mise en forme des électrolytes solides. En effet, il est difficilement envisageable que des batteries sous forme de pastille 100% inorganique, ou uniquement assemblées par pressage à froid, soit un jour intégrées dans des packs batterie de véhicules électriques.

À titre de comparaison, la pression à appliquer sur une seule pastille de 100 mg d'argyrodite de 1 cm de diamètre et de 780 µm d'épaisseur est de 29 MPa, soit l'équivalent du poids d'un ours noir mâle adulte de 2 mètres ou d'un planeur biplace de 16 mètres d'envergure, à savoir environ 230 kg.

La technologie tout-solide doit se tourner vers les électrolytes solides hybrides, c'est-à-dire un mixte entre électrolytes inorganiques et électrolytes polymères. De cette façon, il sera tout d'abord possible de profiter des avantages de bonnes conductivités ioniques des électrolytes inorganiques tels que l'argyrodite par exemple, et de la malléabilité et facilité de mise en forme des électrolytes polymères. Il sera alors possible d'envisager une mise en forme des batteries via un système type *Roll-to-Roll* (**Figure I.24**).

C'est ainsi que *Solid Power* annonça fin 2020 l'obtention d'une batterie tout-solide constituée de 20 couches de lithium métallique, avec une densité d'énergie de 330 $Wh.kg^{-1}$, et une mise en forme de type *Roll-to-Roll*, laissant présager l'utilisation d'un polymère et d'un électrolyte inorganique (**Figure 1)**.

Figure 1 : *Batterie tout-solide à base de lithium métallique de Solid Power* [340].

De même, la stratégie appelée « lithium-free », c'est-à-dire sans utilisation de lithium métallique, est aussi de plus en plus étudiée. En 2020, *Yong-Gun Lee et al.*[222] en collaboration avec le groupe Samsung, ont publiés une étude reportant le cyclage d'une batterie tout-solide, sans lithium métallique, constituée de *NMC (+) / Li_6PS_5Cl (électrolyte) / nanocomposite de Ag-C (-)*. Ils démontrent la formation durant cyclage d'une couche dense de

lithium qui peut se déplacer à plusieurs reprises entre le nanocomposite Ag-C et le collecteur de courant (« *SUS = stainless steel* »). Ainsi la nanocomposite Ag-C peut réguler la déposition de lithium métallique durant cyclage. Un prototype de batterie tout-solide démontre des capacités de cyclage impressionnantes, avec une densité d'énergie supérieure à 900 $Wh.l^{-1}$, et une efficacité Coulombic stable à 99,8% pendant plus de 800 cycles à 0,5C (**Figure 2**).

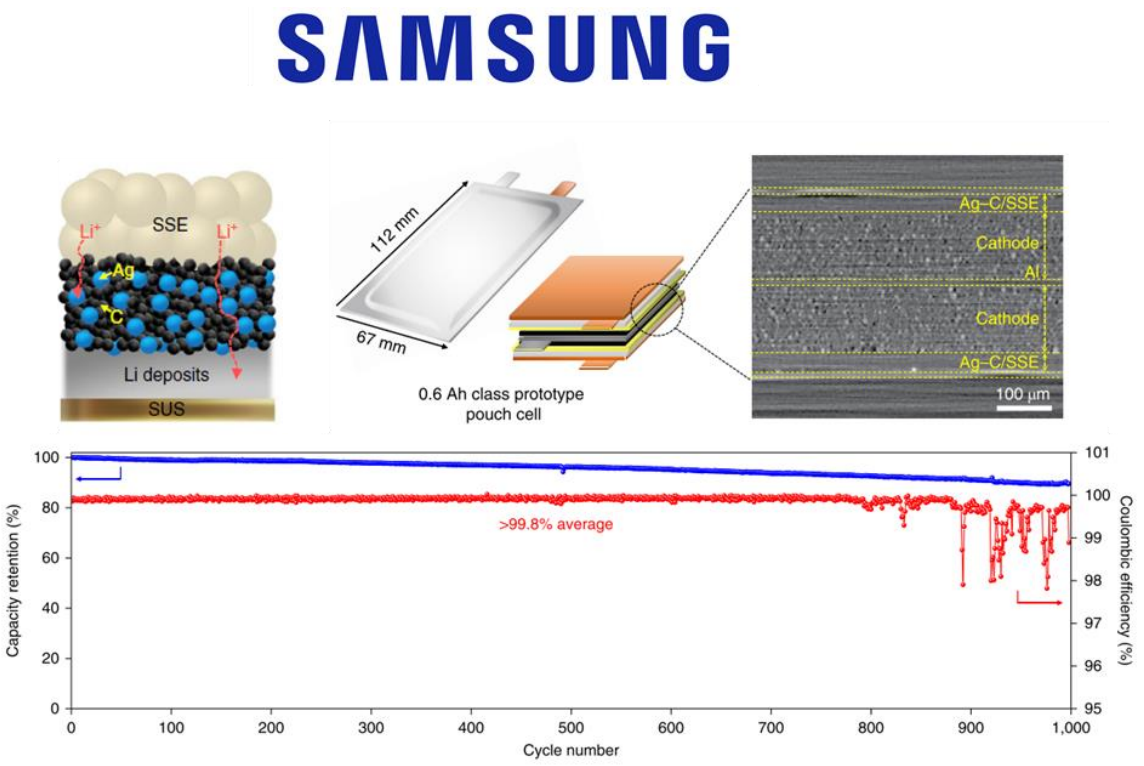


Figure 2 : *Prototype de batterie tout-solide dite « lithium-free » développée par Samsung* [222]

La technologie tout-solide est bel et bien une technologie prometteuse et d'avenir, sans aucun doute. Cependant les problématiques liées à la mise en forme de ces batteries, la tenue mécanique et la stabilité chimique aux interfaces nous invitent à être plus réalistes sur la sortie de cette technologie sur le marché du stockage électrochimique. De nombreuses problématiques doivent être résolues avant, et la mise en forme de pastille d'électrolyte solide inorganique est certes un excellent moyen d'étude des propriétés mécaniques, chimiques et électrochimiques des électrolytes inorganiques, mais cette mise en forme reste irréaliste pour une application industrielle (**Figure 3)**.

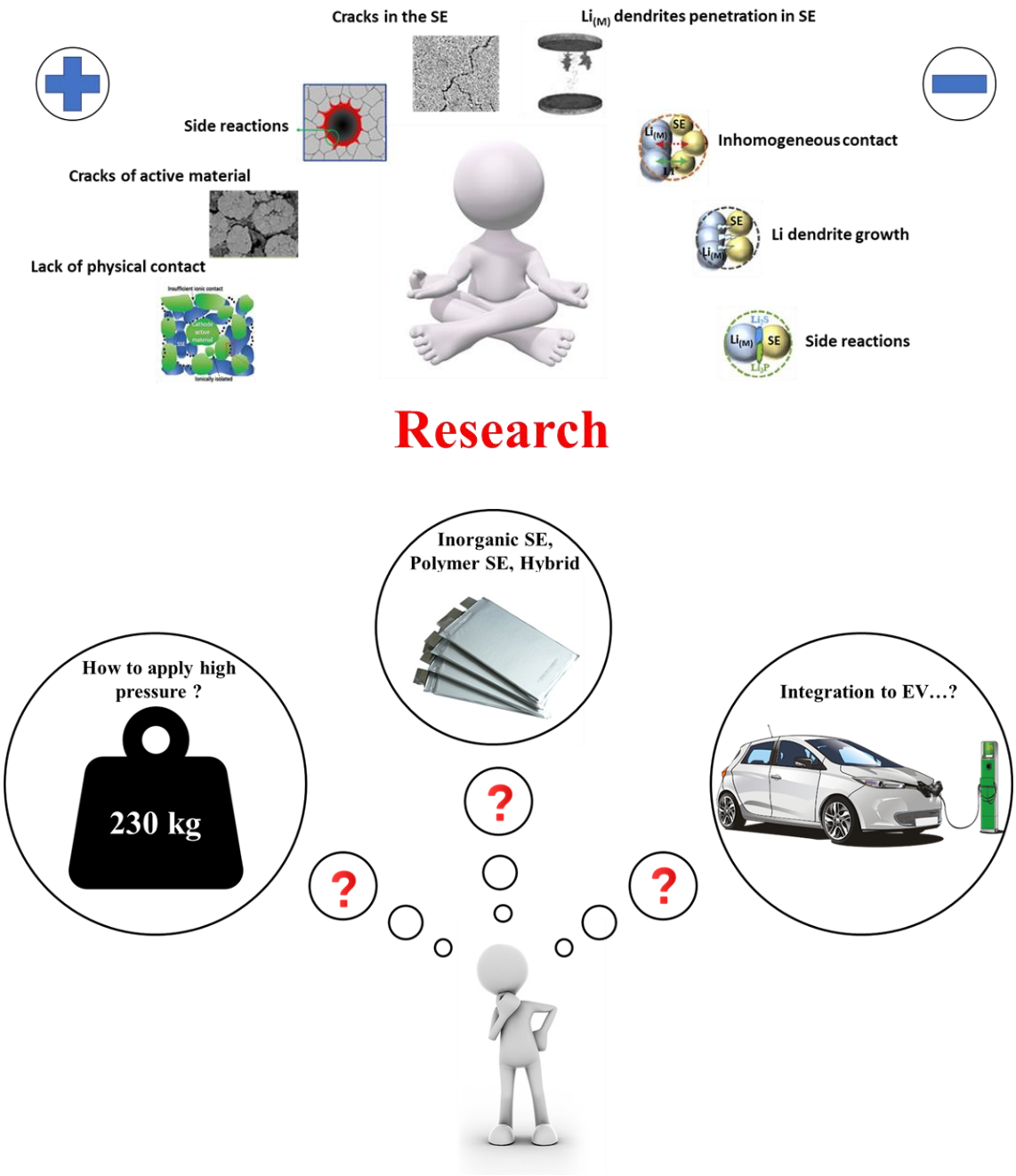


Figure 3 : *Les défis du tout-solide (reproducted from :* [312] [341] [289]*)*

Enfin, bien que la technologie tout-solide soit une technologie d'avenir, il ne faut pas non plus négliger les avancées réalisées dans le lithium-ion ces dernières années, ainsi que d'autres technologies de stockage tel que l'hydrogène. Afin d'éviter de reproduire les erreurs passées, il sera important de profiter des avantages de toutes ces technologies de stockage, et de cibler une

application appropriée à chaque technologie, de façon à éviter une dépendance unique qui pourrait à long terme devenir handicapante.

Annexes

- **Mécanosynthèse / Recuit :**

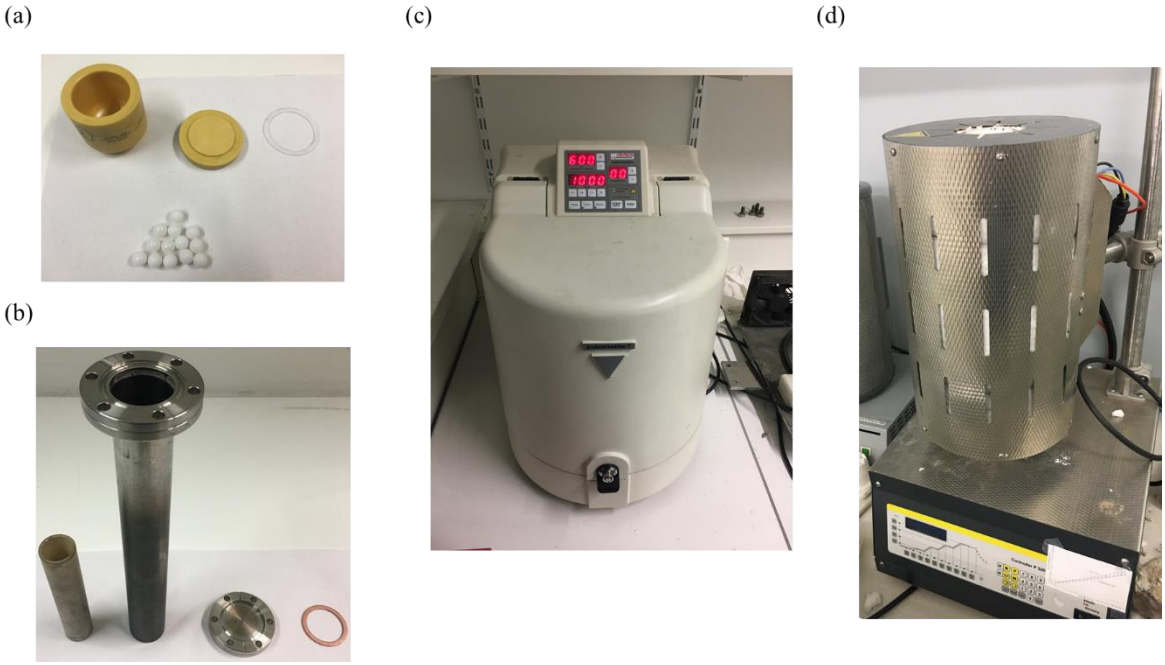


Figure A : *(a) Jarre plus billes en zircone (stabilisées à l'yttrium) ; (b) Réacteur autoclave pour four tubulaire, plus creuset en alumine ; (c) Mélangeur planétaire (Pulverisette 7 de Fritsch) ; (d) Four tubulaire (Nabertherm), utilisés au LRCS.*

- **Diffraction de rayon X (DRX) :**

Depuis leur découverte, les rayons X sont très utilisés pour percer les secrets de la matière. En effet, l'observation aux rayons X de la matière est le seul moyen d'obtenir des informations à l'échelle de l'angström (Å) sur sa structure interne et son degré d'organisation. Cette technique fut découverte en 1885 par *W.Röntgen*, mais utilisée pour la première fois en 1913 par *W.LBragg* et son père *Sir W.H.Bragg* dans la détermination de la structure cristalline de NaCl [342]. Le principe de la technique consiste à irradier l'échantillon à analyser par des rayons X, de longueur d'onde connue. Dans notre cas, nous avons analysé nos échantillons à l'aide d'un Diffractomètre D8 Advance (Brüker) équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{Cu}k\alpha_1$ = 1,54056 Å ; $\lambda_{Cu}k\alpha_2$ = 1,54439 Å). Les pics de diffraction obtenus peuvent être indexés via les indices de Miller (hkl). En effet, l'organisation des atomes peut être définie par des plans cristallographiques (hkl) séparés par une distance interréticulaire d_{hkl}, c'est-à-dire la distance la

plus courte entre deux plans de la même famille hkl. Ainsi, les rayons X diffractés sont récupérés selon la loi de Bragg :

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

avec λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance interréticulaire, θ le demi-angle de déviation c'est-à-dire entre le faisceau incident et le faisceau diffracté, et n l'ordre de réflexion.

Figure B : *Diffractomètre D8 Advance (Brüker) équipé d'une anticathode de cuivre, utilisé au LRCS.*

- **Spectroscopie RAMAN :**

Cette spectroscopie a été découverte en 1928 par Sir C. Raman [343]. Cette technique permet l'analyse de solides ou liquides, organiques ou minéraux, semi-conducteurs ou isolants, cristaux ou verres, polymères, etc, et repose sur l'interaction de la lumière avec la matière pour obtenir des informations sur la composition ou les caractéristiques de la matière analysée. C'est une spectroscopie vibrationnelle, qui permet d'obtenir des informations sur les vibrations intra et intermoléculaires. En effet, grâce à l'application d'un champ électrique (par l'utilisation d'une

source laser) la spectroscopie Raman consiste à créer ou annihiler un moment dipolaire par polarisation de liaisons atomiques. Le spectre caractéristique des vibrations de l'échantillon analysé fournit donc une empreinte précise du composé.

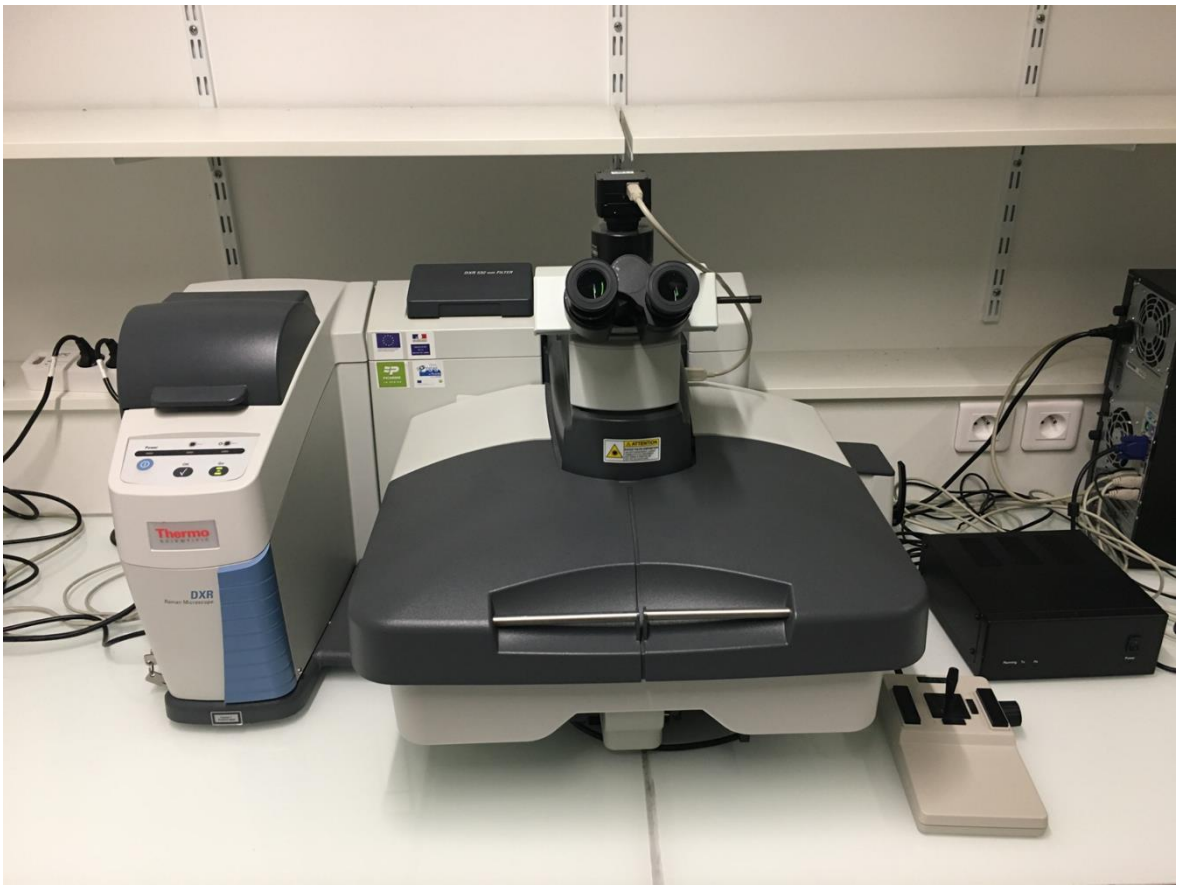


Figure C : *Appareil DXR Microscope (Thermo Fischer Scientific), utilisé au LRCS.*

- **Spectroscopie de Photoélectrons (XPS)**

La Spectroscopie de Photoélectrons à rayonnement X (XPS) est une technique d'analyse chimique de surface, mise au point dans les années 1960 en Suède (Uppsala) sous la direction de Kai Siegbahn. Cette technique c'est imposé comme une méthode d'investigation référence d'ordre chimique dans des domaines de recherche et d'application nombreux et très diversifiés (énergie stockage conversion ; microélectronique ; sciences des polymères ; biomatériaux ; traitement de surface ; métallurgie ; catalyse hétérogène). Dans le cadre de ce sujet de thèse, nous allons nous intéresser à la caractérisation et la compréhension de l'interface lithium / argyrodite (Li_6PS_5Cl), dans les batteries tout-solide au lithium.

Le premier mode d'exploitation en XPS est l'analyse des pics de cœur qui correspondent à l'éjection des électrons des couches profondes des atomes. Le principe, présenté à la **Figure D**, consiste à irradier l'échantillon avec un flux de photons. Les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie des photons sont éjectés avec une certaine énergie cinétique. Ainsi, en mesurant cette énergie cinétique, il est possible de remonter aux différents niveaux d'énergie occupés par les électrons dans l'atome avant leurs éjections. Cela va donc se traduire par la présence d'un pic sur le spectre XPS.

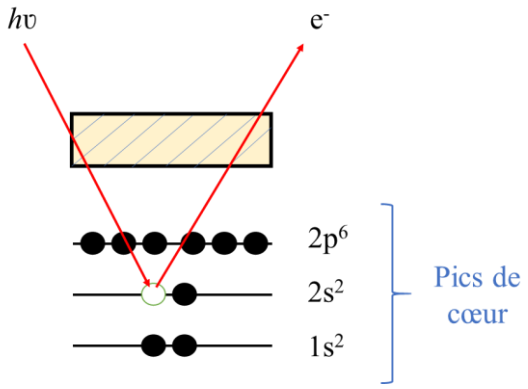


Figure D : *Principe de la Spectroscopie de Photoélectrons à rayonnement X (XPS)*

L'énergie cinétique mesurée va donc être convertie en énergie de liaison, qui représente l'énergie du niveau qui était occupé préalablement dans le matériau avant le phénomène d'éjection. L'irradiation par un flux de photons fait passer d'un système à un atome A à l'état neutre, à un état cationique A^+ et au photoélectron éjecté, soit :

$$A + h\upsilon \rightarrow A^+ + e^-$$

Etat initial Etat final

Ainsi, sur la base du principe de conservation de l'énergie, et par la simple mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés (dans la mesure où le rayonnement incident $h\upsilon$ est connu), il est possible d'accéder à cette grandeur qui est fondamentale, l'énergie de liaison (E_l), soit :

$$E_l = h\upsilon - E_{cin}$$

Il est à noter que l'XPS permet d'obtenir une information pour tous les éléments du tableau périodique, à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium.

L'XPS étant une technique d'analyse de surface, il existe une dépendance à la surface qui s'explique par le fait que le photoélectron émis va devoir traverser la matière pour arriver jusqu'au détecteur. En fonction du trajet des photoélectrons, ils peuvent être arrêtés par la matière ou bien réussir à parvenir jusqu'au détecteur. Ainsi, le pourcentage de chance de parvenir jusqu'au détecteur va dépendre de leurs libres parcours moyens λ, c'est-à-dire la distance moyenne entre deux chocs inélastiques. Pour les énergies courantes de l'XPS, ce libre parcours moyen dans la matière est extrêmement faible, de l'ordre de 1 à 2 nm, ce qui signifie que l'on pourra sonder que l'extrême surface des matériaux. De façon général, il est estimé que la profondeur d'analyse est d'environ 3 libres parcours moyens, puisque dans le signal XPS qui va parvenir au détecteur, 63% proviennent du premier libre parcours moyen, puis 23% du second libre parcours moyen, et enfin 9 % du troisième libre parcours moyen, soit au total environ 95% du signal XPS, considéré comme étant la profondeur d'analyse. En pratique, elle est d'environ de 5 nm pour les appareils courants de laboratoire.

(a) (b)

Figure E : *(a) XPS Thermo Escalab ; (b) XPS Thermo Kalpha, utilisés à l'IPREM*

- ## Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage a été mise au point dans les années 1960, et est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. La technique consiste à balayer la surface d'un échantillon par un très fin faisceau d'électrons primaires, engendrant 3 phénomènes. Nous avons un phénomène dit de rétrodiffusion, c'est-à-dire qu'une partie des électrons primaires sont réfléchis à la surface de l'objet à observer (électrons rétrodiffusés). Le second phénomène est un phénomène dit d'arrachement, c'est-à-dire qu'une partie des électrons primaires provoque un arrachement d'électrons secondaires émergents de la surface

de l'échantillon, sous l'impact du faisceau primaire. C'est grâce à ces électrons secondaires qu'il est possible d'obtenir des images tridimensionnelles de la surface de l'échantillon. Enfin nous avons un dernier phénomène dit d'émission dû à des émissions de rayons X ou d'électrons (effet Auger) par les atomes ionisés.

Figure F : *Microscope électronique à balayage QUANTA 800FEG équipé d'un détecteur EDX SDD (Oxford 80 mm^2), utilisé au LRCS.*

- **Spectroscopie d'impédance électrochimique**

(a) (b)

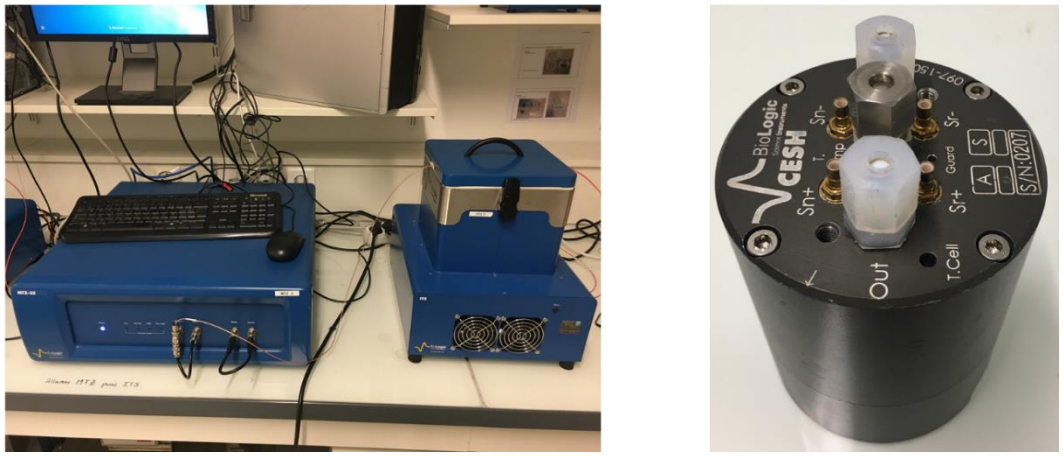


Figure G *: (a) Impédancemètre MTZ-35 de chez Biologic Company (à gauche), et chambre ITS (Intermediate Temperature System furnace de chez Biologic Company, à droite) ; (b) Cellule d'impédance hermétique CESH (Controlled Environment Sample Holder)*

- **Densité théorique des argyrodites (densité cristallographique)**

Rappelons que l'argyrodite de structure Li_6PS_5Cl est organisée selon un réseau cubique à faces centrées d'anions Cl^- (Wyckoff 4a) dans lequel les tétraèdres $(PS_4)^{3-}$ occupent 100% des sites octaédriques avec P en position Wyckoff 4b, et les ions S^{2-} occupent 50% des sites tétraédrique (Wyckoff 16e). Les positions Wyckoff 4a et 4d sont partagées par l'anion Cl^- et S^{2-}.

Cette structure cristallise selon le groupe d'espace $F\bar{4}3m$, et les paramètres de réseau des trois argyrodites sont :

Argyrodite Ampcera	Argyrodite Annealed	Argyrodite Ball-milled
a = 9,842 Å	a = 9,846 Å	a = 9,890 Å

Données : $M_{(Li6PS5Cl)}$ = 268,351 g.mol^{-1} ; nombre d'Avogadro Na = 6,02.10^{23} mol^{-1}

$$\textbf{Densité (g.cm}^{-3}\textbf{)} = \frac{4 \times M}{Na} \Big/ a^3$$

Ainsi, nous obtenons les densités cristallographiques suivantes :

Argyrodite Ampcera	Argyrodite Annealed	Argyrodite Ball-milled
1,870 g.cm^{-3}	1,868 g.cm^{-3}	1,843 g.cm^{-3}

Bibliographie

[1] "Chiffres clés du climat France, Europe et Monde," *Ministère de la transition écologique*, 2021.

[2] "Les incendies de l'été 2021 ont provoqué des émissions de CO2 record | Le HuffPost," *Le HuffPost*. https://www.huffingtonpost.fr/entry/incendies-ete2021-rechauffement-climat-emissions-co2_fr_6149c46ae4b0175a1836812c (accessed Nov. 10, 2021).

[3] "Les feux en Turquie n'ont pas échappé à Thomas Pesquet | Le HuffPost," *Le HuffPost*. https://www.huffingtonpost.fr/entry/les-feux-en-turquie-nont-pas-echappe-a-thomas-pesquet_fr_610b7f13e4b06253fa4ab6f0 (accessed Nov. 10, 2021).

[4] R. E. N. Members, *GSR2021_Full_Report*. 2021.

[5] Nations Unies, "Accord de Paris," *21ème Conférence des Parties*, pp. 1–18, 2015, [Online]. Available: https://unfccc.int/sites/default/files/french_paris_agreement.pdf.

[6] REN21, *Renewables 2016 Global Status Report*. 2016.

[7] D. Henner and REN21, *Ren21*. 2017.

[8] "Bilan électrique français 2020 : Une année marquée par la crise sanitaire et la progression de l'éolien dans le mix électrique | RTE." https://www.rte-france.com/actualites/bilan-electrique-francais-2020 (accessed Sep. 06, 2021).

[9] "L'éolien, principale source d'électricité allemande en 2020 - Sciences et Avenir." https://www.sciencesetavenir.fr/nature-environnement/climat/l-eolien-premiere-source-d-electricite-en-allemagne-en-2020_152546 (accessed Sep. 06, 2021).

[10] D. Larcher and J. M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage," *Nature Chemistry*, vol. 7, no. 1, pp. 19–29, 2015, doi: 10.1038/nchem.2085.

[11] Y. Sui *et al.*, "Dual-ion batteries: The emerging alternative rechargeable batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 25, no. September 2019, pp. 1–32, 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2019.11.003.

[12] "La part de marché des véhicules électriques a doublé en Europe en un an."

https://www.lemonde.fr/economie/article/2021/07/23/en-europe-la-part-de-marche-des-vehicules-electriques-a-double-en-un-an_6089287_3234.html (accessed Nov. 05, 2021).

[13] "CO2 : l'Europe fixe la norme pour 2030." https://www.autoplus.fr/environnement-2/co2-leurope-fixe-la-norme-pour-2030-325908.html (accessed Jun. 08, 2021).

[14] H. S. Das, M. M. Rahman, S. Li, and C. W. Tan, "Electric vehicles standards, charging infrastructure, and impact on grid integration: A technological review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 120, no. November 2019, 2020, doi: 10.1016/j.rser.2019.109618.

[15] D. Hall, H. Cui, and N. Lutsey, "Electric vehicle capitals : Showing the path to a mainstream market," no. November, 2019, [Online]. Available: https://theicct.org/publications/ev-capitals-of-the-world-2018.

[16] "Voitures électriques : les chiffres clés dans le monde – L'argus PRO." https://pro.largus.fr/actualites/voitures-electriques-les-chiffres-cles-dans-le-monde-10398397.html (accessed Nov. 05, 2021).

[17] "Europe. 70 % des bornes de recharge concentrées dans seulement 3 pays." https://www.largus.fr/actualite-automobile/europe-70-des-bornes-de-recharge-concentrees-dans-seulement-3-pays-10660410.html (accessed Nov. 05, 2021).

[18] "Déploiement des bornes de recharge électrique : la moitié des aires de service désormais équipées | Ministère de la Transition écologique." https://www.ecologie.gouv.fr/deploiement-des-bornes-recharge-electrique-moitie-des-aires-service-desormais-equipees (accessed Nov. 05, 2021).

[19] R. Schmuch, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, and M. Winter, "Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries," *Nature Energy*, vol. 3, no. 4, pp. 267–278, 2018, doi: 10.1038/s41560-018-0107-2.

[20] M. Anderman, "XEV expansion, key technology, and market development," *AABC Tracks 2017 - xEV Battery Technology, Application and Market and Chemistry and Materials for Lead-Based Batteries, Held at AABC 2017*, pp. 37–51, 2017.

[21] B. Nykvist and M. Nilsson, "Rapidly falling costs of battery packs for electric vehicles," *Nature Climate Change*, vol. 5, no. 4, pp. 329–332, 2015, doi:

10.1038/nclimate2564.

[22] J. Cuan *et al.*, “Borohydride-Scaffolded Li/Na/Mg Fast Ionic Conductors for Promising Solid-State Electrolytes,” *Advanced Materials*, vol. 31, no. 1, pp. 1–31, 2019, doi: 10.1002/adma.201803533.

[23] M. L. Heilig, “United States Patent Office,” *ACM SIGGRAPH Computer Graphics*, vol. 28, no. 2, pp. 131–134, 1994, doi: 10.1145/178951.178972.

[24] A. A. Schneider Etal, J. R. Moser, and A. A. Schneder, “Primary cells and iodine containing cathodes therefor,” 1972, [Online]. Available: https://patentimages.storage.googleapis.com/31/d0/16/a072207f190a0c/US3674562.pdf.

[25] D. Fouchard and L. Lechner, “Analysis of safety and reliability in secondary lithium batteries,” *Electrochimica Acta*, vol. 38, no. 9, pp. 1193–1198, 1993, doi: 10.1016/0013-4686(93)80049-6.

[26] “Le prix Nobel de chimie 2019 récompense l’invention des batteries au lithium-ion | Le HuffPost.” https://www.huffingtonpost.fr/entry/le-prix-nobel-de-chimie-2019-recompense-linvention-des-batteries-au-lithium-ion_fr_5d9d8d47e4b02c9da04114d8 (accessed Jan. 26, 2021).

[27] S. Megahed and B. Scrosati, “Lithium-ion rechargeable batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 51, no. 1–2, pp. 79–104, 1994, doi: 10.1016/0378-7753(94)01956-8.

[28] K. Ozawa, “Lithium-ion rechargeable batteries with LiCoO2 and carbon electrodes: the LiCoO2/C system,” *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 3–4, pp. 212–221, 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90411-1.

[29] T. Fujita and K. Toda, “Microdisplacement measurement using a liquid-delay-line oscillator,” *Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers*, vol. 42, no. 9 B, pp. 6131–6134, 2003, doi: 10.1143/jjap.42.6131.

[30] R. Yazami and P. Touzain, “A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators,” *Journal of Power Sources*, vol. 9, no. 3, pp. 365–371, 1983, doi: 10.1016/0378-7753(83)87040-2.

[31] R. Fong, U. von Sacken, and J. R. Dahn, “Studies of Lithium Intercalation into

Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, no. 7, pp. 2009–2013, 1990, doi: 10.1149/1.2086855.

[32] J. N. Reimers and J. R. Dahn, "Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in Li x CoO2," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 139, no. 8, pp. 2091–2097, 1992, doi: 10.1149/1.2221184.

[33] J. N. Reimers, J. R. Dahn, and U. von Sacken, "Effects of Impurities on the Electrochemical Properties of LiCoO2," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, no. 10, pp. 2752–2754, 1993, doi: 10.1149/1.2220905.

[34] I. Tarhouchi, "Etude des phases Li10MP2S12 (M = Sn , Si) comme électrolyte pour batteries tout-solide massives Ilyas Tarhouchi To cite this version : HAL Id : tel-01272517 DOCTEUR DE L ' UNIVERSITÉ DE BORDEAUX Etude des phases Li 10 MP 2 S 12 (M = Sn , Si) comme éle," *PhD Thesis*, vol. 12, p. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01272517, 2016.

[35] J. W. Fergus, "Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 195, no. 4, pp. 939–954, 2010, doi: 10.1016/j.jpowsour.2009.08.089.

[36] M. S. Whittingham, "Lithium batteries and cathode materials," *Chemical Reviews*, vol. 104, no. 10, pp. 4271–4301, 2004, doi: 10.1021/cr020731c.

[37] M. J. Lee, S. Lee, P. Oh, Y. Kim, and J. Cho, "High performance LiMn2O4 cathode materials grown with epitaxial layered nanostructure for Li-Ion batteries," *Nano Letters*, vol. 14, no. 2, pp. 993–999, 2014, doi: 10.1021/nl404430e.

[38] T. F. Yi, Y. R. Zhu, X. D. Zhu, J. Shu, C. B. Yue, and A. N. Zhou, "A review of recent developments in the surface modification of LiMn2O4 as cathode material of power lithium-ion battery," *Ionics*, vol. 15, no. 6, pp. 779–784, 2009, doi: 10.1007/s11581-009-0373-x.

[39] A. Manthiram, "A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry," *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-15355-0.

[40] G. Che, K. B. Jirage, E. R. Fisher, C. R. Martin, and H. Yoneyama, "Chemical-Vapor Deposition-Based Template Synthesis of Microtubular TiS2 Battery Electrodes," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 144, no. 12, pp. 4296–4302, 1997, doi:

10.1149/1.1838181.

[41] J. Cho, Y. W. Kim, B. Kim, J. G. Lee, and B. Park, “A breakthrough in the safety of lithium secondary batteries by coating the cathode material with AIPO4 nanoparticles,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 42, no. 14, pp. 1618–1621, 2003, doi: 10.1002/anie.200250452.

[42] A. Rougier, P. Gravereau, and C. Delmas, “Optimization of the Composition of the Li1 − z Ni1 + z O 2 Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 143, no. 4, pp. 1168–1175, 1996, doi: 10.1149/1.1836614.

[43] T. Ohzuku, A. Ueda, and M. Nagayama, “Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO2 (R3m) for 4 Volt Secondary Lithium Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 140, no. 7, pp. 1862–1870, 1993, doi: 10.1149/1.2220730.

[44] A. R. ARMSTRONG and P. G. BRUCE, “ChemInform Abstract: Synthesis of Layered LiMnO2 as an Electrode for Rechargeable Lithium Batteries.,” *ChemInform*, vol. 27, no. 39, p. no-no, 2010, doi: 10.1002/chin.199639035.

[45] P. G. Bruce, A. R. Armstrong, and R. L. Gitzendanner, “New intercalation compounds for lithium batteries: Layered LiMnO2,” *Journal of Materials Chemistry*, vol. 9, no. 1, pp. 193–198, 1999, doi: 10.1039/a803938k.

[46] H. Zhang *et al.*, “Recent progress in advanced electrode materials, separators and electrolytes for lithium batteries,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 42, pp. 20564–20620, 2018, doi: 10.1039/C8TA05336G.

[47] F. Lin *et al.*, “Surface reconstruction and chemical evolution of stoichiometric layered cathode materials for lithium-ion batteries,” *Nature communications*, vol. 5, p. 3529, 2014, doi: 10.1038/ncomms4529.

[48] K. M. Shaju and P. G. Bruce, “Macroporous Li(Ni1/3Co1/3Mn1/3)O 2: A high-power and high-energy cathode for rechargeable lithium batteries,” *Advanced Materials*, vol. 18, no. 17, pp. 2330–2334, 2006, doi: 10.1002/adma.200600958.

[49] F. Friedrich *et al.*, “Editors’ Choice—Capacity Fading Mechanisms of NCM-811 Cathodes in Lithium-Ion Batteries Studied by X-ray Diffraction and Other Diagnostics,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 15, pp. A3760–

A3774, 2019, doi: 10.1149/2.0821915jes.

[50] S. K. Martha *et al.*, “On the Thermal Stability of Olivine Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 158, no. 10, p. A1115, 2011, doi: 10.1149/1.3622849.

[51] R. Wang *et al.*, “Atomic structure of Li2MnO3 after partial delithiation and re-lithiation,” *Advanced Energy Materials*, vol. 3, no. 10, pp. 1358–1367, 2013, doi: 10.1002/aenm.201200842.

[52] G. Ganas *et al.*, “Synthesis and characterization of LNMO cathode materials for lithium-ion batteries,” *Materials Today: Proceedings*, vol. 5, no. 4, pp. 27416–27424, 2018, doi: 10.1016/j.matpr.2018.09.059.

[53] G. Gabrielli, M. Marinaro, M. Mancini, P. Axmann, and M. Wohlfahrt-Mehrens, “A new approach for compensating the irreversible capacity loss of high-energy Si/C|LiNi0.5Mn1.5O4 lithium-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 351, pp. 35–44, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.03.051.

[54] M. Y. Abeywardana, N. Laszczynski, M. Kuenzel, D. Bresser, S. Passerini, and B. Lucht, “ Increased Cycling Performance of Li-Ion Batteries by Phosphoric Acid Modified LiNi 0.5 Mn 1.5 O 4 Cathodes in the Presence of LiBOB ,” *International Journal of Electrochemistry*, vol. 2019, pp. 1–7, 2019, doi: 10.1155/2019/8636540.

[55] J. Wang, J. Wang, Z. Kong, K. Lv, C. Teng, and Y. Zhu, “Conducting-Polymer-Based Materials for Electrochemical Energy Conversion and Storage,” *Advanced Materials*, vol. 29, no. 45, 2017, doi: 10.1002/adma.201703044.

[56] A. Yamada, S. C. Chung, and K. Hinokuma, “Optimized LiFePO[sub 4] for Lithium Battery Cathodes,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 3, p. A224, 2001, doi: 10.1149/1.1348257.

[57] D. Choi *et al.*, “LiMnPO4 nanoplate grown via solid-state reaction in molten hydrocarbon for Li-ion battery cathode,” *Nano Letters*, vol. 10, no. 8, pp. 2799–2805, 2010, doi: 10.1021/nl1007085.

[58] J. M. Lloris, C. Pérez Vicente, and J. L. Tirado, “Improvement of the electrochemical performance of LiCoPO4 5 V material using a novel synthesis procedure,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 5, no. 10, 2002, doi: 10.1149/1.1507941.

[59] A. Sobkowiak *et al.*, “Understanding and controlling the surface chemistry of LiFeSO4F for an enhanced cathode functionality,” *Chemistry of Materials*, vol. 25, no. 15, pp. 3020–3029, 2013, doi: 10.1021/cm401063s.

[60] J. Barker, R. K. B. Gover, P. Burns, A. Bryan, M. Y. Saidi, and J. L. Swoyer, “Structural and electrochemical properties of lithium vanadium fluorophosphate, LiVPO4F,” *Journal of Power Sources*, vol. 146, no. 1–2, pp. 516–520, 2005, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.03.126.

[61] Y. Baba, S. Okada, and J. ichi Yamaki, “Thermal stability of LixCoO2 cathode for lithium ion battery,” *Solid State Ionics*, vol. 148, no. 3–4, pp. 311–316, 2002, doi: 10.1016/S0167-2738(02)00067-X.

[62] D. Ouyang, M. Chen, Q. Huang, J. Weng, Z. Wang, and J. Wang, “A Review on the thermal hazards of the lithium-ion battery and the corresponding countermeasures,” *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 9, no. 12, 2019, doi: 10.3390/app9122483.

[63] L. Atteintes, A. Droits, H. En, and R. Démocratique, “« Voilà Pourquoi on Meurt »,” 2015, [Online]. Available: www.amnesty.org.

[64] “Cobalt mining for lithium ion batteries has a high human cost - Washington Post.” https://www.washingtonpost.com/graphics/business/batteries/congo-cobalt-mining-for-lithium-ion-battery/ (accessed Jun. 08, 2021).

[65] Y. Lyu *et al.*, “ An Overview on the Advances of LiCoO 2 Cathodes for Lithium-Ion Batteries ,” *Advanced Energy Materials*, vol. 2000982, p. 2000982, 2020, doi: 10.1002/aenm.202000982.

[66] W. Li *et al.*, “Enabling high areal capacity for Co-free high voltage spinel materials in next-generation Li-ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 473, no. April, p. 228579, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228579.

[67] A. Aishova, G. T. Park, C. S. Yoon, and Y. K. Sun, “Cobalt-Free High-Capacity Ni-Rich Layered Li[Ni0.9Mn0.1]O2 Cathode,” *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 4, pp. 1–9, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903179.

[68] X. Wang, Y. L. Ding, Y. P. Deng, and Z. Chen, “Ni-Rich/Co-Poor Layered Cathode for Automotive Li-Ion Batteries: Promises and Challenges,” *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 12, pp. 1–28, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903864.

[69] T. E. Society, “Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, 1997.

[70] A. K. Padhi *et al.*, “United States Patent (19) Charging O 1st Cycle A 5th Cycle O 15th cycle FIG . 2A,” vol. 65, no. 19, 1999.

[71] C. Masquelier, A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and B. Goodenough, “New cathode materials for rechargeable lithium batteries: the 3-D framework structures Li/sub 3/Fe/sub 2/(XO/sub 4/)/sub 3/ (X=P,As),” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 135, no. 2, pp. 228–234, 1998.

[72] A. K. Padhi, C. Masquelier, J. B. Goodenough, and I. L. Us, “(12) United States Patent,” vol. 1, no. 12, 2003.

[73] C. M. Julien, A. Mauger, K. Zaghib, and H. Groult, “Comparative issues of cathode materials for Li-ion batteries,” *Inorganics*, vol. 2, no. 1, pp. 132–154, 2014, doi: 10.3390/inorganics2010132.

[74] M. M. Doeff, J. D. Wilcox, R. Kostecki, and G. Lau, “Optimization of carbon coatings on LiFePO4,” *Journal of Power Sources*, vol. 163, no. 1 SPEC. ISS., pp. 180–184, 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2005.11.075.

[75] Y. Yamada, K. Usui, C. H. Chiang, K. Kikuchi, K. Furukawa, and A. Yamada, “General observation of lithium intercalation into graphite in ethylene-carbonate-free superconcentrated electrolytes,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 6, no. 14, pp. 10892–10899, 2014, doi: 10.1021/am5001163.

[76] Y. P. Wu, E. Rahm, and R. Holze, “Carbon anode materials for lithium ion batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 114, no. 2, pp. 228–236, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(02)00596-7.

[77] G. Patry, A. Romagny, S. Martinet, and D. Froelich, “Cost modeling of lithium-ion battery cells for automotive applications,” *Energy Science and Engineering*, vol. 3, no. 1, pp. 71–82, 2015, doi: 10.1002/ese3.47.

[78] H. Yan, D. Zhang, Qilu, X. Duo, and X. Sheng, “A review of Spinel Lithium Titanate (Li4Ti5O12) as Electrode Material for Advanced Energy Storage Devices,” *Ceramics International*, no. October, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.10.241.

[79] K. Teshima *et al.*, “Growth of well-developed Li4Ti5O12 crystals by the cooling of a

sodium chloride flux," *Crystal Growth and Design*, vol. 11, no. 10, pp. 4401–4405, 2011, doi: 10.1021/cg200578r.

[80] B. Babu, P. Simon, and A. Balducci, "Fast Charging Materials for High Power Applications," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 29, 2020, doi: 10.1002/aenm.202001128.

[81] M. K. Y. Chan, C. Wolverton, and J. P. Greeley, "First principles simulations of the electrochemical lithiation and delithiation of faceted crystalline silicon," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 134, no. 35, pp. 14362–14374, 2012, doi: 10.1021/ja301766z.

[82] W. J. Zhang, "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 13–24, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.07.020.

[83] D. Rehnlund *et al.*, "Lithium trapping in alloy forming electrodes and current collectors for lithium based batteries," *Energy and Environmental Science*, vol. 10, no. 6, pp. 1350–1357, 2017, doi: 10.1039/c7ee00244k.

[84] R. W. Francis and H. A. Christopher, "Lithium-Aluminum Electrode," no. October, pp. 1490–1492, 1977.

[85] D. Bresser, S. Passerini, and B. Scrosati, "Leveraging valuable synergies by combining alloying and conversion for lithium-ion anodes," *Energy and Environmental Science*, vol. 9, no. 11, pp. 3348–3367, 2016, doi: 10.1039/c6ee02346k.

[86] X. B. Cheng, R. Zhang, C. Z. Zhao, and Q. Zhang, "Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries: A Review," *Chemical Reviews*, vol. 117, no. 15, pp. 10403–10473, 2017, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00115.

[87] "2019 was the year electric cars grew up — Quartz." https://qz.com/1762465/2019-was-the-year-electric-cars-grew-up/ (accessed Jun. 09, 2021).

[88] "Global EV Outlook 2019 – Analysis - IEA." https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2019 (accessed Jun. 09, 2021).

[89] "Voiture Electrique : prix modèles 2021, comparatif, autonomie." https://www.fournisseurs-electricite.com/guides/equipements/voiture-electrique (accessed Jun. 09, 2021).

[90] “EV-Volumes - The Electric Vehicle World Sales Database.” https://www.ev-volumes.com/ (accessed Dec. 30, 2020).

[91] “Histoire du véhicule électrique : Les pépites de Renault.” https://www.automobile-propre.com/histoire-du-vehicule-electrique-les-pepites-de-renault/amp/ (accessed Jun. 09, 2021).

[92] J. Smekens *et al.*, “Influence of electrode density on the performance of Li-ion batteries: Experimental and simulation results,” *Energies*, vol. 9, no. 2, pp. 1–12, 2016, doi: 10.3390/en9020104.

[93] S. T. Myung *et al.*, “Nickel-Rich Layered Cathode Materials for Automotive Lithium-Ion Batteries: Achievements and Perspectives,” *ACS Energy Letters*, vol. 2, no. 1, pp. 196–223, 2017, doi: 10.1021/acsenergylett.6b00594.

[94] H. Pan *et al.*, “Li- and Mn-rich layered oxide cathode materials for lithium-ion batteries: A review from fundamentals to research progress and applications,” *Molecular Systems Design and Engineering*, vol. 3, no. 5, pp. 748–803, 2018, doi: 10.1039/c8me00025e.

[95] D. Gao *et al.*, “Enhanced structural stability and overall conductivity of Li-rich layered oxide materials achieved by a dual electron/lithium-conducting coating strategy for high-performance lithium-ion batteries,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 41, pp. 23964–23972, 2019, doi: 10.1039/c9ta04551a.

[96] J. Saint *et al.*, “Towards a fundamental understanding of the improved electrochemical performance of silicon-carbon composites,” *Advanced Functional Materials*, vol. 17, no. 11, pp. 1765–1774, 2007, doi: 10.1002/adfm.200600937.

[97] Q. Zhang *et al.*, “A review on energy chemistry of fast-charging anodes,” *Chemical Society Reviews*, vol. 49, no. 12, pp. 3806–3833, 2020, doi: 10.1039/c9cs00728h.

[98] N. Williard, W. He, C. Hendricks, and M. Pecht, “Lessons learned from the 787 dreamliner issue on Lithium-Ion Battery reliability,” *Energies*, vol. 6, no. 9, pp. 4682–4695, 2013, doi: 10.3390/en6094682.

[99] L. Kong, Y. Xing, and M. G. Pecht, “In-Situ Observations of Lithium Dendrite Growth,” *IEEE Access*, vol. 6, pp. 8387–8393, 2018, doi: 10.1109/ACCESS.2018.2805281.

[100] J. B. Bates *et al.*, “Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 43, no. 1–3, pp. 103–110, 1993, doi: 10.1016/0378-7753(93)80106-Y.

[101] J. Collins *et al.*, “Fundamentals, impedance, and performance of solid-state Li-metal microbatteries,” *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 38, no. 3, p. 033212, 2020, doi: 10.1116/6.0000097.

[102] J. Janek and W. G. Zeier, “A solid future for battery development,” *Nature Energy*, vol. 1, no. 9, p. 16141, 2016, doi: 10.1038/nenergy.2016.141.

[103] N. Kamaya *et al.*, “A lithium superionic conductor,” *Nature Materials*, vol. 10, no. 9, pp. 682–686, 2011, doi: 10.1038/nmat3066.

[104] C. Masquelier, “Solid electrolytes: Lithium ions on the fast track,” *Nature Materials*, vol. 10, no. 9, pp. 649–650, 2011, doi: 10.1038/nmat3105.

[105] R. Chen, Q. Li, X. Yu, L. Chen, and H. Li, “Approaching Practically Accessible Solid-State Batteries: Stability Issues Related to Solid Electrolytes and Interfaces,” *Chemical Reviews*, vol. 120, no. 14, pp. 6820–6877, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.9b00268.

[106] E. Kazyak *et al.*, “Li Penetration in Ceramic Solid Electrolytes: Operando Microscopy Analysis of Morphology, Propagation, and Reversibility,” *Matter*, vol. 2, no. 4, pp. 1025–1048, 2020, doi: 10.1016/j.matt.2020.02.008.

[107] Y. Gambe, Y. Sun, and I. Honma, “Development of Bipolar All-solid-state Lithium Battery Based on Quasi-solid-state Electrolyte Containing Tetraglyme-LiTFSA Equimolar Complex,” *Scientific Reports*, vol. 5, pp. 10–13, 2015, doi: 10.1038/srep08869.

[108] D. H. S. Tan, A. Banerjee, Z. Chen, and Y. S. Meng, “From nanoscale interface characterization to sustainable energy storage using all-solid-state batteries,” *Nature Nanotechnology*, vol. 15, no. 3, pp. 170–180, 2020, doi: 10.1038/s41565-020-0657-x.

[109] T. Sato *et al.*, “Novel solid-state polymer electrolyte of colloidal crystal decorated with ionic-liquid polymer brush,” *Advanced Materials*, vol. 23, no. 42, pp. 4868–4872, 2011, doi: 10.1002/adma.201101983.

[110] M. Baba *et al.*, “Multi-layered Li-ion rechargeable batteries for a high-voltage and high-current solid-state power source,” *Journal of Power Sources*, vol. 119–121, pp.

914–917, 2003, doi: 10.1016/S0378-7753(03)00223-4.

[111] L. Han *et al.*, “Recent Developments and Challenges in Hybrid Solid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries,” *Frontiers in Energy Research*, vol. 8, no. September, pp. 1–19, 2020, doi: 10.3389/fenrg.2020.00202.

[112] P. V. Wright, “Electrical conductivity in ionic complexes of poly(ethylene oxide),” *British Polymer Journal*, vol. 7, no. 5, pp. 319–327, 1975, doi: 10.1002/pi.4980070505.

[113] a N. Overview, M. Armand, and C. La, “energy alkali salts . Despite the apparent complexity of the phase diagram and the I - PARAMETERS GOVERNING THE FORMATION AND CONDUCTIVITY,” *Polymer*, vol. 10, pp. 745–754, 1983.

[114] M. Armand, “The history of polymer electrolytes,” *Solid State Ionics*, vol. 69, no. 3–4, pp. 309–319, 1994, doi: 10.1016/0167-2738(94)90419-7.

[115] H. Zhang *et al.*, “Lithium bis(fluorosulfonyl)imide/poly(ethylene oxide) polymer electrolyte,” *Electrochimica Acta*, vol. 133, pp. 529–538, 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.04.099.

[116] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, “(Al2O3, TiO2) Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, F. Croce, B. Scrosati, Nature (1998),” *Nature letters*, vol. 394, no. July, pp. 456–458, 1998, [Online]. Available: https://www-nature-com.gaelnomade-2.grenet.fr/articles/28818.pdf.

[117] J. Mindemark, B. Sun, E. Törmä, and D. Brandell, “High-performance solid polymer electrolytes for lithium batteries operational at ambient temperature,” *Journal of Power Sources*, vol. 298, pp. 166–170, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.08.035.

[118] K. S. Ngai, S. Ramesh, K. Ramesh, and J. C. Juan, “A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications,” *Ionics*, vol. 22, no. 8, pp. 1259–1279, 2016, doi: 10.1007/s11581-016-1756-4.

[119] S. Isikli and K. M. Ryan, “Recent advances in solid-state polymer electrolytes and innovative ionic liquids based polymer electrolyte systems,” *Current Opinion in Electrochemistry*, vol. 21, pp. 188–191, 2020, doi: 10.1016/j.coelec.2020.01.015.

[120] P. Yao *et al.*, “Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 7, no. August, pp. 1–17, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00522.

[121] Q. Zhang, K. Liu, F. Ding, and X. Liu, “Recent advances in solid polymer electrolytes for lithium batteries,” *Nano Research*, vol. 10, no. 12, pp. 4139–4174, 2017, doi: 10.1007/s12274-017-1763-4.

[122] P. Baudry, S. Lascaud, H. Majastre, and D. Bloch, “Lithium polymer battery development for electric vehicle application,” *Journal of Power Sources*, vol. 68, no. 2, pp. 432–435, 1997, doi: 10.1016/S0378-7753(97)02646-3.

[123] A. J. Blake *et al.*, “3D Printable Ceramic–Polymer Electrolytes for Flexible High-Performance Li-Ion Batteries with Enhanced Thermal Stability,” *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 14, pp. 1–10, 2017, doi: 10.1002/aenm.201602920.

[124] L. J. Deiner, C. A. G. Bezerra, T. G. Howell, and A. S. Powell, “Digital Printing of Solid-State Lithium-Ion Batteries,” *Advanced Engineering Materials*, vol. 21, no. 11, pp. 1–18, 2019, doi: 10.1002/adem.201900737.

[125] Z. Chen *et al.*, “4-V flexible all-solid-state lithium polymer batteries,” *Nano Energy*, vol. 64, no. July, p. 103986, 2019, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.103986.

[126] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, “Lithium ion conductivity of Li5+x Ba x La 3-x Ta2O12 (x∈=∈0-2) with garnet-related structure in dependence of the barium content,” *Ionics*, vol. 13, no. 4, pp. 195–203, 2007, doi: 10.1007/s11581-007-0097-8.

[127] R. Murugan, W. Weppner, P. Schmid-Beurmann, and V. Thangadurai, “Structure and lithium ion conductivity of bismuth containing lithium garnets Li5La3Bi2O12 and Li6SrLa2Bi2O12,” *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 143, no. 1–3, pp. 14–20, 2007, doi: 10.1016/j.mseb.2007.07.009.

[128] V. Thangadurai, H. Kaack, and W. J. F. Weppner, “Novel fast lithium ion conduction in garnet-type Li5La3M2O12 (M = Nb, Ta),” *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 86, no. 3, pp. 437–440, 2003, doi: 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03318.x.

[129] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, “Fast lithium ion conduction in garnet-type Li7La 3Zr2O12,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007, doi: 10.1002/anie.200701144.

[130] J. Awaka, N. Kijima, K. Kataoka, H. Hayakawa, K. ichi Ohshima, and J. Akimoto, “Neutron powder diffraction study of tetragonal Li7La3Hf2O12 with the garnet-related

type structure," *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 183, no. 1, pp. 180–185, 2010, doi: 10.1016/j.jssc.2009.10.030.

[131] J. L. Allen, J. Wolfenstine, E. Rangasamy, and J. Sakamoto, "Effect of substitution (Ta, Al, Ga) on the conductivity of Li 7La 3Zr 2O 12," *Journal of Power Sources*, vol. 206, pp. 315–319, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.131.

[132] X. X. Pan, J. X. Wang, X. H. Chang, Y. D. Li, and W. B. Guan, "A novel solid-liquid route for synthesizing cubic garnet Al-substituted Li7La3Zr2O12," *Solid State Ionics*, vol. 317, no. January, pp. 1–6, 2018, doi: 10.1016/j.ssi.2017.12.034.

[133] C. Bernuy-Lopez, W. Manalastas, J. M. Lopez Del Amo, A. Aguadero, F. Aguesse, and J. A. Kilner, "Atmosphere controlled processing of ga-substituted garnets for high li-ion conductivity ceramics," *Chemistry of Materials*, vol. 26, no. 12, pp. 3610–3617, 2014, doi: 10.1021/cm5008069.

[134] L. Buannic *et al.*, "Dual Substitution Strategy to Enhance Li+ Ionic Conductivity in Li7La3Zr2O12 Solid Electrolyte," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 4, pp. 1769–1778, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b05369.

[135] G. Yang *et al.*, "Advances in materials design for all-solid-state batteries: From bulk to thin films," *Applied Sciences (Switzerland)*, vol. 10, no. 14, 2020, doi: 10.3390/app10144727.

[136] J. Schnell, H. Knörzer, A. J. Imbsweiler, and G. Reinhart, "Solid versus Liquid—A Bottom-Up Calculation Model to Analyze the Manufacturing Cost of Future High-Energy Batteries," *Energy Technology*, vol. 8, no. 3, 2020, doi: 10.1002/ente.201901237.

[137] X. Zhang, Q. Xiang, S. Tang, A. Wang, X. Liu, and J. Luo, "Long Cycling Life Solid-State Li Metal Batteries with Stress Self-Adapted Li/Garnet Interface," *Nano Letters*, vol. 20, no. 4, pp. 2871–2878, 2020, doi: 10.1021/acs.nanolett.0c00693.

[138] W. Xia *et al.*, "Reaction mechanisms of lithium garnet pellets in ambient air: The effect of humidity and CO2," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, no. 7, pp. 2832–2839, 2017, doi: 10.1111/jace.14865.

[139] M. Préaud, "Phase diagram of the LISICON, solid electrolyte system, Li4GeO4-Zn2GeO4," *Materials Research Bulletin*, vol. 15, no. 6100, pp. 4–8, 1980.

[140] P. G. Bruce and A. R. West, “Ion trapping and its effect on the conductivity of LISICON and other solid electrolytes,” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 53, no. 3, pp. 430–434, 1984, doi: 10.1016/0022-4596(84)90122-1.

[141] H. Y. P. Hong, “Crystal structure and ionic conductivity of Li14Zn(GeO4)4 and other new Li+ superionic conductors,” *Materials Research Bulletin*, vol. 13, no. 2, pp. 117–124, 1978, doi: 10.1016/0025-5408(78)90075-2.

[142] Y. Deng *et al.*, “Structural and Mechanistic Insights into Fast Lithium-Ion Conduction in Li4SiO4-Li3PO4 Solid Electrolytes,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, no. 28, pp. 9136–9145, 2015, doi: 10.1021/jacs.5b04444.

[143] Y. Deng *et al.*, “Enhancing the Lithium Ion Conductivity in Lithium Superionic Conductor (LISICON) Solid Electrolytes through a Mixed Polyanion Effect,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 8, pp. 7050–7058, 2017, doi: 10.1021/acsami.6b14402.

[144] P. Knauth, “Inorganic solid Li ion conductors: An overview,” *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 14–16, pp. 911–916, 2009, doi: 10.1016/j.ssi.2009.03.022.

[145] V. Viallet and B. Fleutot, *Inorganic massive batteries*, vol. 4. 2017.

[146] L. Latie, G. Villeneuve, D. Conte, and G. Le Flem, “Ionic conductivity of oxides with general formula LixLn1/3Nb1-xTixO3 (Ln = La, Nd),” *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 51, no. 3, pp. 293–299, 1984, doi: 10.1016/0022-4596(84)90345-1.

[147] V. Thangadurai and W. Weppner, “Recent progress in solid oxide and lithium ion conducting electrolytes research,” *Ionics*, vol. 12, no. 1, pp. 81–92, 2006, doi: 10.1007/s11581-006-0013-7.

[148] T. Takahashi and H. Iwahara, “Ionic conduction in perovskite-type oxide solid solution and its application to the solid electrolyte fuel cell,” *Energy Conversion*, vol. 11, no. 3, pp. 105–111, 1971, doi: 10.1016/0013-7480(71)90121-5.

[149] W. J. Kwon *et al.*, “Enhanced Li+ conduction in perovskite Li3XLa2/3-x□1/3-2xTiO3 solid-electrolytes via microstructural engineering,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 13, pp. 6257–6262, 2017, doi: 10.1039/c7ta00196g.

[150] Y. Li *et al.*, “A Perovskite Electrolyte That Is Stable in Moist Air for Lithium-Ion Batteries,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 57, no. 28, pp. 8587–8591,

2018, doi: 10.1002/anie.201804114.

[151] C. Conductor *et al.*, “Communications [8],” pp. 1999–2001, 2000.

[152] F. Aguesse *et al.*, “Microstructure and ionic conductivity of LLTO thin films: Influence of different substrates and excess lithium in the target,” *Solid State Ionics*, vol. 272, pp. 1–8, 2015, doi: 10.1016/j.ssi.2014.12.005.

[153] J. B. Goodenough, H. Y. Hong, and J. A. Kafalas, “R. G. Graves and J. B. Smathers,” *Materials Research Bulletin*, vol. 5, no. 5, p. 77843, 1976.

[154] V. Thangadurai, J. Schwenzel, and W. Weppner, “Tailoring ceramics for specific applications: A case study of the development of all-solid-state lithium batteries,” *Ionics*, vol. 11, no. 1–2, pp. 11–23, 2005, doi: 10.1007/BF02430397.

[155] C. R. Mariappan, C. Yada, F. Rosciano, and B. Roling, “Correlation between micro-structural properties and ionic conductivity of Li1.5Al0.5Ge1.5(PO4)3 ceramics,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 15, pp. 6456–6464, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.03.065.

[156] B. Kumar, D. Thomas, and J. Kumar, “Space-Charge-Mediated Superionic Transport in Lithium Ion Conducting Glass–Ceramics,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 156, no. 7, p. A506, 2009, doi: 10.1149/1.3122903.

[157] Y. Deng *et al.*, “Crystal Structures, Local Atomic Environments, and Ion Diffusion Mechanisms of Scandium-Substituted Sodium Superionic Conductor (NASICON) Solid Electrolytes,” *Chemistry of Materials*, vol. 30, no. 8, pp. 2618–2630, 2018, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b05237.

[158] Z. Deng *et al.*, “Phase Behavior in Rhombohedral NaSiCON Electrolytes and Electrodes,” *Chemistry of Materials*, vol. 32, no. 18, pp. 7908–7920, 2020, doi: 10.1021/acs.chemmater.0c02695.

[159] Y. Ruan, F. Guo, J. Liu, S. Song, N. Jiang, and B. Cheng, “Optimization of Na3Zr2Si2PO12 ceramic electrolyte and interface for high performance solid-state sodium battery,” *Ceramics International*, vol. 45, no. 2, pp. 1770–1776, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.062.

[160] X. Xu, Z. Wen, X. Yang, J. Zhang, and Z. Gu, “High lithium ion conductivity glass-ceramics in Li2O-Al2O3-TiO2-P2O5 from nanoscaled glassy powders by mechanical

milling," *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 26-32 SPEC. ISS., pp. 2611–2615, 2006, doi: 10.1016/j.ssi.2006.04.010.

[161] Y. Ren, K. Chen, R. Chen, T. Liu, Y. Zhang, and C. W. Nan, "Oxide Electrolytes for Lithium Batteries," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 98, no. 12, pp. 3603–3623, 2015, doi: 10.1111/jace.13844.

[162] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, and A. Levasseur, "Investigation of the local structure of LiPON thin films to better understand the role of nitrogen on their performance," *Solid State Ionics*, vol. 186, no. 1, pp. 29–36, 2011, doi: 10.1016/j.ssi.2011.01.006.

[163] N. J. Dudney, "Solid-state thin-film rechargeable batteries," *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology*, vol. 116, no. 3 SPEC.ISS., pp. 245–249, 2005, doi: 10.1016/j.mseb.2004.05.045.

[164] E. G. Herbert, W. E. Tenhaeff, N. J. Dudney, and G. M. Pharr, "Mechanical characterization of LiPON films using nanoindentation," *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 1, pp. 413–418, 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.07.068.

[165] R. Kanno and M. Murayama, "Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON: The Li[sub 2]S-GeS[sub 2]-P[sub 2]S[sub 5] System," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 148, no. 7, p. A742, 2001, doi: 10.1149/1.1379028.

[166] F. Han, T. Gao, Y. Zhu, K. J. Gaskell, and C. Wang, "A battery made from a single material," *Advanced Materials*, vol. 27, no. 23, pp. 3473–3483, 2015, doi: 10.1002/adma.201500180.

[167] W. D. Richards, L. J. Miara, Y. Wang, J. C. Kim, and G. Ceder, "Interface Stability in Solid-State Batteries," *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 1, pp. 266–273, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.5b04082.

[168] S. P. Ong, Y. Mo, W. D. Richards, L. Miara, H. S. Lee, and G. Ceder, "Phase stability, electrochemical stability and ionic conductivity of the Li10±1MP2X12 (M = Ge, Si, Sn, Al or P, and X = O, S or Se) family of superionic conductors," *Energy and Environmental Science*, vol. 6, no. 1, pp. 148–156, 2013, doi: 10.1039/c2ee23355j.

[169] P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J. Schmedt auf der Guenne, S. Dehnen, and B. Roling, " ChemInform Abstract: Li 10 SnP 2 S 12 : An Affordable Lithium Superionic

Conductor. ," *ChemInform*, vol. 45, no. 4, p. no-no, 2014, doi: 10.1002/chin.201404006.

[170] R. Mercier, J.-P. Malugani, B. Fahys, and G. Robert, "Superionic conduction in Li_2S-P_2S_5-LiI-glasses," *Solid State Ionics*, vol. 5, pp. 663–666, 1981.

[171] R. Mercier, J.-P. Malugani, B. Fahys, G. Robert, and J. Douglade, "Structure du tetrathiophosphate de lithium," *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, vol. 38, no. 7, pp. 1887–1890, 1982, doi: 10.1107/s0567740882007535.

[172] A. Hayashi, S. Hama, and T. Minami, "Preparation of Li2S–P2S5 Amorphous Solid Electrolytes by Mechanical Milling," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 16, pp. A3997–A4004, 2001, doi: 10.1149/2.0311916jes.

[173] F. Mizuno, S. Hama, A. Hayashi, K. Tadanaga, T. Minami, and M. Tatsumisago, "All solid-state lithium secondary batteries using high lithium ion conducting Li2S-P2S5 glass-ceramics," *Chemistry Letters*, no. 12, pp. 1244–1245, 2002, doi: 10.1246/cl.2002.1244.

[174] Ö. U. Kudu *et al.*, "A review of structural properties and synthesis methods of solid electrolyte materials in the Li2S − P2S5 binary system," *Journal of Power Sources*, vol. 407, no. October, pp. 31–43, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.10.037.

[175] Ö. U. Kudu *et al.*, "Structural details in Li3PS4: variety in thiophosphate building blocks and correlation to ion transport," *Energy Storage Materials*, vol. 44, no. September 2021, pp. 168–179, 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2021.10.021.

[176] D. Sitzung, "ein neues, nicht- metallisches Element.," pp. 210–211, 1885.

[177] W. F. Kuhs, R. Nitsche, and K. Scheunemann, " The crystal structure of Cu 6 PS 5 Br, a new superionic conductor ," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 34, no. 1, pp. 64–70, 1978, doi: 10.1107/s0567740878002307.

[178] W. F. Kuhs, R. Nitsche, and K. Scheunemann, "The argyrodites - A new family of tetrahedrally close-packed structures," *Materials Research Bulletin*, vol. 14, no. 2, pp. 241–248, 1979, doi: 10.1016/0025-5408(79)90125-9.

[179] R. B. Beeken, J. J. Garbe, J. M. Gillis, N. R. Petersen, B. W. Podoll, and M. R. Stoneman, "Electrical conductivities of the Ag6PS5X and the Cu6PSe5X (X=Br, I)

argyrodites," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 66, no. 5, pp. 882–886, 2005, doi: 10.1016/j.jpcs.2004.10.010.

[180] H. Wada, M. Ishii, M. Onoda, M. Tansho, and A. Sato, "Preparation, crystal structure and silver ionic conductivity of the new compound Ag8TiS6," *Solid State Ionics*, vol. 86–88, no. PART 1, pp. 159–163, 1996, doi: 10.1016/0167-2738(96)00115-4.

[181] M. Evain, E. Gaudin, F. Boucher, V. Petricek, and F. Taulelle, "Structures and Phase Transitions of the A7PSe6 (A = Ag, Cu) Argyrodite-Type Ionic Conductors. I. Ag7PSe6," *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 54, no. 4, pp. 376–383, 1998, doi: 10.1107/S0108768197019654.

[182] E. Gaudin, F. Boucher, V. Petricek, F. Taulelle, and M. Evain, "Structures and phase transitions of the A7PSe6 (A = Ag, Cu) argyrodite-type ionic conductors. II. β- and β-Cu7PSe6," *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, vol. 56, no. 3, pp. 402–408, 2000, doi: 10.1107/S0108768199016614.

[183] H.-J. Deiseroth *et al.*, "Li6PS5X: A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High Li+ Mobility," *Angewandte Chemie*, vol. 120, no. 4, pp. 767–770, 2008, doi: 10.1002/ange.200703900.

[184] L. S. P. S. Glass-ceramics *et al.*, "All Solid-state Lithium Secondary Batteries Using High Lithium Ion Conducting," pp. 5–6, 2002.

[185] R. C. Agrawal and G. P. Pandey, "Solid polymer electrolytes: Materials designing and all-solid-state battery applications: An overview," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 41, no. 22, 2008, doi: 10.1088/0022-3727/41/22/223001.

[186] T. Famprikis, J. Galipaud, O. Clemens, B. Pecquenard, and F. Le Cras, "Composition Dependence of Ionic Conductivity in LiSiPO(N) Thin-Film Electrolytes for Solid-State Batteries," *ACS Applied Energy Materials*, vol. 2, no. 7, pp. 4782–4791, 2019, doi: 10.1021/acsaem.9b00415.

[187] B. Fleutot *et al.*, "Characterization of all-solid-state Li/LiPONB/TiOS microbatteries produced at the pilot scale," *Journal of Power Sources*, vol. 196, no. 23, pp. 10289–10296, 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2011.07.018.

[188] S. D. Fabre, D. Guy-Bouyssou, P. Bouillon, F. Le Cras, and C. Delacourt, "Charge/Discharge Simulation of an All-Solid-State Thin-Film Battery Using a One-

Dimensional Model," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 159, no. 2, pp. A104–A115, 2011, doi: 10.1149/2.041202jes.

[189] B. Fleutot, "Am ´ elioration des performances des microbatteries au lithium : corr ´ elation entre la structure locale et la conductivit ´ e ionique d ' ´ electrolytes solides amorphes HAL Id : tel-01121194," no. December 2010, 2015.

[190] S. Afyon *et al.*, "Building better all-solid-state batteries with Li-garnet solid electrolytes and metalloid anodes," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 37, pp. 21299–21308, 2019, doi: 10.1039/c9ta04999a.

[191] J. Guo *et al.*, "Cold Sintering: Progress, Challenges, and Future Opportunities," *Annual Review of Materials Research*, vol. 49, pp. 275–295, 2019, doi: 10.1146/annurev-matsci-070218-010041.

[192] J. M. Doux *et al.*, "Pressure effects on sulfide electrolytes for all solid-state batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, no. 10, pp. 5049–5055, 2020, doi: 10.1039/c9ta12889a.

[193] N. Boaretto *et al.*, "Lithium solid-state batteries: State-of-the-art and challenges for materials, interfaces and processing," *Journal of Power Sources*, vol. 502, no. November 2020, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2021.229919.

[194] F. Lalère *et al.*, "An all-solid state NASICON sodium battery operating at 200°C," *Journal of Power Sources*, vol. 247, pp. 975–980, 2014, doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.09.051.

[195] R. Koerver *et al.*, "Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials-on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries," *Energy and Environmental Science*, vol. 11, no. 8, pp. 2142–2158, 2018, doi: 10.1039/c8ee00907d.

[196] S. P. Culver, R. Koerver, W. G. Zeier, and J. Janek, "On the Functionality of Coatings for Cathode Active Materials in Thiophosphate-Based All-Solid-State Batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 9, no. 24, pp. 1–14, 2019, doi: 10.1002/aenm.201900626.

[197] S. H. Jung *et al.*, "Ni-Rich Layered Cathode Materials with Electrochemo-Mechanically Compliant Microstructures for All-Solid-State Li Batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 6, pp. 1–12, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903360.

[198] T. Günther, N. Billot, J. Schuster, J. Schnell, F. B. Spingler, and H. A. Gasteiger, “The Manufacturing of Electrodes: Key Process for the Future Success of Lithium-Ion Batteries,” *Advanced Materials Research*, vol. 1140, pp. 304–311, 2016, doi: 10.4028/www.scientific.net/amr.1140.304.

[199] J. Schnell *et al.*, “All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production,” *Journal of Power Sources*, vol. 382, no. December 2017, pp. 160–175, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.02.062.

[200] Y. J. Nam, D. Y. Oh, S. H. Jung, and Y. S. Jung, “Toward practical all-solid-state lithium-ion batteries with high energy density and safety: Comparative study for electrodes fabricated by dry- and slurry-mixing processes,” *Journal of Power Sources*, vol. 375, no. November 2017, pp. 93–101, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.11.031.

[201] N. Verdier, G. Foran, D. Lepage, A. Prébé, D. Aymé-Perrot, and M. Dollé, “Challenges in solvent-free methods for manufacturing electrodes and electrolytes for lithium-based batteries,” *Polymers*, vol. 13, no. 3, pp. 1–26, 2021, doi: 10.3390/polym13030323.

[202] A. Maurel *et al.*, “Poly(Ethylene Oxide)−LiTFSI Solid Polymer Electrolyte Filaments for Fused Deposition Modeling Three-Dimensional Printing,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 167, no. 7, p. 070536, 2020, doi: 10.1149/1945-7111/ab7c38.

[203] A. Maurel *et al.*, “Considering lithium-ion battery 3D-printing via thermoplastic material extrusion and polymer powder bed fusion,” *Additive Manufacturing*, vol. 37, no. October 2020, 2021, doi: 10.1016/j.addma.2020.101651.

[204] P. Ulmann, “Solid-state battery feasibility for EVs.” https://www.linkedin.com/pulse/solid-state-battery-feasibility-evs-pirmin-ulmann (accessed Jun. 13, 2021).

[205] “Avec son concept LQ, Toyota prépare la révolution des batteries solides.” https://www.automobile-propre.com/breves/avec-son-concept-lq-toyota-prepare-la-revolution-des-batteries-solides/ (accessed Nov. 06, 2021).

[206] “Solid Power’s High Energy, Automotive-Scale All Solid-State Batteries Surpass Commercial Lithium-Ion Energy Densities.” https://www.prnewswire.com/news-releases/solid-powers-high-energy-automotive-scale-all-solid-state-batteries-surpass-

commercial-lithium-ion-energy-densities-301190450.html (accessed Jun. 13, 2021).

[207] “QuantumScape sets up pilot plant for solid-state batteries - electrive.com.” https://www.electrive.com/2021/02/19/quantumscape-sets-up-pilot-plant-for-solid-state-batteries/ (accessed Jun. 13, 2021).

[208] “Ampcera Announces its Patent-Pending Technology for All-Solid-State Batteries to Enable Ultra-Fast Charging in Electric Vehicles.” https://www.prnewswire.com/news-releases/ampcera-announces-its-patent-pending-technology-for-all-solid-state-batteries-to-enable-ultra-fast-charging-in-electric-vehicles-301267495.html (accessed Jun. 13, 2021).

[209] “BMW aims for solid-state battery by 2030 - electrive.com.” https://www.electrive.com/2021/04/19/bmw-aims-for-solid-state-battery-by-2030/ (accessed Jun. 13, 2021).

[210] “JAXA | Decision to conduct a demonstration experiment for the practical use of all-solid-state lithium-ion batteries in space.” https://global.jaxa.jp/press/2021/02/20210202-1_e.html (accessed Jun. 13, 2021).

[211] “LES BATTERIES LMP (LITHIUM MÉTAL POLYMÈRE) | www.bluecar.fr.” https://www.bluecar.fr/les-batteries-lmp-lithium-metal-polymere (accessed Jun. 13, 2021).

[212] “Mercedes delivers first eCitaro G with solid state batteries - electrive.com.” https://www.electrive.com/2021/06/11/mercedes-delivers-first-ecitaro-g-with-solid-state-batteries/ (accessed Jun. 13, 2021).

[213] A. Varzi *et al.*, “Current status and future perspectives of lithium metal batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 480, no. June, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228803.

[214] V. Deshpande *et al.*, “Journal of Physics : Energy 2020 roadmap on solid-state batteries,” *Journal of Physics: Energy*, vol. 2, no. 3, p. 32008, 2020, [Online]. Available: https://doi.org/10.1088/2515-7655/ab95f4.

[215] S. Randau *et al.*, “Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries,” *Nature Energy*, vol. 5, no. 3, pp. 259–270, 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0565-1.

[216] G. Harper *et al.*, “Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles,” *Nature*, vol.

575, no. 7781, pp. 75–86, 2019, doi: 10.1038/s41586-019-1682-5.

[217] “Qu’est-ce que l’ACV ? – Ademe.” https://www.ademe.fr/expertises/consommer-autrement/passer-a-laction/dossier/lanalyse-cycle-vie/quest-lacv (accessed Jun. 14, 2021).

[218] D. H. S. Tan *et al.*, “Sustainable design of fully recyclable all solid-state batteries,” *MRS Energy & Sustainability*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1557/mre.2020.25.

[219] S. Chen *et al.*, “Renovation of LiCoO2 with outstanding cycling stability by thermal treatment with Li2CO3 from spent Li-ion batteries,” *Journal of Energy Storage*, vol. 8, pp. 262–273, 2016, doi: 10.1016/j.est.2016.10.008.

[220] “Fisker Inc. has ‘completely dropped’ solid-state batteries - The Verge.” https://www.theverge.com/2021/2/26/22279995/fisker-inc-electric-vehicle-interview-solid-state-batteries-ocean-suv-spac (accessed Jun. 14, 2021).

[221] F. Strauss *et al.*, “Operando Characterization Techniques for All-Solid-State Lithium-Ion Batteries,” *Advanced Energy and Sustainability Research*, p. 2100004, 2021, doi: 10.1002/aesr.202100004.

[222] Y. G. Lee *et al.*, “High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes,” *Nature Energy*, vol. 5, no. 4, pp. 299–308, 2020, doi: 10.1038/s41560-020-0575-z.

[223] X. Bai, Y. Duan, W. Zhuang, R. Yang, and J. Wang, “Research progress in Li-argyrodite-based solid-state electrolytes,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, no. 48, pp. 25663–25686, 2020, doi: 10.1039/d0ta08472g.

[224] M. A. Kraft *et al.*, “Influence of Lattice Polarizability on the Ionic Conductivity in the Lithium Superionic Argyrodites Li6PS5X (X = Cl, Br, I),” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 139, no. 31, pp. 10909–10918, 2017, doi: 10.1021/jacs.7b06327.

[225] O. Pecher *et al.*, “Atomistic characterisation of Li+ mobility and conductivity in Li7-xPS6-xix argyrodites from molecular dynamics simulations, solid-state NMR, and impedance spectroscopy,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 16, no. 28, pp. 8347–8354, 2010, doi: 10.1002/chem.201000501.

[226] V. Epp, Ö. Gün, H. J. Deiseroth, and M. Wilkening, “Highly mobile ions: Low-

temperature NMR directly probes extremely fast Li+ hopping in argyrodite-type Li6PS5Br," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 4, no. 13, pp. 2118–2123, 2013, doi: 10.1021/jz401003a.

[227] R. P. Rao and S. Adams, "Studies of lithium argyrodite solid electrolytes for all-solid-state batteries," *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, vol. 208, no. 8, pp. 1804–1807, 2011, doi: 10.1002/pssa.201001117.

[228] P. R. Rayavarapu, N. Sharma, V. K. Peterson, and S. Adams, "Variation in structure and Li +-ion migration in argyrodite-type Li 6PS 5X (X = Cl, Br, I) solid electrolytes," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, no. 5, pp. 1807–1813, 2012, doi: 10.1007/s10008-011-1572-8.

[229] S. Boulineau, M. Courty, J. M. Tarascon, and V. Viallet, "Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite Li 6PS 5X (X = Cl, Br, I) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application," *Solid State Ionics*, vol. 221, pp. 1–5, 2012, doi: 10.1016/j.ssi.2012.06.008.

[230] C. Yu, L. van Eijck, S. Ganapathy, and M. Wagemaker, "Synthesis, structure and electrochemical performance of the argyrodite Li6PS5Cl solid electrolyte for Li-ion solid state batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 215, pp. 93–99, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.08.081.

[231] R. P. Rao, N. Sharma, V. K. Peterson, and S. Adams, "Formation and conductivity studies of lithium argyrodite solid electrolytes using in-situ neutron diffraction," *Solid State Ionics*, vol. 230, no. C, pp. 72–76, 2013, doi: 10.1016/j.ssi.2012.09.014.

[232] A. Gautam *et al.*, "Rapid Crystallization and Kinetic Freezing of Site-Disorder in the Lithium Superionic Argyrodite Li6PS5Br," *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 24, pp. 10178–10185, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b03852.

[233] C. Yu *et al.*, "Facile Synthesis toward the Optimal Structure-Conductivity Characteristics of the Argyrodite Li6PS5Cl Solid-State Electrolyte," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 10, no. 39, pp. 33296–33306, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b07476.

[234] C. Yu, F. Zhao, J. Luo, L. Zhang, and X. Sun, "Recent development of lithium argyrodite solid-state electrolytes for solid-state batteries: Synthesis, structure, stability and dynamics," *Nano Energy*, vol. 83, no. December 2020, p. 105858, 2021, doi:

10.1016/j.nanoen.2021.105858.

[235] Z. Zhang *et al.*, “Synthesis and characterization of argyrodite solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 747, pp. 227–235, 2018, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.03.027.

[236] C. Yu *et al.*, “Revealing the relation between the structure, Li-ion conductivity and solid-state battery performance of the argyrodite Li6PS5Br solid electrolyte,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 5, no. 40, pp. 21178–21188, 2017, doi: 10.1039/c7ta05031c.

[237] C. Yu *et al.*, “Tailoring Li6PS5Br ionic conductivity and understanding of its role in cathode mixtures for high performance all-solid-state Li-S batteries,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 17, pp. 10412–10421, 2019, doi: 10.1039/c9ta02126d.

[238] S. Wang *et al.*, “High-Conductivity Argyrodite Li 6 PS 5 Cl Solid Electrolytes Prepared via Optimized Sintering Processes for All-Solid-State Lithium-Sulfur Batteries,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 10, no. 49, pp. 42279–42285, 2018, doi: 10.1021/acsami.8b15121.

[239] Z. Liu *et al.*, “Anomalous high ionic conductivity of nanoporous β-Li 3PS4,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 135, no. 3, pp. 975–978, 2013, doi: 10.1021/ja3110895.

[240] S. Yubuchi, S. Teragawa, K. Aso, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Preparation of high lithium-ion conducting Li6PS5Cl solid electrolyte from ethanol solution for all-solid-state lithium batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 293, pp. 941–945, 2015, doi: 10.1016/j.jpowsour.2015.05.093.

[241] S. Yubuchi, M. Uematsu, M. Deguchi, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Lithium-Ion-Conducting Argyrodite-Type Li6PS5X (X = Cl, Br, I) Solid Electrolytes Prepared by a Liquid-Phase Technique Using Ethanol as a Solvent,” *ACS Applied Energy Materials*, vol. 1, no. 8, pp. 3622–3629, 2018, doi: 10.1021/acsaem.8b00280.

[242] N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, and K. Tadanaga, “Composite cathode prepared by argyrodite precursor solution assisted by dispersant agents for bulk-type all-solid-state batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 396, no. May, pp. 33–40, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.06.011.

[243] D. A. Ziolkowska, W. Arnold, T. Druffel, M. Sunkara, and H. Wang, “Rapid and Economic Synthesis of a Li 7 PS 6 Solid Electrolyte from a Liquid Approach,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, pp. 2–8, 2019, doi: 10.1021/acsami.8b19181.

[244] Z. Zhang, L. Zhang, Y. Liu, X. Yan, B. Xu, and L. min Wang, “One-step solution process toward formation of Li6PS5Cl argyrodite solid electrolyte for all-solid-state lithium-ion batteries,” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 812, 2020, doi: 10.1016/j.jallcom.2019.152103.

[245] D. H. Kim *et al.*, “Infiltration of Solution-Processable Solid Electrolytes into Conventional Li-Ion-Battery Electrodes for All-Solid-State Li-Ion Batteries,” *Nano Letters*, vol. 17, no. 5, pp. 3013–3020, 2017, doi: 10.1021/acs.nanolett.7b00330.

[246] N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, and K. Tadanaga, “Preparation of lithium ion conductive Li6PS5Cl solid electrolyte from solution for the fabrication of composite cathode of all-solid-state lithium battery,” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 89, no. 1, pp. 303–309, 2019, doi: 10.1007/s10971-018-4775-y.

[247] S. Choi, J. Ann, J. Do, S. Lim, C. Park, and D. Shin, “ Application of Rod-Like Li 6 PS 5 Cl Directly Synthesized by a Liquid Phase Process to Sheet-Type Electrodes for All-Solid-State Lithium Batteries ,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 3, pp. A5193–A5200, 2019, doi: 10.1149/2.0301903jes.

[248] L. Zhou *et al.*, “Solvent-Engineered Design of Argyrodite Li 6 PS 5 X (X = Cl, Br, I) Solid Electrolytes with High Ionic Conductivity,” *ACS Energy Letters*, vol. 4, no. 1, pp. 265–270, 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.8b01997.

[249] A. Baktash, J. C. Reid, T. Roman, and D. J. Searles, “Diffusion of lithium ions in Lithium-argyrodite solid-state electrolytes,” *npj Computational Materials*, vol. 6, no. 1, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1038/s41524-020-00432-1.

[250] N. J. J. De Klerk, I. Rosłoń, and M. Wagemaker, “Diffusion Mechanism of Li Argyrodite Solid Electrolytes for Li-Ion Batteries and Prediction of Optimized Halogen Doping: The Effect of Li Vacancies, Halogens, and Halogen Disorder,” *Chemistry of Materials*, vol. 28, no. 21, pp. 7955–7963, 2016, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03630.

[251] P. Adeli *et al.*, “Boosting Solid-State Diffusivity and Conductivity in Lithium Superionic Argyrodites by Halide Substitution,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 58, no. 26, pp. 8681–8686, 2019, doi: 10.1002/anie.201814222.

[252] W. D. Jung *et al.*, “Superionic Halogen-Rich Li-Argyrodites Using in Situ Nanocrystal Nucleation and Rapid Crystal Growth,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2020, doi: 10.1021/acs.nanolett.9b04597.

[253] C. Yu *et al.*, “Superionic conductivity in lithium argyrodite solid-state electrolyte by controlled Cl-doping,” *Nano Energy*, vol. 69, no. December 2019, p. 104396, 2020, doi: 10.1016/j.nanoen.2019.104396.

[254] X. Feng *et al.*, “Enhanced ion conduction by enforcing structural disorder in Li-deficient argyrodites Li6−xPS5−xCl1+x,” *Energy Storage Materials*, vol. 30, no. March, pp. 67–73, 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2020.04.042.

[255] Z. Zhang, J. Zhang, H. Jia, L. Peng, T. An, and J. Xie, “Enhancing ionic conductivity of solid electrolyte by lithium substitution in halogenated Li-Argyrodite,” *Journal of Power Sources*, vol. 450, no. December 2019, p. 227601, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2019.227601.

[256] H. Schneider *et al.*, “Stabilization of Highly Conductive Lithium Argyrodites by Means of Lithium Substitution: The Case of Li 6 Fe 0.5 PS 6,” *ChemistrySelect*, vol. 4, no. 12, pp. 3351–3354, 2019, doi: 10.1002/slct.201803388.

[257] T. Bernges, S. P. Culver, N. Minafra, R. Koerver, and W. G. Zeier, “Competing Structural Influences in the Li Superionic Conducting Argyrodites Li6PS5-xSexBr ($0 \leq x \leq 1$) upon Se Substitution,” *Inorganic Chemistry*, vol. 57, no. 21, pp. 13920–13928, 2018, doi: 10.1021/acs.inorgchem.8b02443.

[258] N. Minafra, S. P. Culver, T. Krauskopf, A. Senyshyn, and W. G. Zeier, “Effect of Si substitution on the structural and transport properties of superionic Li-argyrodites,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 2, pp. 645–651, 2018, doi: 10.1039/c7ta08581h.

[259] Z. Zhang *et al.*, “Design and synthesis of room temperature stable Li-argyrodite superionic conductors: Via cation doping,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 6, pp. 2717–2722, 2019, doi: 10.1039/c8ta10790d.

[260] M. A. Kraft *et al.*, “Inducing High Ionic Conductivity in the Lithium Superionic Argyrodites Li6+xP1-xGexS5I for All-Solid-State Batteries,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 140, no. 47, pp. 16330–16339, 2018, doi: 10.1021/jacs.8b10282.

[261] F. Zhao *et al.*, “A Versatile Sn-Substituted Argyrodite Sulfide Electrolyte for All-Solid-State Li Metal Batteries,” *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 9, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903422.

[262] “Une invention du LRCS commercialisée!” https://www.lrcs.u-picardie.fr/actualites-seminaires/une-invention-du-lrcs-commercialisee/ (accessed Jul. 19, 2021).

[263] J. B. Leriche *et al.*, “An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, no. 5, p. A606, 2010, doi: 10.1149/1.3355977.

[264] J. Rodríguez-Carvajal, “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction,” *Physica B: Physics of Condensed Matter*, vol. 192, no. 1–2, pp. 55–69, 1993, doi: 10.1016/0921-4526(93)90108-I.

[265] C. T. Chantler, C. Q. Tran, and D. J. Cookson, “Precise measurement of the lattice spacing of LaB6 standard powder by the x-ray extended range technique using synchrotron radiation,” *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, vol. 69, no. 4, pp. 1–11, 2004, doi: 10.1103/PhysRevA.69.042101.

[266] Y. Zhou, C. Doerrer, J. Kasemchainan, P. G. Bruce, M. Pasta, and L. J. Hardwick, “ Observation of Interfacial Degradation of Li 6 PS 5 Cl against Lithium Metal and LiCoO 2 via In Situ Electrochemical Raman Microscopy ,” *Batteries & Supercaps*, vol. 3, no. 7, pp. 647–652, 2020, doi: 10.1002/batt.201900218.

[267] D. H. S. Tan *et al.*, “Elucidating Reversible Electrochemical Redox of Li6PS5Cl Solid Electrolyte,” *ACS Energy Letters*, pp. 2418–2427, 2019, doi: 10.1021/acsenergylett.9b01693.

[268] S. Wenzel, S. J. Sedlmaier, C. Dietrich, W. G. Zeier, and J. Janek, “Interfacial reactivity and interphase growth of argyrodite solid electrolytes at lithium metal electrodes,” *Solid State Ionics*, vol. 318, no. July 2017, pp. 102–112, 2018, doi: 10.1016/j.ssi.2017.07.005.

[269] M. Calpa, N. C. Rosero-Navarro, A. Miura, and K. Tadanaga, “Electrochemical performance of bulk-type all-solid-state batteries using small-sized Li7P3S11 solid electrolyte prepared by liquid phase as the ionic conductor in the composite cathode,” *Electrochimica Acta*, vol. 296, pp. 473–480, 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2018.11.035.

[270] S. Yubuchi, M. Uematsu, C. Hotehama, A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “An argyrodite sulfide-based superionic conductor synthesized by a liquid-phase technique with tetrahydrofuran and ethanol,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 7, no. 2, pp. 558–566, 2019, doi: 10.1039/c8ta09477b.

[271] A. Sakuda, T. Takeuchi, and H. Kobayashi, “Electrode morphology in all-solid-state lithium secondary batteries consisting of LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2 and Li2S-P2S5 solid electrolytes,” *Solid State Ionics*, vol. 285, pp. 112–117, 2016, doi: 10.1016/j.ssi.2015.09.010.

[272] L. Long, S. Wang, M. Xiao, and Y. Meng, “Polymer electrolytes for lithium polymer batteries,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 26, pp. 10038–10039, 2016, doi: 10.1039/c6ta02621d.

[273] Z. Deng, Z. Wang, I.-H. Chu, J. Luo, and S. P. Ong, “Elastic Properties of Alkali Superionic Conductor Electrolytes from First Principles Calculations,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, no. 2, pp. A67–A74, 2016, doi: 10.1149/2.0061602jes.

[274] A. Hwang *et al.*, “Fabrication and electrochemical properties of Li4Ti5O12@Li6PS5Cl for all-solid-state lithium batteries using simple mechanical method,” *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 12, no. 8, pp. 7795–7806, 2017, doi: 10.20964/2017.08.29.

[275] S. Ohno *et al.*, “How Certain Are the Reported Ionic Conductivities of Thiophosphate-Based Solid Electrolytes? An Interlaboratory Study,” *ACS Energy Letters*, vol. 5, no. 3, pp. 910–915, 2020, doi: 10.1021/acsenergylett.9b02764.

[276] T. Famprikis *et al.*, “Under pressure: Mechanochemical effects on structure and ion conduction in the sodium-ion solid electrolyte Na3PS4,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, no. 43, pp. 18422–18436, 2020, doi: 10.1021/jacs.0c06668.

[277] T. Bürgi, “Nanoscale from self-assembled monolayers to clusters,” pp. 15553–15567, 2015, doi: 10.1039/c5nr03497c.

[278] K. Ishikawa, T. Isonaga, S. Wakita, and Y. Suzuki, “SOLID STATE Structure and electrical properties of Au , S,” vol. 79, pp. 60–66, 1995.

[279] T. K. Schwietert *et al.*, “Clarifying the relationship between redox activity and

electrochemical stability in solid electrolytes," *Nature Materials*, vol. 19, no. 4, pp. 428–435, 2020, doi: 10.1038/s41563-019-0576-0.

[280] G. F. Dewald *et al.*, "Experimental assessment of the practical oxidative stability of lithium thiophosphate solid electrolytes," *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 20, pp. 8328–8337, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01550.

[281] M. S. Palagonia, C. Erinmwingbovo, D. Brogioli, and F. La Mantia, "Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 847, no. March, p. 113170, 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.05.052.

[282] J. Auvergniot, A. Cassel, D. Foix, V. Viallet, V. Seznec, and R. Dedryvère, "Redox activity of argyrodite Li6PS5Cl electrolyte in all-solid-state Li-ion battery: An XPS study," *Solid State Ionics*, vol. 300, pp. 78–85, 2017, doi: 10.1016/j.ssi.2016.11.029.

[283] J. Auvergniot, A. Cassel, J. B. Ledeuil, V. Viallet, V. Seznec, and R. Dedryvère, "Interface Stability of Argyrodite Li6PS5Cl toward LiCoO2, LiNi1/3Co1/3Mn1/3O2, and LiMn2O4 in Bulk All-Solid-State Batteries," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 9, pp. 3883–3890, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.6b04990.

[284] F. Strauss *et al.*, "Influence of electronically conductive additives on the cycling performance of argyrodite-based all-solid-state batteries," *RSC Advances*, vol. 10, no. 2, pp. 1114–1119, 2019, doi: 10.1039/c9ra10253a.

[285] F. Walther *et al.*, "Visualization of the Interfacial Decomposition of Composite Cathodes in Argyrodite-Based All-Solid-State Batteries Using Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry," *Chemistry of Materials*, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b00770.

[286] Y. Zhu, X. He, and Y. Mo, "Origin of Outstanding Stability in the Lithium Solid Electrolyte Materials: Insights from Thermodynamic Analyses Based on First-Principles Calculations," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 7, no. 42, pp. 23685–23693, 2015, doi: 10.1021/acsami.5b07517.

[287] J. Zhang *et al.*, "Unraveling the Intra and Intercycle Interfacial Evolution of Li6PS5Cl-Based All-Solid-State Lithium Batteries," *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 4, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903311.

[288] J. Kasemchainan *et al.*, “Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells,” *Nature Materials*, vol. 18, no. 10, pp. 1105–1111, 2019, doi: 10.1038/s41563-019-0438-9.

[289] J. M. Doux *et al.*, “Stack Pressure Considerations for Room-Temperature All-Solid-State Lithium Metal Batteries,” *Advanced Energy Materials*, vol. 10, no. 1, pp. 1–6, 2020, doi: 10.1002/aenm.201903253.

[290] C. Wu *et al.*, “Current status and future directions of all-solid-state batteries with lithium metal anodes, sulfide electrolytes, and layered transition metal oxide cathodes,” *Nano Energy*, vol. 87, no. April, p. 106081, 2021, doi: 10.1016/j.nanoen.2021.106081.

[291] Y. Lu, C. Z. Zhao, H. Yuan, X. B. Cheng, J. Q. Huang, and Q. Zhang, “Critical Current Density in Solid-State Lithium Metal Batteries: Mechanism, Influences, and Strategies,” *Advanced Functional Materials*, vol. 2009925, pp. 1–33, 2021, doi: 10.1002/adfm.202009925.

[292] L. Porz *et al.*, “Mechanism of Lithium Metal Penetration through Inorganic Solid Electrolytes,” *Advanced Energy Materials*, vol. 7, no. 20, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1002/aenm.201701003.

[293] P. Wang, W. Qu, W. L. Song, H. Chen, R. Chen, and D. Fang, “Electro–Chemo–Mechanical Issues at the Interfaces in Solid-State Lithium Metal Batteries,” *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 27, pp. 1–29, 2019, doi: 10.1002/adfm.201900950.

[294] N. Seitzman, H. Guthrey, D. B. Sulas, H. A. S. Platt, M. Al-Jassim, and S. Pylypenko, “ Toward All-Solid-State Lithium Batteries: Three-Dimensional Visualization of Lithium Migration in β-Li 3 PS 4 Ceramic Electrolyte ,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 165, no. 16, pp. A3732–A3737, 2018, doi: 10.1149/2.0301816jes.

[295] Z. Ning *et al.*, “Visualizing plating-induced cracking in lithium-anode solid-electrolyte cells,” *Nature Materials 2021 20:8*, vol. 20, no. 8, pp. 1121–1129, Apr. 2021, doi: 10.1038/s41563-021-00967-8.

[296] S. Wenzel, S. J. Sedlmaier, C. Dietrich, W. G. Zeier, and J. Janek, “Interfacial reactivity and interphase growth of argyrodite solid electrolytes at lithium metal electrodes,” *Solid State Ionics*, vol. 318, no. February 2017, pp. 102–112, 2018, doi: 10.1016/j.ssi.2017.07.005.

[297] S. Wenzel, D. A. Weber, T. Leichtweiss, M. R. Busche, J. Sann, and J. Janek, "Interphase formation and degradation of charge transfer kinetics between a lithium metal anode and highly crystalline Li7P3S11 solid electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 286, pp. 24–33, 2016, doi: 10.1016/j.ssi.2015.11.034.

[298] Y. Zhu, X. He, and Y. Mo, "First principles study on electrochemical and chemical stability of solid electrolyte-electrode interfaces in all-solid-state Li-ion batteries," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 4, no. 9, pp. 3253–3266, 2016, doi: 10.1039/c5ta08574h.

[299] S. A. Pervez, M. A. Cambaz, V. Thangadurai, and M. Fichtner, "Interface in Solid-State Lithium Battery: Challenges, Progress, and Outlook," *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b02675.

[300] C. Hänsel and D. Kundu, "The Stack Pressure Dilemma in Sulfide Electrolyte Based Li Metal Solid-State Batteries: A Case Study with Li6PS5Cl Solid Electrolyte," *Advanced Materials Interfaces*, vol. 8, no. 10, pp. 1–7, 2021, doi: 10.1002/admi.202100206.

[301] S. Boulineau, J. M. Tarascon, J. B. Leriche, and V. Viallet, "Electrochemical properties of all-solid-state lithium secondary batteries using Li-argyrodite Li6PS5Cl as solid electrolyte," *Solid State Ionics*, vol. 242, pp. 45–48, 2013, doi: 10.1016/j.ssi.2013.04.012.

[302] F. Zhao *et al.*, "Tuning bifunctional interface for advanced sulfide-based all-solid-state batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 33, no. April, pp. 139–146, 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2020.06.013.

[303] F. Zhao *et al.*, "Ultrastable Anode Interface Achieved by Fluorinating Electrolytes for All-Solid-State Li Metal Batteries," *ACS Energy Letters*, vol. 5, no. 4, pp. 1035–1043, 2020, doi: 10.1021/acsenergylett.0c00207.

[304] J. Zhang *et al.*, "All-solid-state batteries with slurry coated LiNi0.8Co0.1Mn0.1O2 composite cathode and Li6PS5Cl electrolyte: Effect of binder content," *Journal of Power Sources*, vol. 391, no. February, pp. 73–79, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.04.069.

[305] J. Yi, P. He, H. Liu, H. Ni, Z. Bai, and L. Z. Fan, "Manipulating interfacial stability of LiNi0.5Co0.3Mn0.2O2 cathode with sulfide electrolyte by nanosized LLTO coating to achieve high-performance all-solid-state lithium batterie," *Journal of Energy*

Chemistry, vol. 52, pp. 202–209, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.03.057.

[306] S. Choi, M. Jeon, B. K. Kim, B. I. Sang, and H. Kim, “Electrochemical behaviors of Li-argyrodite-based all-solid-state batteries under deep-freezing conditions,” *Chemical Communications*, vol. 54, no. 100, pp. 14116–14119, 2018, doi: 10.1039/c8cc08030e.

[307] C. Yu *et al.*, “Unravelling Li-Ion Transport from Picoseconds to Seconds: Bulk versus Interfaces in an Argyrodite Li6PS5Cl-Li2S All-Solid-State Li-Ion Battery,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 138, no. 35, pp. 11192–11201, 2016, doi: 10.1021/jacs.6b05066.

[308] S. Ohno *et al.*, “Observation of Chemomechanical Failure and the Influence of Cutoff Potentials in All-Solid-State Li-S Batteries,” *Chemistry of Materials*, vol. 31, no. 8, pp. 2930–2940, 2019, doi: 10.1021/acs.chemmater.9b00282.

[309] W. Arnold, D. A. Buchberger, Y. Li, M. Sunkara, T. Druffel, and H. Wang, “Halide doping effect on solvent-synthesized lithium argyrodites Li6PS5X (X= Cl, Br, I) superionic conductors,” *Journal of Power Sources*, vol. 464, no. April, p. 228158, 2020, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.228158.

[310] R. Koerver *et al.*, “Capacity Fade in Solid-State Batteries: Interphase Formation and Chemomechanical Processes in Nickel-Rich Layered Oxide Cathodes and Lithium Thiophosphate Solid Electrolytes,” *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 13, pp. 5574–5582, 2017, doi: 10.1021/acs.chemmater.7b00931.

[311] T. Shi, Y. Q. Zhang, Q. Tu, Y. Wang, M. C. Scott, and G. Ceder, “Characterization of mechanical degradation in an all-solid-state battery cathode,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 8, no. 34, pp. 17399–17404, 2020, doi: 10.1039/d0ta06985j.

[312] A. Banerjee, X. Wang, C. Fang, E. A. Wu, and Y. S. Meng, “Interfaces and Interphases in All-Solid-State Batteries with Inorganic Solid Electrolytes,” *Chemical Reviews*, vol. 120, no. 14, pp. 6878–6933, 2020, doi: 10.1021/acs.chemrev.0c00101.

[313] E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, and M. M. Thackeray, “Spinel Anodes for Lithium-Ion Batteries,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 141, no. 11, pp. L147–L150, 1994, doi: 10.1149/1.2059324.

[314] T. Ohzuku, A. Ueada, and N. Yamamoto, “Zero-Strain Insertion Material of $Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O_4$ for Rechargeable Lithium Cells,” *Journal of The Electrochemical*

Society, vol. 142, no. 5, p. 1431, 1995, doi: 10.1149/1.2048592.

[315] N. S. Nazer *et al.*, “In operando neutron diffraction study of a commercial graphite/(Ni, Mn, Co) oxide-based multi-component lithium ion battery,” *Journal of Power Sources*, vol. 326, pp. 93–103, 2016, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.06.105.

[316] R. Jung *et al.*, “Nickel, Manganese, and Cobalt Dissolution from Ni-Rich NMC and Their Effects on NMC622-Graphite Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 166, no. 2, pp. A378–A389, 2019, doi: 10.1149/2.1151902jes.

[317] T. Bartsch *et al.*, “Indirect state-of-charge determination of all-solid-state battery cells by X-ray diffraction,” *Chemical Communications*, vol. 55, no. 75, pp. 11223–11226, 2019, doi: 10.1039/c9cc04453a.

[318] M. Bianchini *et al.*, “A New Null Matrix Electrochemical Cell for Rietveld Refinements of In-Situ or Operando Neutron Powder Diffraction Data,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 11, pp. A2176–A2183, 2013, doi: 10.1149/2.076311jes.

[319] M. Bianchini, F. Fauth, E. Suard, J. B. Leriche, C. Masquelier, and L. Croguennec, “Spinel materials for Li-ion batteries: New insights obtained by operando neutron and synchrotron X-ray diffraction,” *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, vol. 71, pp. 688–701, 2015, doi: 10.1107/S2052520615017199.

[320] Q. Yan *et al.*, “A Perspective on interfacial engineering of lithium metal anodes and beyond,” *Applied Physics Letters*, vol. 117, no. 8, 2020, doi: 10.1063/5.0018417.

[321] S. Jin *et al.*, “Solid-Solution-Based Metal Alloy Phase for Highly Reversible Lithium Metal Anode,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, no. 19, pp. 8818–8826, 2020, doi: 10.1021/jacs.0c01811.

[322] M. Wan *et al.*, “Mechanical rolling formation of interpenetrated lithium metal/lithium tin alloy foil for ultrahigh-rate battery anode,” *Nature Communications*, vol. 11, no. 1, pp. 1–10, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-14550-3.

[323] R. A. Huggins, “Lithium alloy negative electrodes,” *Journal of Power Sources*, vol. 81–82, pp. 13–19, 1999, doi: 10.1016/S0378-7753(99)00124-X.

[324] L. Chen, Y. Li, S. P. Li, L. Z. Fan, C. W. Nan, and J. B. Goodenough, “PEO/garnet

composite electrolytes for solid-state lithium batteries: From ‘ceramic-in-polymer’ to ‘polymer-in-ceramic,’” *Nano Energy*, vol. 46, no. December 2017, pp. 176–184, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2017.12.037.

[325] J. Zhang *et al.*, “Poly (ethylene oxide) reinforced Li 6 PS 5 Cl composite solid electrolyte for all- solid-state lithium battery : Enhanced electrochemical performance , mechanical property and interfacial stability,” *Journal of Power Sources*, vol. 412, no. November 2018, pp. 78–85, 2019, doi: 10.1016/j.jpowsour.2018.11.036.

[326] F. J. Simon, M. Hanauer, A. Henss, F. H. Richter, and J. Janek, “Properties of the Interphase Formed between Argyrodite-Type Li6PS5Cl and Polymer-Based PEO10:LiTFSI,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 11, no. 45, pp. 42186–42196, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b14506.

[327] S. Luo *et al.*, “A high energy and power all-solid-state lithium battery enabled by modified sulfide electrolyte film,” *Journal of Power Sources*, vol. 485, no. August 2020, p. 229325, 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229325.

[328] J. Qiu *et al.*, “Enabling Stable Cycling of 4.2 V High-Voltage All-Solid-State Batteries with PEO-Based Solid Electrolyte,” *Advanced Functional Materials*, vol. 30, no. 22, pp. 1–8, 2020, doi: 10.1002/adfm.201909392.

[329] T. Chen *et al.*, “Sn-O dual-doped Li-argyrodite electrolytes with enhanced electrochemical performance,” *Journal of Energy Chemistry*, vol. 59, pp. 530–537, 2021, doi: 10.1016/j.jechem.2020.11.031.

[330] T. Chen *et al.*, “Argyrodite Solid Electrolyte with a Stable Interface and Superior Dendrite Suppression Capability Realized by ZnO Co-Doping,” *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 11, no. 43, pp. 40808–40816, 2019, doi: 10.1021/acsami.9b13313.

[331] X. Han *et al.*, “Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries,” *Nature Materials*, vol. 16, no. 5, pp. 572–579, 2017, doi: 10.1038/nmat4821.

[332] L. Wang, Q. Wang, W. Jia, S. Chen, P. Gao, and J. Li, “Li metal coated with amorphous Li3PO4via magnetron sputtering for stable and long-cycle life lithium metal batteries,” *Journal of Power Sources*, vol. 342, pp. 175–182, 2017, doi: 10.1016/j.jpowsour.2016.11.097.

[333] R. Xu, F. Han, X. Ji, X. Fan, J. Tu, and C. Wang, “Interface engineering of sulfide

electrolytes for all-solid-state lithium batteries," *Nano Energy*, vol. 53, no. September, pp. 958–966, 2018, doi: 10.1016/j.nanoen.2018.09.061.

[334] J. Ko and Y. S. Yoon, "Recent progress in LiF materials for safe lithium metal anode of rechargeable batteries: Is LiF the key to commercializing Li metal batteries?," *Ceramics International*, vol. 45, no. 1, pp. 30–49, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.09.287.

[335] Z. Zhang *et al.*, "Stable All-Solid-State Lithium Metal Batteries with Li3N-LiF-Enriched Interface Induced by Lithium Nitrate Addition," *Energy Storage Materials*, vol. 43, no. August, pp. 229–237, 2021, doi: 10.1016/j.ensm.2021.09.002.

[336] X. Liang *et al.*, "A facile surface chemistry route to a stabilized lithium metal anode," *Nature Energy*, vol. 2, no. July, pp. 1–7, 2017, doi: 10.1038/nenergy.2017.119.

[337] L. Lin, F. Liang, K. Zhang, H. Mao, J. Yang, and Y. Qian, "Lithium phosphide/lithium chloride coating on lithium for advanced lithium metal anode," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 6, no. 32, pp. 15859–15867, 2018, doi: 10.1039/c8ta05102j.

[338] Y. Li *et al.*, "Interface stability of LiCl-rich argyrodite Li6PS5Cl with propylene carbonate boosts high-performance lithium batteries," *Electrochimica Acta*, vol. 363, p. 137128, 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.137128.

[339] X. Han *et al.*, "Negating interfacial impedance in garnet-based solid-state Li metal batteries," *Nature Materials*, vol. 16, no. 5, pp. 572–579, 2017, doi: 10.1038/nmat4821.

[340] "Solid Power Is Now Producing a Multi-Layer 20 Ah Solid-State Battery." https://insideevs.com/news/459139/solid-power-producing-multi-layer-assb/ (accessed Oct. 28, 2021).

[341] H. D. Lim *et al.*, "A review of challenges and issues concerning interfaces for all-solid-state batteries," *Energy Storage Materials*, vol. 25, no. June 2019, pp. 224–250, 2020, doi: 10.1016/j.ensm.2019.10.011.

[342] C. G. Barkla, "The Reflection of X-Rays," *Journal of the Röntgen Society*, vol. 9, no. 37, pp. 93–98, 1913, doi: 10.1259/jrs.1913.0059.

[343] C. V. Raman and K. S. Krishnan, "A new type of secondary radiation [11]," *Nature*, vol. 121, no. 3048, pp. 501–502, 1928, doi: 10.1038/121501c0.

Résumé

La croissance rapide du marché des véhicules électriques ainsi que la demande grandissante de stockage d'énergie dans le monde impliquent le développement de batteries à haute densité d'énergie. L'augmentation de la densité d'énergie dans les batteries passe par exemple par l'utilisation du lithium métallique (capacité spécifique ≈ 3860 $mAh.g^{-1}$) à l'électrode négative. À ce titre, les technologies « tout-solide » à base d'électrolytes solides soufrés, telle que l'argyrodite Li_6PS_5Cl, sont envisagées comme très prometteuses. Des verrous scientifiques majeurs ont été identifiés pour cette nouvelle technologie. Par exemple, mise en contact avec le lithium métallique, l'argyrodite (Li_6PS_5Cl) est réduite en Li_2S, LiCl et Li_3P, conduisant à la formation d'une interphase résistive non contrôlée. En plus de la stabilité chimique, la stabilité mécanique de cette interface est également un problème majeur, pouvant conduire à la formation de dendrites durant cyclage électrochimique.

Les travaux de recherche de cette thèse, menée en collaboration avec le Groupe Renault, avaient pour but principal de comprendre et maîtriser l'interface Li_6PS_5Cl /lithium métallique. Dans un premier temps, la stabilité mécanique de cette interface et l'impact de la pression sur les performances électrochimiques ont été étudiés. Ces études ont démontré l'importance de la pression de fabrication, ainsi que la pression appliquée durant cyclage, sur la conductivité ionique, ainsi que sur la stabilité électrochimique en cellules symétriques et batteries tout-solide. Dans un second temps, via une méthode de coating en solution, l'utilisation d'une couche protectrice de chlorure de lithium (LiCl), stable vis-à-vis du lithium métallique et de l'argyrodite, a démontré des résultats très prometteurs. En effet, des analyses XPS montrent une diminution de la dégradation chimique de l'argyrodite vis-à-vis du lithium métallique. Des dépôts par *Atomic Layer Deposition* d'Al_2O_3 ou Li_3PO_4 sur des pastilles d'argyrodite, ont également permis de démontrer une réduction de la dégradation chimique de l'argyrodite, à courant nul.

Mots clef : Batteries tout-solide ; Argyrodite ; Lithium métallique ; Interfaces ; Stabilité chimique ; Stabilité mécanique

Abstract

The rapid growth of the electric vehicle market as well as the increasing demand for energy storage worldwide involve the development of high energy density batteries. Increasing the energy density of batteries requires, for example, the use of metallic lithium (specific capacity ≈ 3860 $mAh.g^{-1}$) at the negative electrode. In this regard, "all-solid" technologies based on solid sulphur-containing electrolytes, such as argyrodite Li_6PS_5Cl, are considered very promising. Major scientific barriers have been identified for this new technology. For example, when brought into contact with lithium metal, argyrodite (Li_6PS_5Cl) is reduced to Li_2S, LiCl and Li_3P, leading to the formation of an uncontrolled resistive interphase. In addition to chemical stability, the mechanical stability of this interface is also a major problem, which can lead to the formation of dendrites during electrochemical cycling.

The main aim of the research work in this thesis, carried out in collaboration with Renault Group, was to understand and control the Li_6PS_5Cl /lithium metal interface. First, the mechanical stability of this interface and the impact of pressure on electrochemical performance were studied. These studies demonstrated the importance of the manufacturing pressure, as well as the pressure applied during cycling, on the ionic conductivity, as well as on the electrochemical stability in symmetrical cells and all-solid-state batteries. In a second step, using a solution coating method, the use of a protective layer of lithium chloride (LiCl), stable against metallic lithium and argyrodite, showed very promising results. Indeed, XPS analyses show a decrease in the chemical degradation of argyrodite towards metallic lithium. Atomic Layer Deposition of Al_2O_3 or Li_3PO_4 on argyrodite pellets also demonstrated a reduction in the chemical degradation of argyrodite at zero current.

Keywords: All-Solid-State-Batteries; Argyrodite; Lithium metal; Interfaces; Chemical stability; Mechanical stability