



**HAL**  
open science

## Batteries tout-solide à haute densité d'énergie

Xavier Randrema

► **To cite this version:**

Xavier Randrema. Batteries tout-solide à haute densité d'énergie. Autre. Université de Picardie Jules Verne, 2021. Français. NNT: 2021AMIE0039 . tel-04213564

**HAL Id: tel-04213564**

**<https://theses.hal.science/tel-04213564>**

Submitted on 21 Sep 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

**Xavier RANDREMA**

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

***Batteries tout-solide à haute densité d'énergie***

Soutenue le 15 Juin 2021, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

**M<sup>me</sup> A. Pradel, Directrice de Recherche (UM)**

**M. I. Saadoune, Professeur (UCA)**

**M. R. Janot, Chargé de Recherche (UPJV)**

**M. S. Franger, Professeur (UPS)**

**M<sup>me</sup> V. Viallet, Maître de Conférences (UPJV)**

**M. M. Morcrette, Ingénieur de Recherche, HDR (UPJV)**

**M. M. Chakir, Ingénieur (Renault)**

**Rapporteur**

**Rapporteur**

**Examineur**

**Président du jury**

**Co-directrice de thèse**

**Directeur de thèse**

**Membre invité**



## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier mes encadrants qui ont permis la réalisation de ce travail de collaboration entre Renault et le LRCS. Côté industriel, je remercie Mohamed Chakir pour son précieux apport en chimie du solide ainsi que son aide malgré la distance entre Amiens et Guyancourt. Côté académique, je remercie Virginie Viallet de m'avoir accordé de son temps et de m'avoir fait une place au laboratoire, et Mathieu Morcrette pour sa logique implacable et ses connaissances en électrochimie. A nous quatre, ce n'était pas le mélange de personnalités le plus évident, mais nous avons honorablement réussi à explorer des pistes intéressantes sur ce sujet compliqué qu'est le tout-solide, et j'espère que ces efforts seront poursuivis dans le futur.

Je souhaite remercier les membres de mon jury pour avoir examiné ce travail et également pour les échanges fructueux lors de la soutenance. Merci donc à Mme Annie Pradel, M. Ismael Saadoun, M. Sylvain Franger, et particulièrement M. Raphaël Janot avec qui j'ai eu le plaisir d'interagir lors de quelques autres réunions au sein du laboratoire.

Je remercie l'ensemble de l'équipe Renault, avec une mention spéciale pour Pierre Tran-Van qui m'a très bien accueilli dans son équipe et Nathalie Delpuech pour ses conseils sur la thèse CIFRE.

Je remercie l'ensemble du LRCS, et plus particulièrement l'équipe «tout-solide», notamment Ulas Kudu, Vincent Seznec, Benoît Fleutot, Jean-Noël Chotard, Christian Masquelier et Arnaud Demortière pour leurs expertises respectives.

Un grand merci à ceux avec qui j'ai pu rigoler mais aussi parler de science ou travailler tout en détente : Mariem M., Damien C., Alexis R., Ghassen C., Germain B., Pol-Alain B., Emiliano P., Laura C., Abbas S., Sébastien C., Philippe A., Maxime D., François R., Tristan L., Jean-Baptiste C., Arash J., Emma S., Raynald L., Boris I., Christine S., Zeliang S., Matthieu C., Grégory G., et mon cher ami le loup de Baudelocque Street à savoir Jérémie Auvergniot. Je remercie évidemment mes associés en cette fin de thèse, à savoir le Dosis connu sous son patronyme grecque Famprakis, el patron Oier répondant au surnom du Big O, mon inséparable binôme de TP j'ai nommé le psychologue Dric mais officiellement appelé Cédric dans son cabinet aux 70 heures par semaine, et mon colocataire qui montre toujours le chemin, l'innovant Dims ou Mehdi de son prénom.

Enfin, je tiens à remercier ma famille et mes proches, globalement localisés en Rhône-Alpes, et qui se reconnaîtront. De Cluses à Lyon en passant par Grenoble, de Geneviève Anthonioz de Gaulle à Claude Bernard en passant par Charles Poncet, ici s'achève officiellement mon cursus étudiant mais j'espère continuer mon apprentissage avec vous.

Je terminerai de manière peu originale avec une citation, dont l'auteur est incertain : *l'élève n'est pas un vase que l'on remplit, mais un feu qu'on allume*. Avis à tous ceux qui voudraient nous faire croire le contraire, bon courage !



# Sommaire

Remerciements.....	III
Sommaire .....	V
Glossaire.....	VII
Introduction générale.....	IX
<b>Chapitre I : Contexte – Vers le développement des batteries Tout-Solide .....</b>	<b>1 -</b>
1. Introduction .....	3 -
2. Les accumulateurs Li-ion conventionnels.....	4 -
3. Les accumulateurs post-Li-ion .....	18 -
4. La technologie Tout-Solide .....	24 -
5. Objectifs de thèse.....	48 -
<b>Chapitre II : <math>\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}</math> en batterie tout-solide préparée par voie sèche.....</b>	<b>51 -</b>
1. Introduction .....	53 -
2. L'électrolyte solide .....	54 -
3. Formulation et ingénierie d'électrodes par voie sèche.....	74 -
4. Vers un prototype bipolaire .....	107 -
5. Conclusions et perspectives.....	112 -
<b>Chapitre III : Pureté de <math>\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}</math> et élaboration d'une nouvelle voie de synthèse .-</b>	<b>119 -</b>
1. Introduction .....	121 -
2. Echantillons en présence .....	122 -
3. Caractérisations des échantillons .....	123 -
4. Vers une nouvelle voie de synthèse ? .....	139 -
5. Conclusions .....	147 -
<b>Chapitre IV : Mise en solution de <math>\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}</math> pour un développement industriel .....</b>	<b>149 -</b>
1. Introduction .....	151 -
2. Mise en solution de l'électrolyte solide.....	152 -
3. Impact sur le réseau de percolation ionique.....	181 -
<b>Conclusions générales.....</b>	<b>194 -</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>198 -</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>206 -</b>



## Glossaire

- ATG : Analyse thermogravimétrique
- DFT : Density-Functional Theory (théorie de la fonctionnelle de la densité)
- DMC : Dimethyl Carbonate (carbonate de diméthyle)
- DRX : Diffraction des Rayons X
- DSC : Differential Scanning Calorimetry (calorimétrie différentielle à balayage)
- $E_a$  : Energie d'Activation
- EC : Ethylene Carbonate (carbonate d'éthylène)
- EDX : Energie Dispersive de rayons X
- EtOH : Ethanol
- Gr : Graphite
- HAADF: High-Angle Annular Dark-Field imaging (champ noir annulaire à angle élevé)
- LCO :  $\text{LiCoO}_2$  (oxyde mixte de cobalt et de lithium)
- LFP :  $\text{LiFePO}_4$  (phosphate de fer lithié)
- LMO :  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  (oxyde mixte de manganèse et de lithium)
- LNMO :  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  (oxyde mixte de manganèse, nickel et de lithium)
- LP30 : 1 M  $\text{LiPF}_6$  dans EC/DMC
- $\text{LiPF}_6$  : Lithium hexafluorophosphate
- LTO :  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (titanate de lithium)
- MEB : Microscopie Electronique à Balayage
- MET : Microscopie Electronique à Transmission
- MS : Spectrométrie de Masse
- NMC :  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$  (oxyde mixte de nickel, manganèse, cobalt et de lithium)
- NMP : N-méthyl-2-pyrrolidone
- PEO : Poly(oxyéthylène)
- PVDF : Polyfluorure de vinylidène
- RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
- SEI : Solid Electrolyte Interphase (Interphase entre l'électrode négative et l'électrolyte)
- SIE : Spectroscopie d'Impédance Electronique
- 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





# Introduction générale

Dans un contexte de réchauffement climatique et d'épuisement des ressources, il apparaît nécessaire de repenser nos modèles de développement en tenant compte de l'impact de nos activités sur l'écosystème. La problématique globale, abordée par les Etats dès 1979 avec la première conférence internationale sur le climat [1], est toujours au centre de l'attention avec plus récemment la COP21 tenue à Paris en 2015 regroupant 184 pays s'engageant à limiter le réchauffement climatique à 1,5 °C d'ici 2100 [2]. Quatre ans plus tard, les 200 signataires de la COP25 de Madrid dressent un constat décevant de la situation mondiale avec une prévision optimiste de 3 °C supplémentaires à la fin du siècle [3].

Répondre à ce challenge inévitable qu'est le défi climatique n'est possible que par une gestion plus raisonnée de l'énergie, de sa production à sa consommation en passant par son stockage. En effet, près de 80 % de l'énergie mondiale consommée est issue de ressources fossiles [4] : le pétrole, le gaz naturel et le charbon. Le développement de sources d'énergies alternatives et décarbonées est donc une priorité pour respecter les seuils d'émissions de CO<sub>2</sub> fixés [5]. Ces énergies, dites aussi renouvelables, représentaient seulement 10,4 % de l'énergie mondiale consommée en 2015. Parmi elles, on trouve l'exploitation des quatre éléments : l'air, l'eau, le feu et la terre avec respectivement l'énergie éolienne, les énergies hydroélectrique et hydrolienne, l'énergie solaire et les énergies géothermiques et de la biomasse. En dépit du développement de ces technologies décarbonées solutionnant partiellement la problématique des ressources fossiles, une contrainte demeure quant au stockage de ces énergies propres ainsi produites. En effet, leur inconvénient est qu'elles fournissent une énergie électrique de manière intermittente car elles dépendent de conditions environnementales : le vent pour l'éolien, les courants marins pour l'hydrolien et l'ensoleillement pour le photovoltaïque. Par souci pratique et pour être compétitif des énergies fossiles, il est nécessaire de pouvoir conserver cette énergie électrique avant son utilisation. C'est ici qu'interviennent les différentes possibilités de stockage suivant l'application désirée, afin d'assurer une alimentation électrique au moment opportun. Deux applications de stockage sont répertoriées : la première, dite stationnaire, concerne des dispositifs de stockage fixes, typiquement associés à des fermes solaires ou à des maisons individuelles. L'ensemble forme un réseau intelligent ou « Smart Grid » permettant d'équilibrer l'offre et la demande d'une zone

géographique [6]. La deuxième application, dite de mobilité, concerne l'ensemble des dispositifs de stockage nomades comme les appareils électroniques ou encore les moyens de transports.

Si l'on s'intéresse plus particulièrement à l'impact actuel des transports sur l'environnement en France, on constate que celui-ci représente 30 % des gaz à effet de serre, soit le secteur le plus polluant devant l'agriculture [7]. Au sein de ce secteur, les véhicules particuliers sont la cause principale des émissions avec plus de 52 %, devant les poids lourds et les véhicules utilitaires. Cette part majoritaire imputée aux véhicules personnels a conduit le durcissement de la réglementation européenne concernant les seuils d'émission de CO<sub>2</sub> par véhicule. Si la limite était fixée à 130 g<sub>CO2</sub>.km<sup>-1</sup> en 2015, elle a été réduite à 95 g<sub>CO2</sub>.km<sup>-1</sup> pour 2021 avec un objectif inférieur à 59 g<sub>CO2</sub>.km<sup>-1</sup> pour 2030 [8]. Le but de cette démarche est évidemment de pousser les constructeurs automobiles à l'électrification des véhicules pour réduire leurs impacts environnementaux. Les enjeux de cette nouvelle mobilité dite "zéro émission" sont simples sur le papier : favoriser l'utilisation d'énergie décarbonée pour alimenter des véhicules électriques individuels à prix accessible avec une autonomie kilométrique élevée afin d'assurer une mobilité satisfaisante aux utilisateurs.

Le cheval de bataille des constructeurs automobiles est donc l'autonomie des véhicules électriques dépendante de la densité d'énergie embarquée (Wh/l, Wh/kg) et caractérisée selon la norme WLTP signifiant Worldwide Harmonized Light-Duty Vehicles Test Procedure. Cette norme comporte des cycles types de conduite représentant une utilisation réelle du véhicule. Le prix de la batterie, sa masse, son volume et la consommation électrique du véhicule sont également des paramètres influençant l'autonomie finale proposée par les constructeurs. Si la médiatisation des progrès sur les véhicules électriques est bien au rendez-vous, on constate que leurs ventes représentent seulement 2,2 % du marché mondial en 2019 [9], la Chine arrivant en tête avec 45 % de la flotte mondiale équivalente à 2,3 millions de véhicules électriques sur les routes chinoises [10]. En étudiant les modèles de voiture, il est indéniable que l'entreprise américaine Tesla domine largement le marché avec la Tesla Model 3, vendue à plus de 300 000 exemplaires pour l'année 2019 [11]. L'entreprise est en effet leader dans ce secteur encore restreint, avec des performances impressionnantes telles que les 600 km d'autonomie annoncés pour la Tesla Model S [12]. Néanmoins, un des freins du développement de ces véhicules est leur prix élevé, avoisinant les 50 000 € pour la Tesla Model 3 Standard Plus, entrée de gamme de la marque avec une autonomie de 409 km WLTP [13].

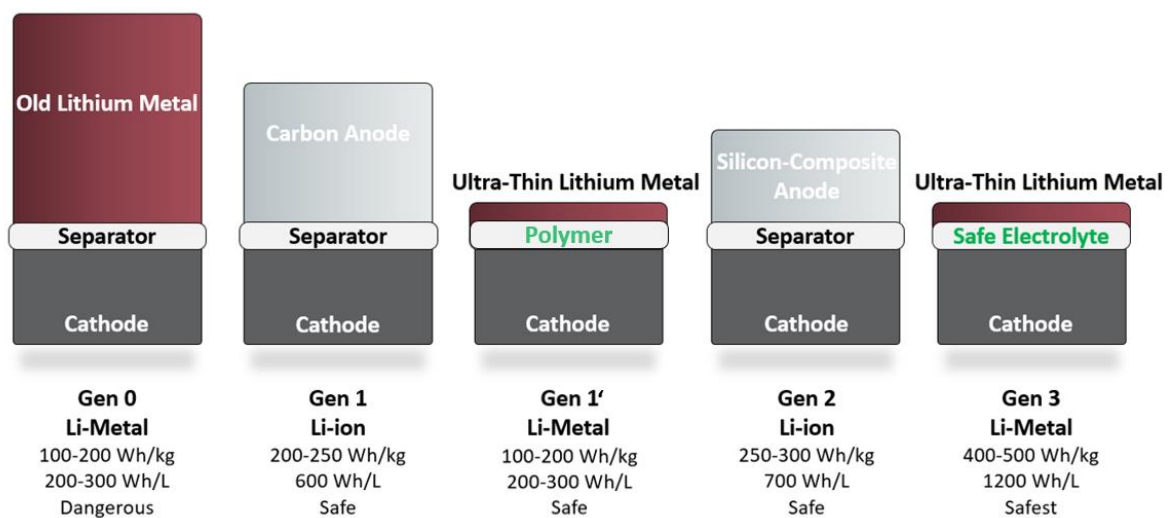
Le Groupe Renault évolue ainsi au cœur de cette transition écologique, dans cette course contre le réchauffement climatique, mais également en compétition avec les autres constructeurs automobiles. Historiquement, c'est en 1937 que des voitures électriques de la marque Renault, les Celtaquatres, ont été utilisées officiellement pour la première fois [14]. Des modèles ont ensuite été développés en partenariat avec EDF, de la Renault 5 des années 1970 à la Zoom des années 1990, disponibles uniquement en quelques dizaines d'exemplaires (**Figure 1**). Aujourd'hui, le Groupe Renault dispose d'une gamme de cinq véhicules totalement électriques basés sur la technologie Li-ion : la ZOE, la Twizy, le Kangoo Z.E., le Master Z.E. et la RSM SM3 Z.E. (partenariat avec Samsung) vendue en Corée. En France, la Renault ZOE est en tête des ventes, représentant 37 % du marché [15]. Celle-ci a doublé son autonomie depuis la Phase 1 de 2013 à la Phase 2 de 2017 atteignant 320 km WLTP pour un même volume de pack batterie, et sa dernière version de septembre 2019 peut parcourir 395 km WLTP [16][17] avec un pack batterie délivrant désormais une énergie de 160 Wh.kg<sup>-1</sup>.



**Figure 1** : Evolution des véhicules électriques Renault. De gauche à droite : Celtaquatres [14], Zoom [14], Zoe [16].

Les efforts sur l'amélioration des batteries doivent donc être maintenus pour poursuivre la démocratisation des véhicules électriques, d'autant plus que les attentes des utilisateurs ne tarissent pas avec l'addition d'une forte demande concernant des vitesses de charge plus rapides. Cependant, la technologie Li-ion actuelle atteint ses limites d'autonomie, avec une capacité d'environ 250 Wh.kg<sup>-1</sup> pour les batteries les plus performantes [18]. De plus, une amélioration de l'aspect sécurité est requise puisque les batteries actuelles contiennent des produits inflammables (électrolyte). Cette dangerosité s'est concrétisée en 2006 par des feux de batteries Sony [19] et en 2016 avec des défauts de conception du smartphone Samsung Galaxy Note 7 [20]. Une rupture technologique est donc nécessaire pour s'adapter aux demandes de performance et sécurité. Des alternatives sont envisagées avec le développement des technologies lithium-soufre, sodium-ion ou encore lithium-air. Une autre, dite "tout-solide", repose sur le remplacement des composants standards des

batteries Li-ion actuelles avec notamment l'utilisation d'un électrolyte solide et d'une électrode de lithium métallique. La **Figure 2** illustre les différentes générations de batteries avec la Gen 0 basée sur l'utilisation d'un électrolyte liquide et d'une électrode de lithium métallique, la Gen 1 représentant les batteries conventionnelles actuelles composées d'une électrode négative de graphite et la Gen 2, dans laquelle du silicium est ajouté dans l'électrode négative afin d'augmenter la densité d'énergie. Enfin, la dernière génération, ou Gen 3, est l'alternative tout-solide décrite ci-dessus, permettant l'utilisation d'une électrode de lithium métallique grâce à l'emploi d'un électrolyte solide. A noter que la Gen 1' a été ajoutée, et concerne l'utilisation d'un électrolyte polymère. Cette technologie intermédiaire sera brièvement discutée dans la suite du manuscrit.

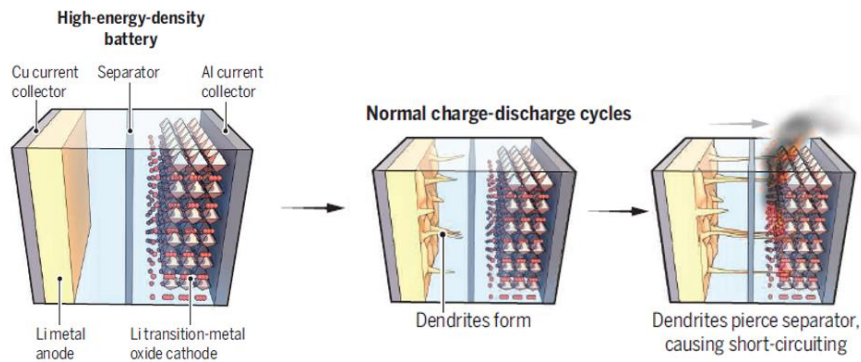


**Figure 2** : Rupture technologique entre Gen 2 et Gen 3 par l'utilisation d'un nouveau type d'électrolyte et du lithium métallique [18].

Dans les batteries Li-ion conventionnelles, l'électrolyte à l'état liquide est composé d'un solvant organique et de sels de lithium dissous. Ses propriétés électrochimiques et notamment sa fenêtre de stabilité définissent la gamme de potentiel de fonctionnement de la batterie. Les matériaux d'électrodes sont donc choisis en accord avec cet élément central. Le remplacement de celui-ci par un électrolyte solide permet l'accès à d'autres matériaux actifs, comme le lithium métallique pour l'anode et le  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  pour la cathode.

Le lithium métallique possède une capacité dix fois plus importante que le graphite utilisé actuellement, ce qui mènerait par conséquent à l'augmentation de l'autonomie du véhicule. Cependant, cette électrode de lithium est dangereuse en batterie car un phénomène de formation de dendrites est observé, menant à un court-circuit pouvant amorcer la combustion des solvants organiques composant l'électrolyte liquide (**Figure 3**) [21]. Un électrolyte solide éviterait donc le risque d'incendie par son caractère ignifuge

mais permettrait aussi idéalement la suppression du phénomène de formation de dendrites. Ce type d'électrolyte permettrait aussi, d'une manière plus générale, de s'affranchir des risques de fuite et offrirait donc de nouvelles possibilités de packaging pour la cellule, le module ainsi que le pack batterie final. Quant à l'utilisation du matériau haut potentiel  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ , il permettrait de développer une énergie plus importante grâce à un potentiel d'environ 4,7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  ce qui n'est actuellement pas concevable en batteries conventionnelles au vu de la fenêtre de stabilité électrochimique des électrolytes liquides, inférieure à 4.3V [22]. Ceci est tout de même à nuancer car de récentes études sur les électrolytes solides démontrent une stabilité électrochimique restreinte [23].



**Figure 3** : Formation de dendrites dans une batterie à électrolyte liquide, menant à un court-circuit et parfois un incendie [21].

Il existe plusieurs types d'électrolytes solides classés selon leurs compositions. Parmi eux, les électrolytes polymères, avec notamment la technologie Lithium-Métal-Polymère commercialisée par l'entreprise Blue Solution. Néanmoins, la température d'environ 80 °C requise pour assurer une conductivité ionique acceptable et le système d'utilisation de véhicules par auto-partage ont limité le succès de cette expérience [24]. De plus, la stabilité électrochimique du poly(oxyéthylène) (PEO) estimée à environ 4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [25] et la corrosion du collecteur de courant en aluminium causée par l'utilisation du bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium (LiTFSI) [26] ne permettent pas de développer une densité d'énergie supérieure à la Gen 0 (**Figure 2**). Dans le cas des électrolytes inorganiques, on retrouve deux familles majeures : les oxydes et les sulfures. Les oxydes sont stables à l'air mais présentent les désavantages d'être obtenus par frittage à très haute température, leur préparation est donc extrêmement énergivore, et leurs conductivités ioniques sont inférieures à celles des électrolytes liquides. Les sulfures possèdent des conductivités ioniques élevées, et ce même à température ambiante, et

peuvent être mis en forme à faible température. L'inconvénient majeur de cette famille est qu'elle est sensible à l'humidité présente dans l'air, menant à sa dégradation et à un possible dégagement toxique d' $\text{H}_2\text{S}$ . Dans cette dernière famille d'électrolyte à base de soufre, le matériau  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  de structure Argyrodite se démarque et s'affirme comme un candidat potentiel pour une utilisation en batterie. Il suscite un intérêt marqué depuis une dizaine d'années grâce à sa conductivité ionique élevée de  $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  [27], mais encore plus tout récemment avec de nombreuses études sur sa mise en forme et les procédés de son incorporation lors d'assemblages en batterie [28].

Le travail de thèse sera restitué en 4 chapitres résumés ci-dessous.

Le **chapitre I** concernera dans un premier temps les généralités sur les batteries conventionnelles, présentant les matériaux commerciaux, l'électrolyte liquide et le procédé de fabrication actuel. Dans un deuxième temps, les différentes ruptures technologiques permettant l'accès à plus d'autonomie seront abordées, incluant les batteries tout-solide. Enfin, ces dernières seront détaillées, avec tout d'abord une liste non exhaustive des principaux conducteurs ioniques disponibles, les procédés de fabrication envisageables en terminant par la démonstration de leur intérêt technologique.

Le **chapitre II** portera sur la caractérisation de l'électrolyte solide  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  issu d'une synthèse à l'échelle pilote menée par le LRCS, et sera suivi de l'incorporation de ce matériau en batteries tout-solide fabriquées par voie sèche. Les formulations d'électrodes positives seront développées, avec l'utilisation de deux matériaux actifs, dont le LNMO, nécessitant une étape d'enrobage pour prévenir d'éventuelles réactions parasites avec l'électrolyte. La réversibilité des réactions électrochimiques selon la pression exercée lors de l'assemblage des batteries sera également étudiée. Enfin, la réalisation de cellules complètes équilibrées et le montage d'un prototype de type bipolaire seront abordés. Les problèmes intrinsèques à cette technologie, et particulièrement à ce procédé de mise en forme par voie sèche, seront mis en lumière.

Le **chapitre III** reviendra aux fondamentaux de l'électrolyte solide grâce à une panoplie de techniques de caractérisations. Plusieurs grades de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  seront comparés dont l'un issu d'une nouvelle méthode de synthèse développée au laboratoire. L'importance du traitement thermique sera aussi discutée. Nous montrerons une méconnaissance du composé malgré la quantité importante de publications et nous insisterons sur

l'importance d'une phase secondaire amorphe. Ces caractérisations poussées seront le point de départ d'une tentative de projection industrielle de la technologie tout-solide, autrement dit la volonté de développer ces batteries via un procédé en voie liquide adapté aux équipements actuels de fabrication des batteries Li-ion.

Le **chapitre IV** abordera l'étape délicate de mise en solution du  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , celle-ci s'effectuant parfois au détriment des propriétés de conduction ionique. Ainsi, nous présenterons d'abord la formulation d'une encre d'électrode positive à base d'éthanol et d'éthyle cellulose, et nous verrons les difficultés rencontrées notamment lors de l'étape de dissolution de l'électrolyte. Nous étudierons cette dernière plus en détail afin de comprendre la diminution de conductivité ionique engendrée par ce processus et une méthode pour s'assurer de la cristallisation de la phase  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  sera présentée Enfin, nous réaliserons dans la dernière partie, l'enrobage de particules de matière active, dans le but d'améliorer la densité d'énergie par un réseau de percolation ionique plus efficace, à la fois dans une électrode composite utilisée par assemblage de batterie par voie sèche mais également en utilisant ces particules enrobées dans une enduction d'électrode à base de THF.





# Chapitre I : Contexte – Vers le développement des batteries Tout-Solide

1. Introduction .....	- 3 -
2. Les accumulateurs Li-ion conventionnels.....	- 4 -
2.1. Principe de fonctionnement.....	- 4 -
2.2. Matériaux actifs commerciaux .....	- 5 -
2.2.1. Matériaux pour électrode positive .....	- 5 -
2.2.2. Matériaux pour électrode négative .....	- 10 -
2.3. Electrolyte liquide .....	- 14 -
2.3.1. Solvants.....	- 15 -
2.3.2. Sels de lithium.....	- 15 -
2.3.3. Conclusion .....	- 16 -
2.4. Procédé de fabrication.....	- 17 -
3. Les accumulateurs post-Li-ion .....	- 18 -
3.1. Lithium-soufre.....	- 18 -
3.2. Sodium-ion .....	- 19 -
3.3. Lithium-air .....	- 20 -
3.4. Tout-solide .....	- 21 -
4. La technologie Tout-Solide .....	- 24 -
4.1. Introduction .....	- 24 -
4.2. Electrolytes solides .....	- 25 -
4.2.1. Oxydes et phosphates.....	- 26 -
4.2.2. Thio et thiophosphates.....	- 31 -
4.2.3. Conclusion .....	- 37 -
4.3. Procédés de fabrication .....	- 37 -
4.3.1. Voie sèche.....	- 38 -
4.3.2. Voie liquide .....	- 39 -

4.3.3.	Cellule bipolaire.....	- 41 -
4.4.	Viabilité de la technologie.....	- 44 -
4.4.1.	Des densités d'énergie disparates.....	- 44 -
4.4.2.	Quelle insertion dans l'environnement ? .....	- 46 -
5.	Objectifs de thèse.....	- 48 -

## 1. Introduction

Ce chapitre est consacré à un état des lieux du domaine du stockage électrochimique destiné à la mobilité. Nous nous intéresserons d'abord à la batterie Li-ion conventionnelle équipant la plupart de nos dispositifs tels que les ordinateurs portables, les smartphones ou encore les véhicules électriques. Le fonctionnement d'un accumulateur sera expliqué et le rôle de chaque composant sera discuté avec une présentation des matériaux commerciaux suivi d'une description du procédé de fabrication de batterie.

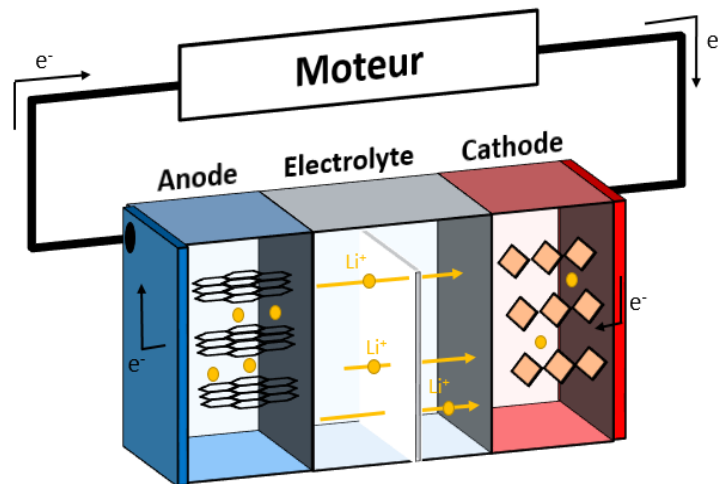
Les limitations de la technologie Li-ion actuelle nous entraineront vers la présentation de technologies alternatives ne reposant pas exclusivement sur le lithium. Chacune sera discutée en détaillant ses avantages et ses inconvénients.

Enfin, nous nous concentrerons particulièrement sur la technologie dite « tout-solide » qui sera l'objet de nos recherches. Nous présenterons donc les conducteurs ioniques pouvant être utilisés comme électrolyte solide et nous discuterons l'intérêt de ce nouveau type de batterie notamment la densité d'énergie grâce à une comparaison entre cellule avec électrolyte liquide et cellule avec électrolyte solide.

## 2. Les accumulateurs Li-ion conventionnels

### 2.1. Principe de fonctionnement

Un accumulateur est un système permettant le stockage d'électricité par des réactions d'oxydoréduction réversibles. Il est composé de deux électrodes isolées physiquement par un séparateur imprégné d'électrolyte liquide assurant la conductivité ionique. Son fonctionnement repose sur un mécanisme dit « rocking-chair » [29] : la décharge avec l'insertion des ions lithium dans l'électrode positive et la charge avec l'insertion des ions lithium dans l'électrode négative. Des électrons sont générés dans l'électrode siège de l'oxydation et circulent via le circuit extérieur d'une électrode à l'autre selon la charge ou la décharge. Le déplacement des ions et des électrons n'est possible que par la différence de potentiel chimique entre les matériaux composant les électrodes, fournissant la force électromotrice permettant leur mouvement. La **Figure 4** illustre le principe de fonctionnement d'une batterie Li-ion en décharge.



**Figure 4** : Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion en décharge.

Une électrode nécessite l'utilisation de matériaux permettant le stockage électrochimique du lithium. Ceux-ci sont appelés matériaux actifs et sont catégorisés positif ou négatif suivant leur potentiel chimique qui détermine leur utilisation dans une des deux électrodes. On utilise couramment l'appellation cathode pour l'électrode positive et anode pour l'électrode négative, bien que ceci ne soit vrai qu'en décharge où la cathode est le siège d'une réaction de réduction et l'anode le siège d'une réaction oxydation. Les réactions d'oxydoréduction qui entraînent le transfert des ions lithium d'une électrode à l'autre à travers l'électrolyte et le passage des électrons par le circuit extérieur sont les suivantes dans le cas des matériaux actifs  $\text{LiCoO}_2/\text{graphite}$  :

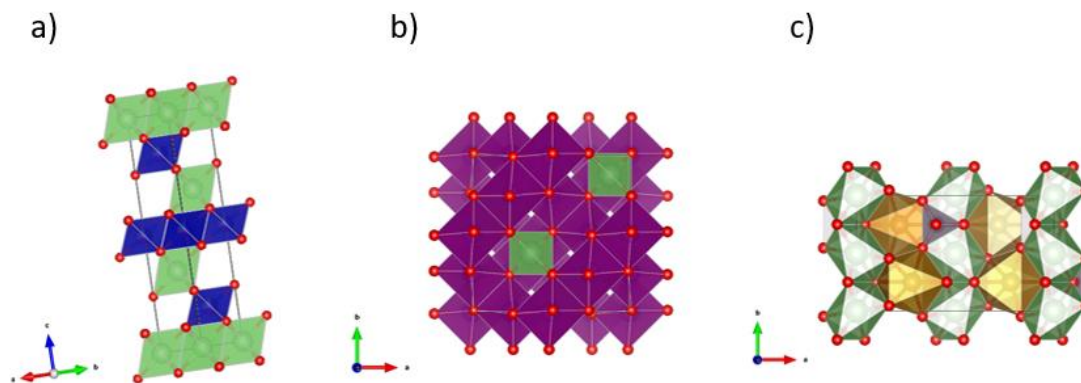
- Electrode positive :  $\text{LiCoO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + xe^-$
- Electrode négative :  $\text{C}_6 + x\text{Li}^+ + xe^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$
- Réaction totale :  $\text{C}_6 + \text{LiCoO}_2 \leftrightarrow \text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$

## 2.2. Matériaux actifs commerciaux

Comme évoqué ci-dessus, un accumulateur Li-ion fonctionne grâce à des matériaux actifs permettant le stockage des ions lithium. Le choix des matériaux est crucial puisqu'il va définir la gamme de potentiel de travail de la batterie en accord avec la stabilité de l'électrolyte, mais également la densité d'énergie massique et volumique du système. Nous présenterons dans cette partie des matériaux actifs commerciaux d'électrode positive puis d'électrode négative.

### 2.2.1. Matériaux pour électrode positive

Concernant les matières actives positives, elles seront présentées selon leurs structures cristallines. On répertorie trois principales structures: lamellaire, spinelle et olivine avec des diffusions d'ion lithium respectives en 2D, 3D et 1D (**Figure 5**) [30]. Nous aborderons ainsi les matériaux lamellaires avec succinctement l'oxyde mixte de cobalt et de lithium  $\text{LiCoO}_2$  qui représente 11 % du marché en 2018 [31] et qui est le matériau actif historique des batteries Li-ion bien que son intérêt industriel soit limité par son coût important. Nous présenterons également une famille de matériaux utilisés dans 41 % des batteries Li-ion commercialisées, les oxydes mixtes de nickel, manganèse, cobalt et de lithium avec ses variantes de composition [31]. Puis, nous nous intéresserons aux matériaux de type spinelle tel que le  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  permettant une utilisation à 5 V. Enfin, nous terminerons par le matériau  $\text{LiFePO}_4$  de type structural olivine, largement répandu à hauteur de 34 % du marché [31].



**Figure 5** : Différentes structures cristallines avec a. la structure lamellaire de  $\text{LiCoO}_2$ , b. la structure spinelle de  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.2}\text{O}_4$  et c. la structure olivine de  $\text{LiFePO}_4$ . Les éléments sont représentés en couleur, avec Co (bleu), Mn (violet), Fe (jaune), Li (vert), O (rouge) et P (gris).

### a. Matériaux de structure lamellaire

L'oxyde de cobalt lithié  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) découvert par Goodenough en 1980 [32] est le premier matériau actif utilisé dans les batteries Li-ion commercialisées par Sony en 1991. Celui-ci présente deux formes cristallines dites à basse et haute température, respectivement une structure cubique spinelle [33] et une structure hexagonale lamellaire [34]. De ces deux organisations possibles, c'est la forme lamellaire (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ) qui est retenue pour une application en batterie car elle seule permet l'intercalation très réversible des ions  $\text{Li}^+$  entre les feuillets de sa structure.

La synthèse du LCO peut être réalisée selon un procédé sol-gel qui permet l'obtention de particules d'environ  $3 \mu\text{m}$  [35] mais d'autres voies sont possibles comme la synthèse par combustion de nitrate de lithium et de nitrate de cobalt offrant des tailles de particules comprises entre 100 et 200 nm [36]. Il est néanmoins préférable de favoriser des tailles de particules élevées afin d'obtenir une haute densité d'énergie massique, ce qui est totalement maîtrisé par les industriels avec désormais des tailles de particules de l'ordre de  $5 \mu\text{m}$ . Concernant ses propriétés électrochimiques, la capacité spécifique théorique est de  $270 \text{ mAh.g}^{-1}$ . De manière pratique, seulement 62 % du lithium intercalé est disponible pour la réaction d'oxydoréduction réversible [37]. Au-delà de cette valeur apparaît une transition de phase vers un système rhomboédrique accompagnée d'une diminution importante du paramètre de maille  $c$  et d'un changement dans l'empilement des plans d'oxygène [38]. La capacité expérimentale du LCO se situe donc aux alentours de  $167 \text{ mAh.g}^{-1}$  avec un voltage nominal de  $3,95 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$  [37].

Malgré ses performances et son fonctionnement extrêmement bien caractérisés, le cobalt en usage seul ne pourrait pas être envisagé dans la commercialisation de batteries pour véhicules électriques à l'échelle mondiale. En effet, le LCO présente une forte réactivité lors de montée en température, entraînant la libération d'oxygène de manière exothermique [39] et provoquant un emballement thermique [40] pouvant mener à des feux ou des explosions. Ensuite, des problèmes éthique et économique lui seraient associés en cas d'exploitation intensive, le premier étant lié aux conditions d'extraction du minerai provenant majoritairement de République Démocratique du Congo [41]. Il en va de la responsabilité du Groupe Renault de contrôler ses fournisseurs, engagement pris à la suite d'une rencontre après la publication d'un rapport d'Amnesty International en novembre 2017 [42]. Le deuxième problème est le prix du cobalt, atteignant jusqu'à 100 \$.kg<sup>-1</sup> en avril 2018, et avoisinant aujourd'hui 30 \$/kg<sup>-1</sup>. La fluctuation de ce prix ajoutée à la situation politique et sociale du monopole congolais empêchent d'envisager une application industrielle pérenne.

Rapporté pour la première fois en 2001 par Ohzuku [43] et présenté en 2002 par Shaju [44] puis en 2003 par Yabuuchi [45], le  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC<sub>111</sub>) est aujourd'hui couramment utilisé pour la formulation d'électrode positive d'accumulateur Li-ion. De structure lamellaire similaire au LCO (groupe d'espace  $R\bar{3}m$ ), ses propriétés électrochimiques reposent sur l'activation des couples  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$  puis  $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$  [46], le manganèse étant inactif dans la structure de par son degré d'oxydation +4. NMC<sub>111</sub> apparaît particulièrement stable thermiquement [47] avec une faible contraction volumique, inférieure à 1,5 % jusqu'à 0,66 lithium extrait [48]. La synthèse peut s'effectuer de plusieurs façons et repose sur le mélange efficace des métaux de transitions. On peut citer la voie sol-gel en mélangeant de l'acétate de nickel, l'acétate de cobalt, de l'acétate de manganèse et l'acétate de lithium dans de l'acide citrique [49], l'émulsion de solutions aqueuses de nitrate de cobalt, nitrate de nickel, nitrate de manganèse et nitrate de lithium [50], le spray-drying ou encore la co-précipitation de l'hydroxyde triple  $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}(\text{OH})_2$  en présence de LiOH [51]. Concernant la fenêtre électrochimique d'utilisation du matériau, elle est comprise entre 2,5 V et 4,2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  en utilisation avec des électrolytes liquides standards fournissant une capacité d'environ 160 mAh.g<sup>-1</sup>. La taille des particules de NMC<sub>111</sub> est de l'ordre d'une dizaine de  $\mu\text{m}$  [47]. De nombreuses compositions d'oxydes lamellaires existent désormais, avec le développement récent de matériaux comportant plus de nickel améliorant la capacité spécifique. Les compositions



de nickel, manganèse et cobalt sont rapportées sur une échelle de 10 en fraction molaire. Ainsi, on trouve des NMC<sub>532</sub>, NMC<sub>442</sub>, NMC<sub>622</sub> et enfin NMC<sub>811</sub> avec une capacité élevée supérieure à 200 mAh.g<sup>-1</sup> au détriment de la stabilité électrochimique au fur et à mesure des cyclages [52].

Enfin, il existe un matériau très similaire au NMC, le LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Al<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub> (NCA) découvert en 1999. Sa capacité élevée d'environ 180 mAh.g<sup>-1</sup> et sa tenue en cyclage en ont fait le matériau équipant la Tesla Model 3 [53]. Néanmoins, NCA n'est pas aussi sûr, en termes de stabilité thermique, que les deux matériaux précédemment cités [54].

### **b. Matériaux de structure spinelle**

Le LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (LMO) découvert en 1983 [55] est un matériau actif avec un potentiel d'échange de lithium supérieur aux matériaux précédemment présentés puisqu'il permet une utilisation aux environs de 4,1 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Sa commercialisation n'a abouti qu'après 15 ans de recherche, notamment à cause de problèmes de dissolution du manganèse pendant le cyclage catalysant la décomposition de l'électrolyte [56]. En effet, le manganèse est dissout par les acides générés lors de la décomposition de l'électrolyte, entraînant la formation de Mn<sup>2+</sup> qui vient se déposer à l'électrode négative et détruire la SEI sur le graphite [57]. La dissolution et la faible capacité expérimentale ont fait que le matériau a été abandonné pour une utilisation comme unique matériau d'électrode positive et apparaît en mélange avec d'autres comme la NMC, notamment dans les véhicules ZOE1, Nissan Leaf, Chevy Volt et BMW i3 [53].

Depuis sa découverte, des modifications ont été apportées au matériau LMO avec d'abord une substitution par le chrome menant à LiCr<sub>y</sub>Mn<sub>2-y</sub>O<sub>4</sub> en 1995 [58] puis une substitution par le nickel menant au matériau LiNi<sub>0,5</sub>Mn<sub>1,5</sub>O<sub>4</sub> (LNMO) en 1997 [59]. Ce dernier a été largement étudié pour son voltage nominal élevé fixé par l'oxydation du Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>4+</sup> à 4,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, lui valant le qualificatif de matériau haut potentiel. Sa synthèse peut s'effectuer de nombreuses manières telles que la co-précipitation de NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub> et des précurseurs NiSO<sub>4</sub> et MnSO<sub>4</sub> ensuite mélangés avec LiOH [60], la voie solide par mélange planétaire de Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NiO et MnO<sub>2</sub> [61], la voie sol-gel par mélange d'acétate de lithium avec de l'acétate de manganèse et de l'acétate de nickel [62] ou encore par calcination du carbonate ((Ni<sub>0,25</sub>Mn<sub>0,75</sub>)CO<sub>3</sub>) en présence de lithium [63]. On observe une cristallisation du matériau en plusieurs structures : deux phases spinelles communément appelées ordonnée et désordonnée dont les groupes d'espace sont

respectivement  $P43_32$  et  $Fd\bar{3}m$  [64]. Pour la structure ordonnée, les atomes de Mn occupent les sites octaédriques 12d et ceux de Ni occupent les sites octaédriques 4a. Pour la structure désordonnée, les atomes de Mn et Ni occupent les sites octaédriques 12d de manière aléatoire. Cette phase désordonnée est caractérisée par la présence d'impureté  $Mn^{3+}$  issue de la non-stœchiométrie du LNMO, soit par manque d'oxygène [65][66], soit par manque de nickel [67]. On peut aisément déduire la nature de la phase par électrochimie en observant la présence ou non d'un plateau à environ 4 V vs  $Li^+/Li$  caractérisant l'oxydation du  $Mn^{3+}$  en  $Mn^{4+}$ . La capacité spécifique théorique du matériau avoisine  $147 \text{ mAh.g}^{-1}$  avec environ  $120 \text{ mAh.g}^{-1}$  en pratique. Il faut toutefois préciser que ce matériau n'a pas de réalité économique car il est encore à l'état de développement, et qu'une de ses limitations électrochimiques est, au même titre que le LMO, la dissolution du manganèse [68][69].

### c. Matériaux de structure olivine

Le dernier matériau actif disponible commercialement est le phosphate de fer lithié  $LiFePO_4$  (LFP) découvert en 1997 [70]. Reposant sur l'équilibre entre les phases  $FePO_4/LiFePO_4$ , le matériau est très stable en cyclage grâce à la robustesse de ses liaisons P-O [30]. Néanmoins, ses faibles conductivités ionique et électronique ont requis des modifications en surface, classiquement par un enrobage de carbone obtenu après addition de précurseurs organiques et calcination, menant à une nette amélioration des performances du matériau en puissance [71]. . De plus, son voltage nominal de 3,4 V vs  $Li^+/Li$  et sa faible densité autorisent une densité d'énergie assez basse malgré la capacité spécifique du matériau, s'élevant à  $170 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Il a donc plutôt vocation à une utilisation en électrode positive de batterie de puissance, lorsqu'il est enrobé par du carbone.

Le diagramme radar présenté **Figure 6**, issu d'une publication de Li et *al.* de 2020, montre une comparaison du LFP avec le LCO, le NCA, le LMO et le LNMO selon les six paramètres importants que sont le coût, la densité d'énergie, la stabilité thermique, la densité tapée, la durée de vie et la performance en puissance [72]. Cette figure illustre les points principaux précédemment abordés, avec un coût élevé pour le LCO, une densité d'énergie importante accompagnée d'une faible stabilité thermique pour NCA au contraire du LFP moins cher mais de faible densité. Le LNMO quant à lui, semble être un bon compromis entre prix, stabilité thermique et cyclabilité.

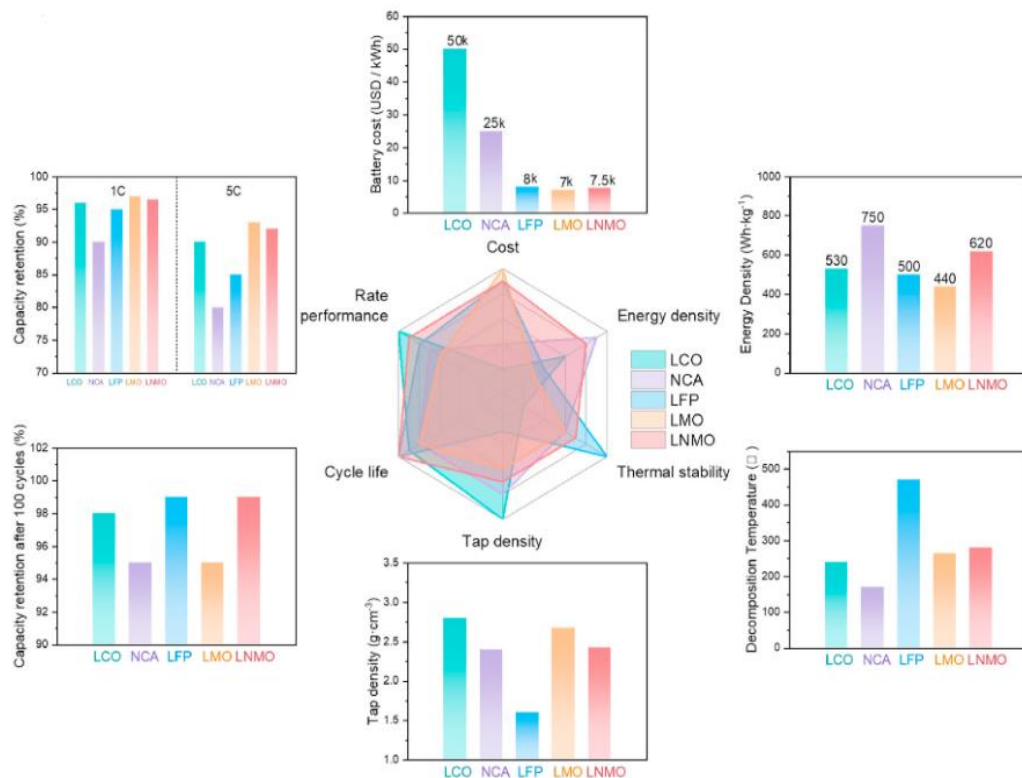


Figure 6 : Comparaison entre LFP, LCO, NCA, LMO et LNMO [72].

### 2.2.2. Matériaux pour électrode négative

Concernant les matières actives négatives, nous présenterons en premier lieu le graphite, matériau équipant actuellement la majorité des batteries Li-ion vendues dans le monde. Puis nous nous intéresserons à une famille de matériaux largement commercialisée et composée de titane. Enfin, nous aborderons les alliages basés sur le lithium et le lithium métallique seul, qui est le matériau actif le plus prometteur.

#### a. Graphite

C'est en 1983 que le graphite a été utilisé pour la première fois par R. Yazami comme matériau d'intercalation du lithium dans un système électrochimique [73]. Peu cher, avec un prix compris entre 10 et 18,5 \$.kg<sup>-1</sup> [74], sa capacité de 372 mAh.g<sup>-1</sup> et son potentiel d'insertion situé aux environs de 0,01 V vs Li<sup>+</sup>/Li en font un matériau de choix, évitant les problèmes du lithium métallique mais permettant un voltage nominal supérieur d'une cellule complète, comparé au Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO) décrit en 2.2.2.b. Le graphite est constitué de feuillets hexagonaux formant des plans de graphène maintenus ensemble par des

liaisons de Van der Waals. La diffusion du lithium se fait entre les plans et entraîne une expansion volumique de 10 % pour du graphite complètement lithié  $\text{LiC}_6$ . On classe le graphite en deux catégories : le graphite naturel et le graphite artificiel, ce dernier présentant une meilleure rétention de capacité sur le long terme mais ajoutant un coût de production [75].

Le graphite est le matériau actif utilisé dans la majorité des batteries commercialisées aujourd'hui grâce à la facilité de formation d'une couche de passivation stable communément appelée SEI pour « Solid Electrolyte Interphase » quand il est utilisé avec des électrolytes organiques connus (partie 2.3). Celle-ci a été découverte il y a 40 ans par E. Peled [76] puis caractérisée à maintes reprises [77] dont l'une des représentations récentes est illustrée ci-dessous à la **Figure 7** [78]. Ce mécanisme de passivation entraîne une capacité irréversible d'environ 10 % au premier cycle, mais protège et permet une tenue en cyclage importante par la suite [79] en empêchant l'exfoliation des couches de graphène due à la co-intercalation du solvant et la réaction de décomposition de l'électrolyte [80].

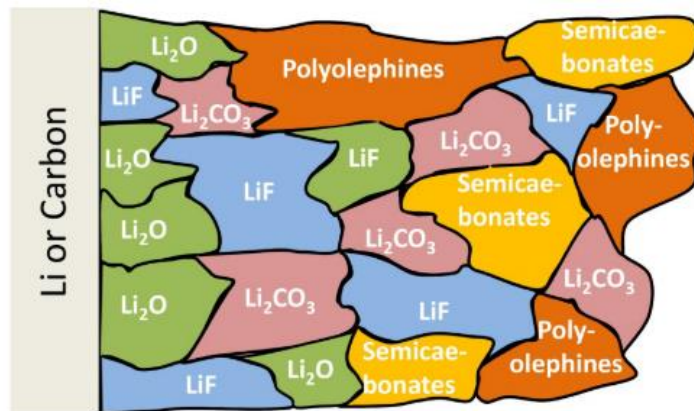


Figure 7 : Composition de la SEI à la surface du graphite ou du lithium [78].

### b. Oxydes de titane

Parmi les titanates, le matériau de structure spinelle  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) est le plus développé et est déjà utilisé dans des applications de type bus électriques. Il présente une capacité de  $175 \text{ mAh.g}^{-1}$  avec un plateau d'intercalation de 3 ions lithium à 1,57 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Contrairement au graphite où l'on observe un phénomène de déposition de lithium métallique à régime élevé [81], le potentiel d'intercalation du LTO lui permet de s'affranchir d'une croissance dendritique à sa surface, ce qui en fait un bon candidat pour des applications en charge rapide. Ses avantages sont son utilisation à basse température [82] et une variation volumique quasiment nulle, environ 0,2 % [83]. Ses performances en

cyclage sont intéressantes avec une efficacité coulombique proche de 100 % et une très longue durée de vie [84]. Concernant l'obtention du LTO, la première possibilité est la voie solide par mélange de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  mais ne permet pas un contrôle de la taille des particules, contrairement à la synthèse par sels fondus dans laquelle un flux de  $\text{LiCl}$  à haute température est utilisé, assurant l'obtention de particules de l'ordre de la centaine de nanomètres [85]. Il existe aussi une voie sol-gel permettant l'obtention de nanoparticules d'environ 500 nm par un mélange de carbonate de lithium avec du titanate de tétrabutyle dans une solution alcoolique en présence d'acide citrique [86].

Il est à noter que Toshiba a commercialisé en 2017 la batterie SCiB pour Super Charge Ion Battery à base de LTO et disponible en cellule ou module, permettant 20 000 cycles jusqu'à une température minimum de  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  et rechargeable en 6 minutes.

On retrouve également les matériaux  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  et  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  (TNO) découverts en 2011 [87] et 2012 [88] avec des capacités théoriques respectives de  $388\text{ mAh.g}^{-1}$  et  $396\text{ mAh.g}^{-1}$  [89]. Dans la pratique, ces capacités sont plutôt autour de  $300\text{ mAh.g}^{-1}$  et  $247\text{ mAh.g}^{-1}$  avec un enrobage de carbone, et une application portée sur la puissance comme montrée en 2018 avec 93 % de rétention de capacité à 10 C (décharge en 6 minutes) [90]. Malgré les inconvénients de ces matériaux, qui sont l'utilisation du niobium coûteux ainsi que leur faible conductivité électronique, Toshiba a annoncé leur utilisation dans leur prochaine génération de batterie [91].

Enfin, le dernier matériau abordé est l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  existant sous plusieurs formes : rutile, anatase et  $\text{TiO}_2\text{-B}$  [92]. Celles-ci n'autorisent pas la même quantité de lithium insérée de par leurs structures, mais ceci dépend aussi fortement de la taille de cristallites [93][94]. La structure rutile ne permet l'insertion que d'une très faible quantité de lithium à température ambiante, soit  $x = 0,02$  [95] mais il est possible d'atteindre des capacités importantes comme les  $330\text{ mAh.g}^{-1}$  (0,95 Li) reportées à 0,01 C pour des particules de rutile nanocristallisées [96]. La structure anatase sans contrôle de taille de particules permet l'insertion de 0,5 lithium mais des études ont prouvé que l'utilisation d'une morphologie de type nanofils permettait d'atteindre  $250\text{ mAh.g}^{-1}$  (0,7 Li) réversible jusqu'à 10 C [97]. Le dernier polymorphe du matériau est le  $\text{TiO}_2\text{-B}$ , délivrant jusqu'à plus de  $300\text{ mAh.g}^{-1}$  (0,92 Li) sous forme de nanofils [98][99]. Le problème commun à tous ces polymorphes est une faible conductivité électronique limitant donc la vitesse de charge et obligeant l'ajout d'additif carbonés, diminuant par conséquent la densité d'énergie [100]. Une solution est donc l'augmentation de la surface active ce qui entraîne

un effort coûteux sur la synthèse ainsi qu’une plus grande probabilité de réaction avec l’électrolyte lors de l’incorporation en batterie.

### c. Alliages de lithium

Les alliages de lithium permettent d’éviter les problèmes de dendrites car le lithium est sous forme ionique et non métallique [101] à un potentiel plus élevé que 0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , donc au-dessus de la réaction de « plating » selon la réduction  $\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$ . Le **Tableau 1** suivant présente les alliages communément développés :

Matériaux	Si	Sn	Sb	Al	Bi
Densité ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	2,33	7,29	6,7	2,7	9,78
Phase lithiée	$\text{Li}_{1,5}\text{Si}_4$	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	$\text{Li}_3\text{Sb}$	$\text{LiAl}$	$\text{Li}_3\text{Bi}$
Capacité théorique spécifique ( $\text{mAh.g}^{-1}$ )	3500	994	660	993	385
Changement volumique (%)	> 300	260	200	96	215
Potentiel vs $\text{Li}^+/\text{Li}$ (V)	0,4	0,6	0,9	0,3	0,8

**Tableau 1** : Les alliages à base de lithium et leurs propriétés [102].

Malgré des capacités extrêmement intéressantes, ces alliages souffrent tous d’une irréversibilité élevée accompagnée d’une faible tenue en cyclage [103][104]. Premièrement, ils sont le siège d’une forte expansion volumique menant à des fissures déconnectant les particules entre elles. Deuxièmement, une couche de passivation ou Solid Electrolyte Interphase (SEI) instable et dynamique se forme à leur surface, incapable de suivre l’expansion volumique. Il en résulte une grande consommation de lithium en continu formant majoritairement du  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , des carbonates ( $\text{ROCO}_2\text{Li}$ ) et  $\text{LiF}$ , ceci entraînant une capacité irréversible importante tout au long du cyclage. Enfin, le lithium peut réagir avec les oxydes possiblement présents à la surface des métaux, produisant  $\text{Li}_2\text{O}$  entre 0,8 et 1,6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . En somme, les alliages semblent intéressants à développer pour éviter les problèmes du lithium métal tout en gardant une capacité élevée, mais la pratique montre que de nombreux défis sont à relever pour une utilisation à grande échelle.

#### d. Lithium

L'électrode de lithium métallique est une solution anodique attrayante car le lithium est le plus léger des métaux et présente une capacité théorique de  $3860 \text{ mAh.g}^{-1}$  [105]. De la même manière que pour le graphite, la formation d'une SEI a été rapportée en 1979 [76]. Équipant les premières batteries de Sony, la propension du matériau à la croissance de dendrites, comme présenté à la **Figure 8**, menant à un court-circuit, couplée à un électrolyte liquide inflammable n'ont pas permis un déploiement industriel [106]. Sa forte réactivité et son point de fusion relativement bas ( $180 \text{ °C}$ ) participent également à la difficulté de son utilisation en batterie. Etant tout de même le matériau de choix pour augmenter la densité d'énergie finale, les recherches se poursuivent, orientées notamment sur sa protection. Celles-ci incluent de nouveaux additifs pour électrolyte organique, le remplacement de celui-ci par d'autres types tels que des électrolytes polymères, hybrides organiques ou inorganiques ou encore l'impact de facteurs telles que la pression ou la rugosité du lithium utilisé [107].

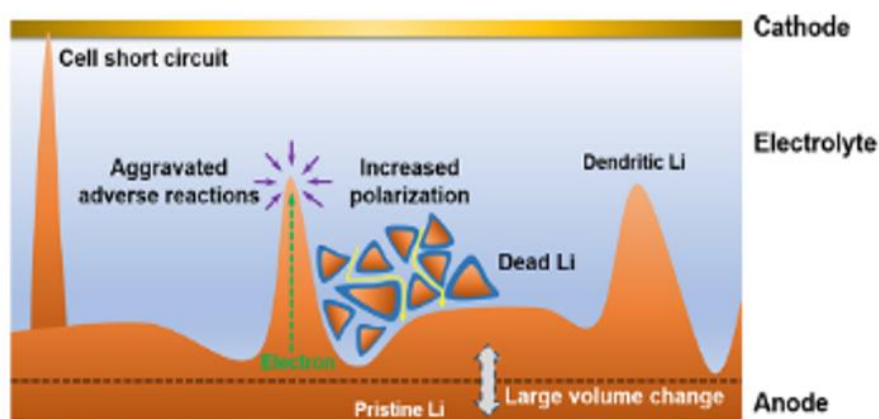


Figure 8 : Phénomène de formation de dendrite observé sur les anodes de lithium métallique [105].

### 2.3. Electrolyte liquide

L'électrolyte liquide est composé de sels de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques. Son rôle est d'assurer le transfert des ions lithium d'une électrode à l'autre. Les propriétés majeures d'un électrolyte sont donc une conductivité ionique élevée et une faible conductivité électronique. Un séparateur physique est utilisé, généralement en polyéthylène et/ou polypropylène afin d'éviter tout contact électronique entre les électrodes. La fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte doit être suffisamment grande pour offrir une gamme de potentiel en adéquation avec les électrodes sélectionnées.

### 2.3.1. Solvants

Les solvants doivent répondre à de nombreuses exigences d'autant plus que les potentiels d'électrodes positives sont de plus en plus hauts. En effet, les solvants doivent favoriser la solubilité des sels de lithium. Ils doivent posséder une stabilité chimique et physique importante c'est-à-dire un point éclair élevé et aucune réaction avec l'électrode. Leur fenêtre électrochimique doit être la plus large possible et ils doivent faciliter la formation de la SEI à l'électrode négative. Les batteries actuellement commercialisées sont composées d'un mélange de solvants constitués de carbonates cycliques et de carbonates linéaires, les premiers favorisant la dissociation du sel de lithium, les seconds assurant la mobilité des ions. Parmi les carbonates cycliques, on trouve le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de propylène (PC). Parmi les carbonates linéaires, le carbonate de diéthyle (DEC), le carbonate de diméthyle (DMC) et le carbonate d'éthyle et de méthyle (EMC). Ces solvants sont employés en mélange binaire ou ternaire afin de satisfaire l'application désirée. Le mélange permet ainsi d'ajuster la conductivité ionique à la température ambiante, la température d'utilisation, typiquement entre - 20 et 60 °C, ou encore la capacité de formation de la SEI.

### 2.3.2. Sels de lithium

Les sels de lithium sont dissociés dans les solvants en cation  $\text{Li}^+$  et anion correspondant. Ils doivent présenter une bonne conductivité ionique, une stabilité électrochimique importante et éviter la corrosion du collecteur de courant. Le **Tableau 2** ci-dessous présente un classement des sels de lithium suivant les caractéristiques importantes. Le sel communément utilisé dans les batteries actuellement commercialisées est l'Hexafluorophosphate de lithium ( $\text{LiPF}_6$ ). On le retrouve concentré à 1M dans un mélange EC/DMC, disponible sur le marché sous le nom de LP30. La conductivité ionique de cet électrolyte est de l'ordre de  $10 \text{ mS.cm}^{-1}$  à température ambiante [108].



Propriétés	Du mieux → au moins bon					
Mobilité ionique	LiBF <sub>4</sub>	LiClO <sub>4</sub>	LiPF <sub>6</sub>	LiAsF <sub>6</sub>	LiTf	LiTFSI
Dissociation paire d'ions	LiTFSI	LiAsF <sub>6</sub>	LiPF <sub>6</sub>	LiClO <sub>4</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiTf
Solubilité	LiTFSI	LiPF <sub>6</sub>	LiAsF <sub>6</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiTf	
Stabilité thermique	LiTFSI	LiTf	LiAsF <sub>6</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiPF <sub>6</sub>	
Inertie chimique	LiTf	LiTFSI	LiAsF <sub>6</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiPF <sub>6</sub>	
Formation SEI	LiPF <sub>6</sub>	LiAsF <sub>6</sub>	LiTFSI	LiBF <sub>4</sub>		
Corrosion Al	LiAsF <sub>6</sub>	LiPF <sub>6</sub>	LiBF <sub>4</sub>	LiClO <sub>4</sub>	LiTf	LiTFSI

Tableau 2 : Propriétés des sels de lithium [68].

### 2.3.3. Conclusion

Si des solvants et sels de lithium sont désormais connus et commercialisés pour équiper les batteries vendues dans le monde entier, il reste néanmoins des améliorations possibles. La fenêtre de stabilité électrochimique demandée est de plus en plus grande ce qui motive les recherches sur des additifs permettant l'extension de celle-ci. On peut notamment citer le carbonate de fluoroéthylène qui participe à la formation d'une SEI stable [109]. Mais malgré ces optimisations, des problèmes persistent tels que la stabilité thermique du LiPF<sub>6</sub> au-delà de 55 °C ou la réactivité des sels avec l'eau menant à des produits dangereux comme l'acide fluorhydrique [110]. Enfin, le problème de l'inflammabilité des solvants organiques n'est pas solutionné ce qui ne change pas l'éventuel risque de combustion déjà abordé précédemment.

## 2.4. Procédé de fabrication

La fabrication industrielle de batterie Li-ion à électrolyte liquide est maîtrisée et repose sur les étapes suivantes :

**La préparation d'une encre** composée de matériau actif, d'additif conducteur électronique permettant la percolation des électrons et d'un liant assurant la cohésion de l'ensemble ainsi que l'adhésion sur le collecteur de courant. Les encres pour électrodes positives sont généralement formulées dans du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) avec un liant polyfluorure de vinylidène (PVdF), et les encres pour électrodes négatives sont formulées dans l'eau avec un copolymère styrène-butadiène (SBR) et de la carboxyméthylcellulose (CMC).

**L'enduction de l'encre** sur le collecteur de courant et le séchage pour évaporation complète du solvant. Le collecteur de courant est en aluminium pour l'électrode positive, en cuivre pour l'électrode négative.

**Le calandrage** permet de réduire la porosité de l'électrode par densification entre deux rouleaux. La porosité après enduction est d'environ 60 % et descend à 30 % après calandrage. La diminution de ce volume vide permet l'amélioration des contacts et donc une résistance interne plus faible ainsi qu'une amélioration de la densité d'énergie volumétrique.

**La mise en forme** des électrodes suivant le format de batterie désiré. Trois modèles commerciaux sont disponibles : cylindrique, prismatique rigide ou souple [54].

**L'assemblage et le remplissage** par l'électrolyte liquide. Dans le cas de batterie de type « pouch » avec une électrode négative en graphite, on effectue aussi une étape de formation, soit un programme de charge/décharge spécifique suivi d'une étape de dégazage. Ceci afin de maîtriser correctement la formation de la SEI ainsi que le volume de la cellule.

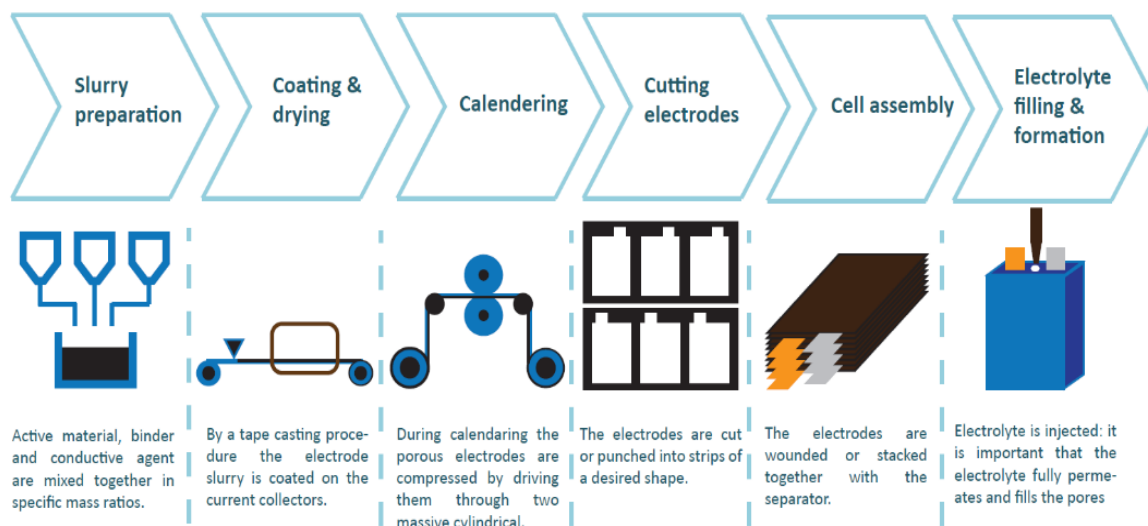


Figure 9 : Procédé de fabrication d'une batterie Li-ion [111].

La Figure 9 extraite de [111] illustre le procédé de fabrication d'une batterie prismatique souple.

### 3. Les accumulateurs post-Li-ion

Plusieurs technologies d'accumulateurs alternatifs sont en voie de développement, en particulier les systèmes lithium/soufre (Li/S), lithium/air (Li/air), lithium/organique (Li/orga) et enfin tout-solide, tous basés sur l'utilisation de lithium métallique, auxquels il faut ajouter ceux au sodium.

#### 3.1. Lithium-soufre

La première technologie alternative repose sur l'échange réversible de lithium via un système composé d'une électrode positive à base de soufre, d'une électrode négative en lithium métallique et d'un électrolyte organique. Les premiers travaux sur ces accumulateurs remontent aux années 1970-1980 [112][113], motivés par une capacité spécifique élevée du soufre atteignant  $1675 \text{ mAh.g}^{-1}$  et un faible coût des matériaux. On constate récemment un nombre croissant de publications quant aux batteries Li-S évoluant très fortement depuis 2010 et ce jusqu'à présent [114].

Différentes du Li-ion, les électrodes positives sont composées de matériaux de conversion comme le soufre  $\text{S}_8$  permettant le stockage du lithium via une succession de réactions impliquant des intermédiaires polysoufrés menant au produit lithié  $\text{Li}_2\text{S}$  (Figure 10). Concernant l'électrode négative, le lithium métallique peut être utilisé mais on

observe également le développement d'électrodes composites avec des matériaux d'intercalation de type graphite préalablement lithiées. L'électrolyte est généralement constitué du sel bis (trifluorométhanesulfonyl) imide de lithium dans un mélange de 1,2-diméthoxyéthane (DME) et de 1,3-dioxolane (DOL) [114].

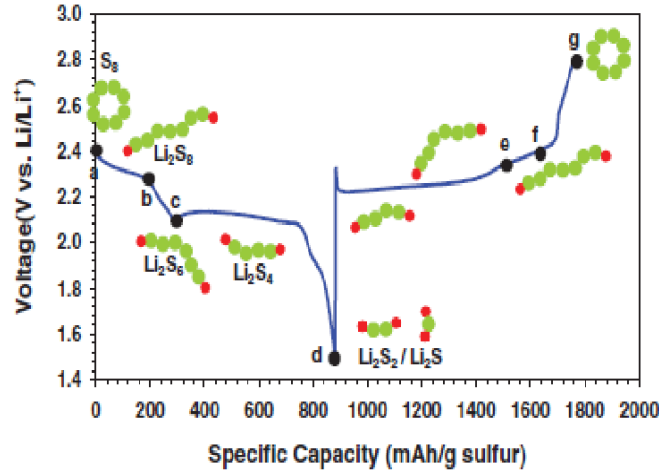


Figure 10 : Mécanisme de lithiation du matériau d'électrode positive  $S_8$  par l'intermédiaire de différents sulfures [72].

Malgré une densité d'énergie théorique égale à celle du Li-air (section 3.3), les désavantages majeurs de cette technologie sont les suivants:

- un faible voltage nominal d'environ 2,2 V vs  $Li^+/Li$ ,
- un changement de volume important (80 %) associé aux réactions de conversion,
- la nature isolante du soufre et des produits formés comme  $Li_2S$ ,
- le processus de navette redox résultant des polysulfures lithiés dissociés dans l'électrolyte menant à sa dégradation [115],
- la formation de dendrites si utilisation de lithium métallique [116],
- la génération de gaz comme  $CH_4$  et  $H_2$  menant à la diminution des performances électrochimiques [117].

Cette technologie n'est donc pas assez mature pour envisager son déploiement industriel avant les années 2030 et comporte les mêmes risques que ceux observés pour le Li-ion standard, c'est-à-dire des problèmes liés à l'utilisation d'un électrolyte liquide organique [118].

### 3.2. Sodium-ion

La deuxième technologie alternative repose sur l'échange réversible de cation sodium  $Na^+$  étudié depuis le début des années 1970 [119]. Laissé de côté suite au fort

développement des batteries Li-ion, on assiste à un regain d'intérêt depuis les années 2000 et encore plus ces dernières années avec le premier symposium sur les batteries Na-ion tenu en Espagne en 2013. L'intérêt majeur du sodium consiste en ses ressources infinies puisqu'on le trouve dans l'océan, mais il est aussi le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre [120]. Son prix est donc sept fois inférieur au prix du lithium ce qui en fait un sérieux compétiteur inépuisable.

Du point de vue fonctionnements des systèmes au sodium, ils sont en tout point similaires aux batteries Li-ion présentées précédemment. On retrouve ainsi pour les matériaux d'électrodes positive des matériaux d'intercalation lamellaires de type oxyde avec une diffusion en 2D mais aussi des matériaux polyanioniques permettant une diffusion 3D du sodium [121]. Concernant les matériaux d'électrode négative, on retrouve les deux catégories : insertion et conversion. La première catégorie est composée de carbone comme le « hard carbon » (et pas le graphite car les cations  $\text{Na}^+$  ne s'y insèrent presque pas) présentant une capacité d'environ  $300 \text{ mAh.g}^{-1}$  [120] mais également d'oxyde de titane. La deuxième catégorie est composée d'oxydes de métaux de transition comme  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ou encore  $\text{SnO}_2$  mais également de sulfures de métaux de transition tels que  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{MoS}_2$  ou  $\text{FeS}_2$ . L'électrolyte communément utilisé est un sel  $\text{NaPF}_6$  dans un mélange de carbonates linéaires et cycliques, avec des problématiques identiques à ceux rencontrés dans la technologie Li-ion et des développements sont en cours concernant les additifs.

Un désavantage majeur intrinsèque à l'utilisation du sodium est sa grande réactivité avec l'eau. De plus, utiliser une anode de sodium métallique n'est pas forcément aussi intéressant que le lithium métallique car le sodium présente un potentiel plus élevé et une capacité spécifique plus faible (même s'il est deux fois plus dense que le lithium avec une valeur de  $0,97 \text{ g.cm}^{-3}$ ), respectivement  $-2,71 \text{ V vs ESH}$  et  $1166 \text{ mAh.g}^{-1}$  contrairement au lithium avec  $-3,04 \text{ V vs ESH}$  et  $3861 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Le Li-ion permet donc une densité d'énergie plus importante d'où son utilisation privilégiée pour les applications de type mobilité.

### 3.3. Lithium-air

La troisième technologie alternative au Li-ion repose sur l'échange réversible de lithium via un système composé d'une électrode positive dans laquelle le matériau actif n'est pas stocké dans la batterie mais accessible dans l'environnement, une électrode de lithium métallique et un électrolyte qui peut être aqueux ou organique. La première batterie Li-air à électrolyte organique date de 1996 [122] et permet de développer une densité

d'énergie considérable de  $3505 \text{ Wh.kg}^{-1}$ , basée sur la réaction  $2\text{Li} + \text{O}_2 = \text{Li}_2\text{O}_2$  [123]. Une deuxième batterie Li-air est développée en 2004 avec un électrolyte aqueux permettant une densité d'énergie de  $1910 \text{ Wh.kg}^{-1}$  [124].

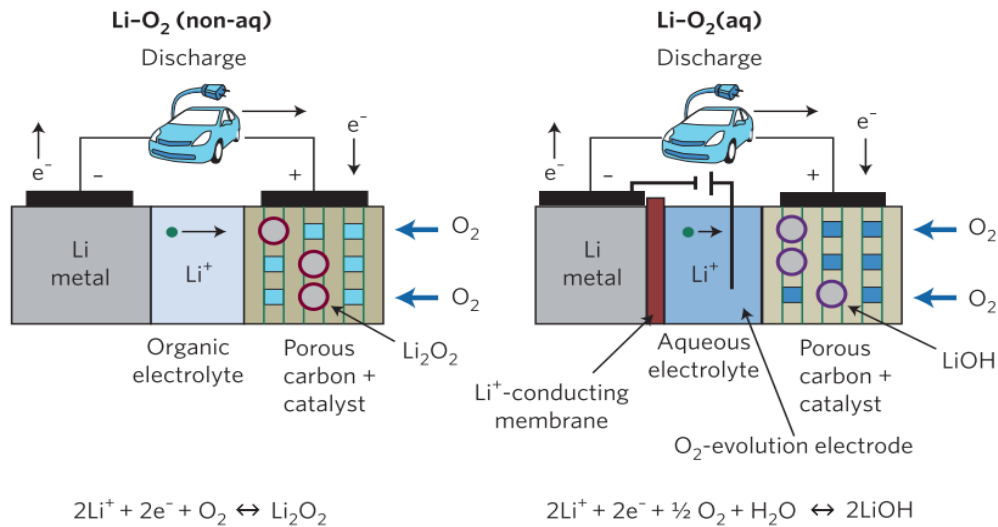


Figure 11 : Batterie Li-air avec à gauche un électrolyte organique et à droite un électrolyte aqueux [123].

Ces systèmes connaissent néanmoins des problèmes comme la diffusion d' $\text{O}_2$  au sein de la cathode. En effet, une méthode de filtration est nécessaire pour restreindre le passage à l'oxygène uniquement. De plus, on observe une obstruction des pores par  $\text{LiOH}$  dans le cas d'électrolyte aqueux et des dendrites sont aussi observées en électrolyte organique.

En somme, la technologie Li-air dispose de capacités intéressantes sur le papier mais n'est qu'au début de son développement. Les contraintes pratiques liées à la purification de l'oxygène ou à son stockage diminuent drastiquement les aspects sécurité et coût ainsi que la densité d'énergie finale développée d'autant plus que le voltage nominal est faible, environ  $3 \text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La question de fuite de l'électrolyte liquide n'est également pas solutionnée dans cette technologie.

### 3.4. Tout-solide

La quatrième technologie alternative repose sur le transfert des ions lithium à travers un électrolyte solide. Les premières batteries tout-solide sont découvertes par Bates et *al.* en 1993 et reposent sur le  $\text{LiPON}$  de composition  $\text{Li}_{2,8}\text{PO}_{3,8}\text{N}_{0,2}$  [125]. Celles-ci sont plus précisément sous la forme de microbatteries, c'est-à-dire approchant quelques micromètres d'épaisseur [126]. La Figure 12 présente un schéma d'une microbatterie, généralement obtenue par des techniques de dépôts physiques par phase vapeur (PVD) réalisées de manière successive. On retrouve les deux électrodes séparées par le  $\text{LiPON}$ ,

en contact avec un substrat céramique à base d'aluminium par l'intermédiaire de deux collecteurs de courant [127].

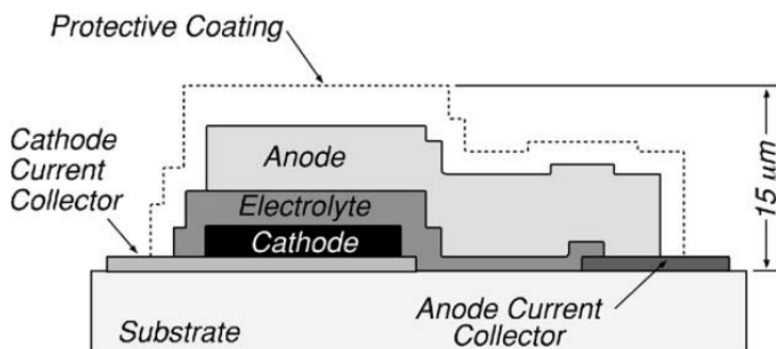


Figure 12 : Coupe transversale schématique d'une microbatterie [127].

Le facteur limitant de cette technologie était la faible conductivité ionique des électrolytes solides et ce jusqu'à la découverte du  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  en 2011, prouvant que des valeurs de conductivité ioniques similaires à celles observées dans les électrolytes liquides peuvent être atteintes à température ambiante ( $12 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) [128]. L'utilisation d'un solide apporte néanmoins un changement conséquent dans la conception de la batterie. En effet, dans le cas d'une batterie conventionnelle, l'électrolyte liquide permet une percolation ionique au sein des électrodes par simple phénomène de mouillabilité [129]. Autrement dit, l'accès des ions à la matière active de l'électrode est possible car celle-ci est imprégnée d'électrolyte. Dans le cas d'une batterie « tout-solide », l'électrolyte n'assure plus la mouillabilité de l'électrode. Il est donc nécessaire d'apporter ce réseau de percolation ionique par incorporation d'électrolyte solide directement au sein des électrodes. Il en résulte des électrodes dites composites, formulées à partir de matériau actif, d'électrolyte solide, et d'additif carboné pour la conduction électronique [130].

Les matériaux d'électrodes pour les batteries tout-solide au lithium sont identiques au Li-ion bien que l'utilisation du lithium métallique soit envisagée pour augmenter la densité d'énergie. La **Figure 13** ci-dessous présente la différence entre une batterie à électrolyte liquide, au centre, et deux batteries à électrolytes solides, avec respectivement une anode de lithium métallique, à gauche, et une anode composite, à droite.

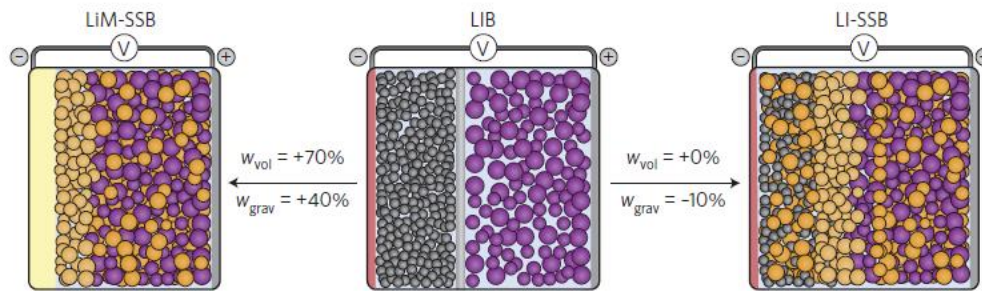


Figure 13 : Batteries tout-solide comparées à une batterie standard [131].

Contrairement aux technologies précédemment présentées, la problématique de sécurité liée à l'utilisation de produits inflammables est ici résolue, ce qui confère un sérieux avantage au tout-solide pour un éventuel développement en véhicules électriques. Cependant, des verrous techniques intrinsèques aux électrolytes solides subsistent tels que la formation de dendrites de lithium métallique côté anodique [132][133] ou encore de produits de décomposition aux interfaces côté cathodique [134]. Ces verrous seront abordés plus intensément dans la partie 4.2 lors de la description des électrolytes solides, accompagnés de la notion de stabilité électrochimique. Un autre verrou concernant les batteries tout-solide est l'effet chemo-mécanique, c'est-à-dire les pertes de contacts durant cyclage, associées aux variations volumiques et fissures entre ou dans les différents matériaux d'électrode. Ce phénomène nécessite une intervention extérieure, notamment le contrôle de la pression lors de la fabrication des batteries et pendant leur utilisation [135][136]. La pression est un paramètre incontournable pour le bon fonctionnement d'une batterie, spécialement lors d'un assemblage par voie sèche. Il est également imaginable d'assembler des batteries tout-solide par voie liquide, c'est-à-dire par enduction d'une encre composite sur un collecteur de courant. Ceci sera détaillé dans la partie 4.3 avec la présentation de deux voies de fabrication différentes. La Figure 14 ci-dessous résume une partie des problématiques de la technologie tout-solide.



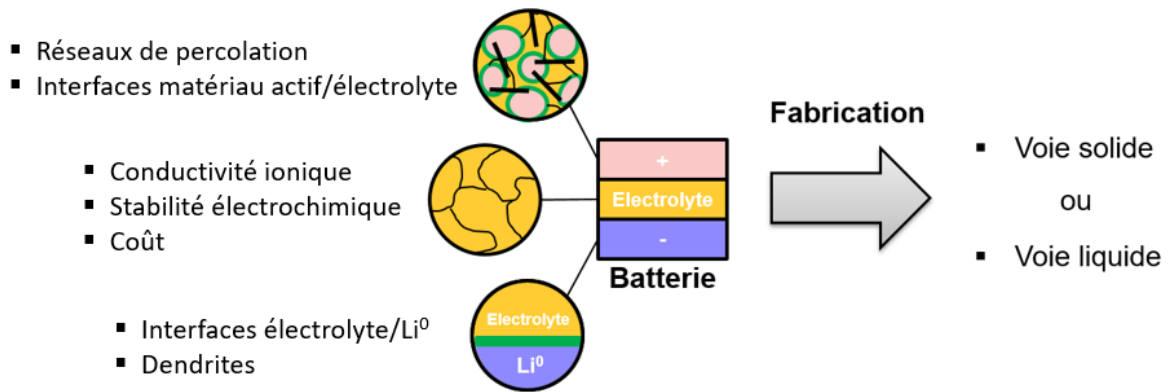


Figure 14 : Visualisation des enjeux liés au développement du tout-solide.

## 4. La technologie Tout-Solide

### 4.1. Introduction

La technologie Tout-Solide diffère donc de la technologie Li-ion conventionnelle par l'état solide de l'électrolyte. Bien que les matériaux d'électrodes peuvent être les mêmes, il est souhaitable d'ouvrir le champ des possibilités au lithium métal et à un matériau haut potentiel tel que LNMO pour augmenter la densité d'énergie. Par conséquent, le point clef de développement se trouve dans la connaissance et l'amélioration des électrolytes solides. Ci-dessous sont recensés les paramètres essentiels permettant de caractériser ceux-ci :

#### ○ Conductivités ionique et électronique

La propriété majeure d'un électrolyte est sa capacité à conduire les ions pour assurer leur transfert entre les deux électrodes. La conductivité ionique  $\sigma_i$  permet donc une quantification du

déplacement de l'ion au sein du milieu. L'objectif idéal est une conductivité ionique similaire aux électrolytes liquides dans le séparateur ( $> 10 \text{ mS.cm}^{-1}$  à température ambiante) afin de ne pas être limité cinétiquement lors de charge/décharge rapide. La seconde propriété de conduction concerne la facilité de déplacement des électrons. En effet, dans un système tout-solide, l'électrolyte sert aussi de séparateur physique entre les deux électrodes. Une conductivité électronique  $\sigma_e$  la plus faible possible est donc requise afin d'éviter un phénomène d'autodécharge, autrement dit que les électrons passent également par l'électrolyte solide.

○ **Stabilités thermique et électrochimique**

Si l'aspect de conducteur ionique est la qualité principale, l'utilisation pratique en batterie ne doit pas être négligée. Ainsi, il est nécessaire d'avoir un électrolyte stable sur une gamme de température adaptée à l'utilisation, mais aussi sur une fenêtre électrochimique la plus large possible. En effet, celle-ci va définir les matériaux d'électrodes à associer. En d'autres termes, le potentiel d'oxydation de l'électrode positive en charge doit être idéalement inférieur au potentiel d'oxydation de l'électrolyte. De la même façon, le potentiel de réduction de l'électrode négative en charge doit être idéalement supérieur au potentiel de réduction de l'électrolyte.

○ **Procédé et coût**

Le dernier point essentiel est la facilité à produire l'électrolyte solide. Une première sélection concerne la synthèse du matériau, idéalement à faibles coûts environnemental, énergétique et évidemment budgétaire. Si l'on prend suffisamment de recul, il est aussi possible d'entrevoir l'aspect d'incorporation en batterie et la méthode de production. Le changement d'état de l'électrolyte implique de repenser la production actuelle de batterie, ou alors de l'adapter en conséquence.

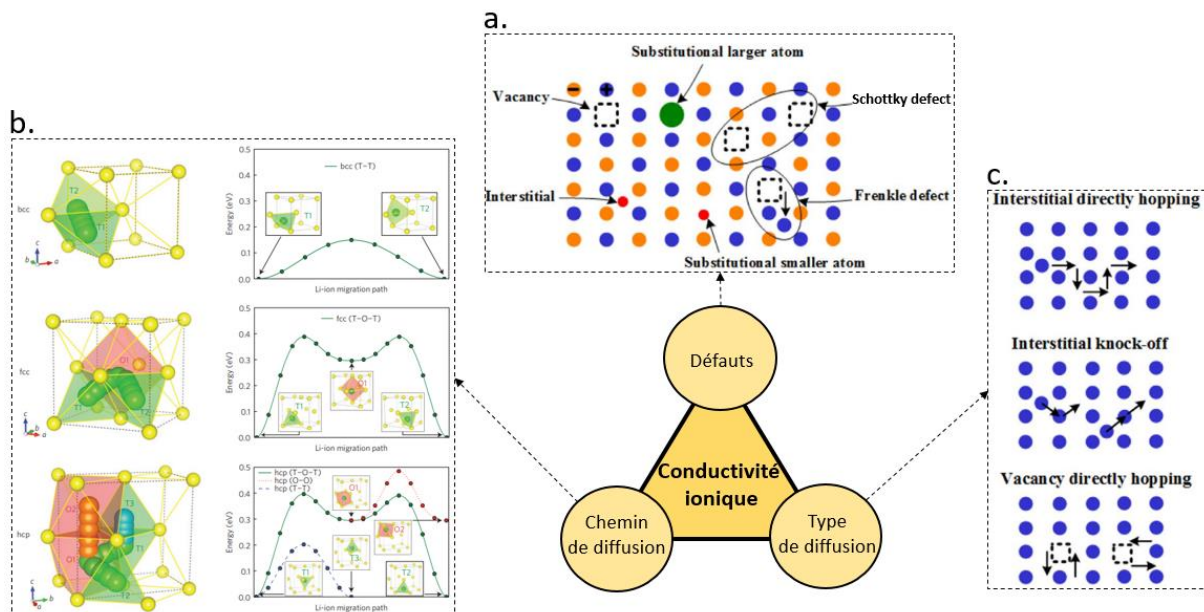
Dans cette dernière partie, nous aborderons les différentes familles d'électrolytes solides en s'attachant à détailler au mieux chacun des paramètres évoqués ci-dessus. Puis, la question du procédé de fabrication sera développée par la présentation de deux méthodes, une première reposant sur une voie solide et une seconde reposant sur une voie liquide similaire à la technique d'enduction préalablement discutée partie 2.4. Enfin, nous étudierons les densités d'énergie atteignables dans les systèmes tout-solide actuellement à l'étude dans le milieu académique, puis la problématique du recyclage sera brièvement abordée.

## **4.2. Electrolytes solides**

Cette partie dresse une sélection non-exhaustive de conducteurs ioniques prometteurs parmi la multitude de composés développés ces dernières années. Nous nous restreindrons néanmoins aux matériaux de type inorganique et n'aborderons pas le type organique, c'est-à-dire les matériaux composés totalement [137] ou partiellement (hybrides) [138] de polymères. Au sein des matériaux conducteurs inorganiques, nous pouvons faire la distinction entre deux familles : "oxyde" et "sulfure". En règle générale, les matériaux de la première famille possèdent une conductivité ionique faible, ont besoin de hautes

températures pour la mise en forme mais sont utilisables à l'air. Les matériaux de la seconde ont une conductivité ionique plus élevée, sont ductiles mais présentent une grande réactivité avec l'humidité de l'air.

La **Figure 15** illustre les points clés affectant la conductivité ionique dans un matériau inorganique. On retrouve **Figure 15a** les défauts ponctuels du matériau, tels que la présence de lacune, d'atome en site interstitiel, de substitution ou encore les défauts de Frenkel (lacune accompagnée d'un ion interstitiel) et de Schottky (lacune d'un cation accompagnée d'une lacune d'un anion). La **Figure 15b** présente les chemins de diffusion avec des barrières d'énergies différentes selon les structures. Autrement dit, un polymorphe d'un matériau pourra être plus favorable aux déplacements des ions, de par la facilité de ceux-ci à effectuer des sauts entre différents sites. La **Figure 15c** montre les mécanismes de diffusion existant, au nombre de trois, avec le saut d'un ion d'un site interstitiel à un autre, d'un site interstitiel avec éjection et le saut de lacune.



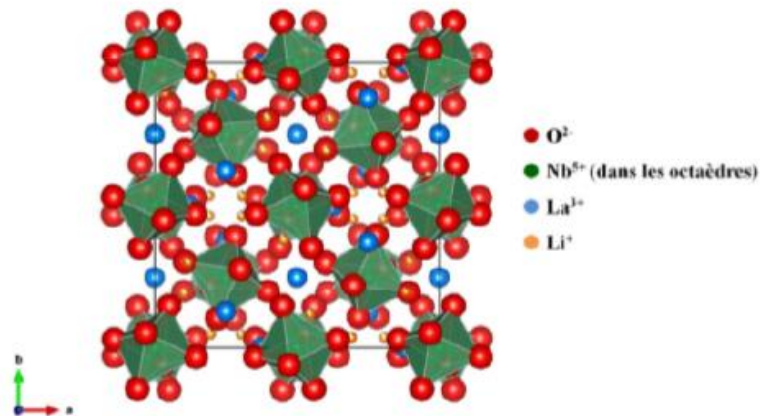
**Figure 15** : Adaptation de [139] représentant schématiquement a. les défauts ponctuels, b. les chemins de diffusion et c. les mécanismes de diffusion au sein des conducteurs ioniques inorganiques.

#### 4.2.1. Oxydes et phosphates

##### a. Grenats

La famille des céramiques de structure grenat découverte au début du 20<sup>ème</sup> siècle [140] a été étudiée plus récemment en 2003 par Weppner et *al.* qui ont démontré des

conductivités ioniques élevées de l'ordre de  $10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante [141]. Cette famille de composition  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  (M = Nb ou Ta) s'organise en un squelette  $[\text{La}_3\text{La}_2\text{M}_{12}]^{5-}$  constitué de cubes de  $\text{LaO}_8$  et d'octaèdres de  $\text{MO}_6$  selon la **Figure 16**. Celle-ci présente l'arrangement des atomes dans la structure grenat cubique (groupe d'espace  $Ia\bar{3}d$ ). Il convient de préciser que deux structures sont possibles : cubique et quadratique, avec des conductivités ioniques respectives de  $5.10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> [142] et  $6.10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup> [143]. Depuis 2007, on observe un fort intérêt pour la structure cubique, et particulièrement la phase de formule  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) en substituant le cation M par du zirconium. Cette conductivité ionique élevée a encouragé les recherches sur le dopage de la structure, notamment par de l'aluminium [144], du gallium [145] ou encore le brevet suivant mentionnant le tantale et le niobium permettant une conductivité de 1 mS.cm<sup>-1</sup> [146].



**Figure 16** : La structure grenat (Ia-3d) [111].

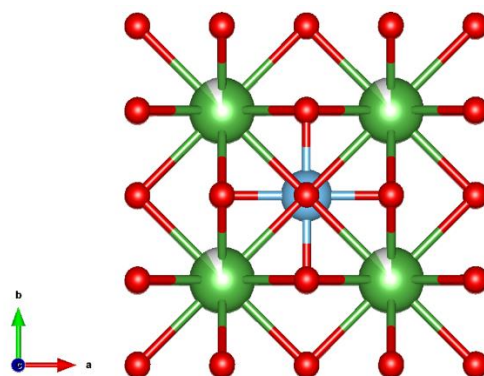
Concernant la synthèse de LLZO, celle-ci peut s'effectuer par voie solide dans laquelle un mélange de précurseurs par broyage planétaire est réalisé suivi d'une étape de calcination [142]. Des voies liquides par synthèse sol-gel [147] et par co-précipitation puis calcination d'un mélange de  $\text{La-Zr-(OH)}_x$  en présence de lithium [148] sont également possibles. Néanmoins, chaque procédé cité précédemment nécessite l'emploi de hautes températures, variables entre 800 °C et 1200 °C, ce qui pourrait décourager l'utilisation du LLZO à l'échelle industrielle car trop énergivore. La publication de Schnell et *al.* le démontre d'ailleurs par une étude sur le coût des matériaux, où le LLZO semble difficilement compétitif de par les températures requises [149].

Concernant la stabilité des grenats et notamment LLZO, il est désormais admis qu'il subit un échange protonique  $\text{Li}^+/\text{H}^+$  en surface ( $< 400$  nm) en présence de l'humidité de l'air [150]. L'avantage des oxydes stables à l'air est donc infirmé, bien que cette réaction

surfacique ne soit pas comparable à l'instabilité des sulfures à l'air. Concernant la stabilité électrochimique, une fenêtre de 0 V à 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  a été rapportée par DFT en 2016 [151]. Une étude plus récente a montré l'observation, par microscopie électronique à balayage (MEB), de la formation de dendrites de lithium en cellule symétrique  $\text{Li}/\text{LLZO}/\text{Li}$  [152], plutôt attribuable à l'électrode de lithium métallique qu'à la stabilité de l'électrolyte solide.

### b. Pérovskites

La famille de structure pérovskite  $\text{AMO}_3$  est commune puisque la nature des éléments A et M est très variée, ce qui lui confère des applications dans divers domaines tels que la catalyse, les piles à combustible ou encore les capteurs électrochimiques [153]. La première utilisation d'une pérovskite pour des applications de conducteur ionique remonte à 1984 [154] suivie par deux études d'Inaguma et *al.* avec des composés de formule  $\text{Li}_x\text{L}_{2/3-x}\text{TiO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ ) [155][156]. Deux matériaux sont sujets à de nombreuses études : le  $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{(2/3)-x}\square_{(1/3)-2x}\text{TiO}_3$  (LLTO) [157] (**Figure 17**) ainsi que le  $\text{Li}_{0,38}\text{Sr}_{0,44}\text{Ta}_{0,75-x}\text{Hf}_{0,25+x}\text{O}_3$  (LSTHF) plus récemment [158]. Ces matériaux présentent des conductivités respectives de  $1.10^{-3}$  [159] et  $5.10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  [158]. Le mécanisme de conduction de LLTO repose sur la grande concentration de sites vacants, permettant la mobilité des ions lithium au travers de tunnels formés par quatre ions  $\text{O}^{2-}$  [160].

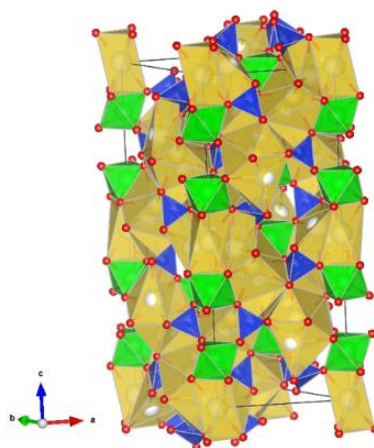


**Figure 17** : Structure cristalline de LLTO (P4mmm) avec La (vert foncé), Li (vert clair), Ti (bleu) et O (rouge).

Néanmoins, l'utilisation de ces matériaux comme électrolytes solides n'est pas favorable car ils ne sont pas stables en contact du lithium métal, menant à la réduction de  $\text{Ti}^{4+}$  en  $\text{Ti}^{3+}$  et augmentant ainsi la conductivité électronique [161].

### c. NASICONS

La famille des NASICONS signifiant Na-Super-Ionic-CONductors a été découverte en 1968 dans les composés  $\text{NaA}_2(\text{PO}_4)_3$  avec  $A = \text{Ge}, \text{Ti}$  et  $\text{Zr}$  [162]. Huit ans plus tard, des propriétés de conduction ionique ont été démontrées par Hong et Goodenough [163], dans le composé  $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) (**Figure 18**). La synthèse de celui-ci, de formule exacte  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ , nécessite aussi de hautes températures tout comme les grenats. Néanmoins, une conductivité ionique intéressante d'environ  $10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $25^\circ\text{C}$  et  $0,2 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $300^\circ\text{C}$  a été reportée. Hormis l'aspect de synthèse très énergivore, la stabilité électrochimique de ce conducteur ionique est intéressante. Elle a récemment été testée dans un système  $\text{Na}/\text{NZSP}/\text{Ag}$  en voltammétrie cyclique à une vitesse de  $0,05 \text{ mV.s}^{-1}$  [164]. La méthode d'analyse est perfectible mais ces résultats préliminaires ont montré une stabilité jusqu'à  $5 \text{ V}$  vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , sans aucun pic additionnel signe d'une réaction de décomposition.



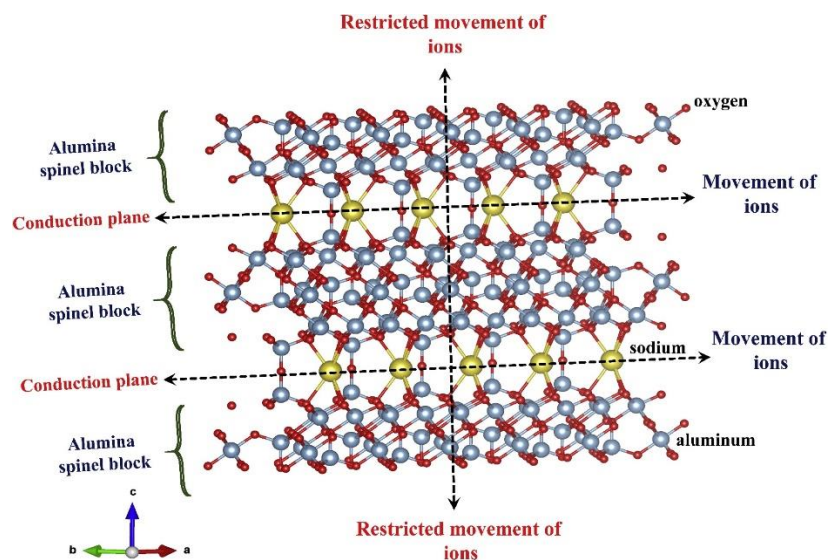
**Figure 18** : Structure cristalline de NZSP (R-3c) avec P (rose), O (rouge), Na (jaune), Si (bleu) et Zr (vert).

D'autre part, un autre électrolyte solide de cette famille, de composition dérivée de  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$  dopée avec Al et Ti de formule  $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$  (LATP), possède une conductivité de  $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$  [165]. Néanmoins, ces conducteurs ioniques ne sont pas stables face au lithium métallique avec la réduction une nouvelle fois du  $\text{Ti}^{4+}$  ne permettant pas de descendre sous un potentiel inférieur à environ  $2,4 \text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

### d. Alumine $\beta$

L'alumine  $\beta$  de structure lamellaire (**Figure 19**) découverte à la fin des années 60 est synthétisée par un mélange de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  en proportion stœchiométrique. Ce

conducteur ionique a donné naissance au développement des batteries ZEBRA (Zero Emissions Batteries Research Activities) [166] et Na-S (NAS) [167]. Ces batteries possèdent des densités d'énergie comprises entre 140 et 240 Wh/kg et reposent sur l'utilisation de matériaux abondants et donc peu chers, tels que le sodium, le fer ou encore le soufre. L'inconvénient principal de ces systèmes est une température d'utilisation élevée comprise entre 270 et 350 °C, pour permettre une conductivité ionique suffisante de la phase (0,25 S.cm<sup>-1</sup> à 300 °C) et permettre l'utilisation de sel fondu comme NaAlCl<sub>4</sub> dans les cathodes de batteries ZEBRA ou comme du soufre pour les batteries NAS. Cette contrainte oblige donc d'avoir recours à un système de chauffage embarqué, réduisant fortement la densité d'énergie globale de la batterie. Des tests de batteries ZEBRA ont toutefois été effectués sur des véhicules utilitaires de La Poste, notamment sur quelques centaines de Citroën Berlingo mais la commercialisation de cette technologie n'a jamais abouti [168].



**Figure 19** : Structure de la phase alumine  $\beta$  (groupe d'espace  $P6_3/mmc$ ) de composition  $\text{NaAl}_3\text{O}_{17}$ . Les atomes sont représentés avec Na en jaune, Al en bleu et O en rouge.

### e. LISICONS

La famille des LISICONS pour Li-Super-Ionic-CONductors permet la conduction d'ion lithium dans un réseau 2D de tétraèdres  $\text{PO}_4$  non connectés. Elle présente la structure du  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$  (**Figure 20**) et autorise facilement la substitution du phosphore par des éléments pentavalents, tétravalents ou trivalents, donnant lieu à une famille de composés de la solution solide de formule  $\text{Li}_{4-x}\text{XO}_{1-x}\text{-Li}_x\text{YO}_4$  avec  $\text{X} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}$  et  $\text{Y} = \text{P}, \text{As}, \text{V}, \text{Cr}$ . Le premier représentant découvert est le  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  par Hong en 1978, avec une

conductivité ionique de  $0,13 \text{ S.cm}^{-1}$  mais à  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  [169], ce qui le rend difficilement utilisable pour une application de type véhicule électrique.

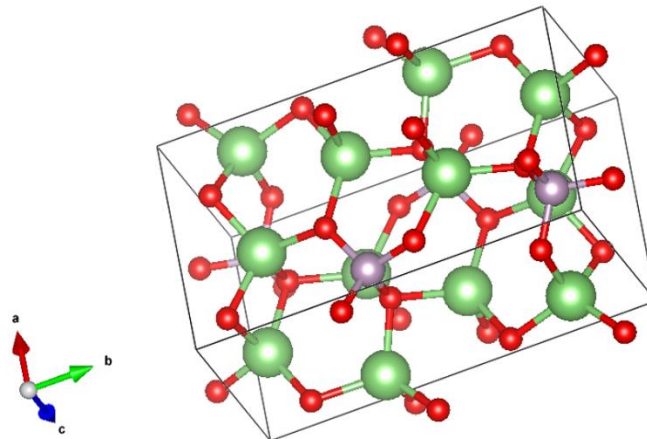


Figure 20 : Structure cristalline de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  ( $\text{Pmnb}$ ) avec Li (vert), O (rouge) et P (gris).

## f. LIPON

La famille des LIPON discutée dans la section 3.4 a permis le développement des premières microbatteries. L'électrolyte de formule générale  $\text{Li}_{3-x}\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$  avec  $x \sim 0,2$  est utilisé en couche mince avec une épaisseur de quelques micromètres. L'inconvénient de ce matériau est une faible conductivité ionique, de l'ordre de  $10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à température ambiante [170], restreignant donc son utilisation en épaisseur très fine d'où l'intérêt en microbatterie, et impliquant également un protocole de dépôt particulier.

### 4.2.2. Thio et thiophosphates

#### a. Thio-LISICONS

La famille des Thio-LISICONS est dérivée de la famille des LISICONS auxquelles l'atome de O est substitué par l'atome de S, plus polarisable car plus gros, afin d'augmenter la conductivité ionique. De structure identique à  $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$ , la famille des Thio-LISICONS a connu un fort développement avec l'équipe de Kanno début des années 2000, et la correspondance avec les oxydes est représentée ci-dessous Figure 21. On constate que les conductivités ioniques obtenues sont faibles, c'est pourquoi les thio-LISICONS ne sont que très peu étudiés actuellement.



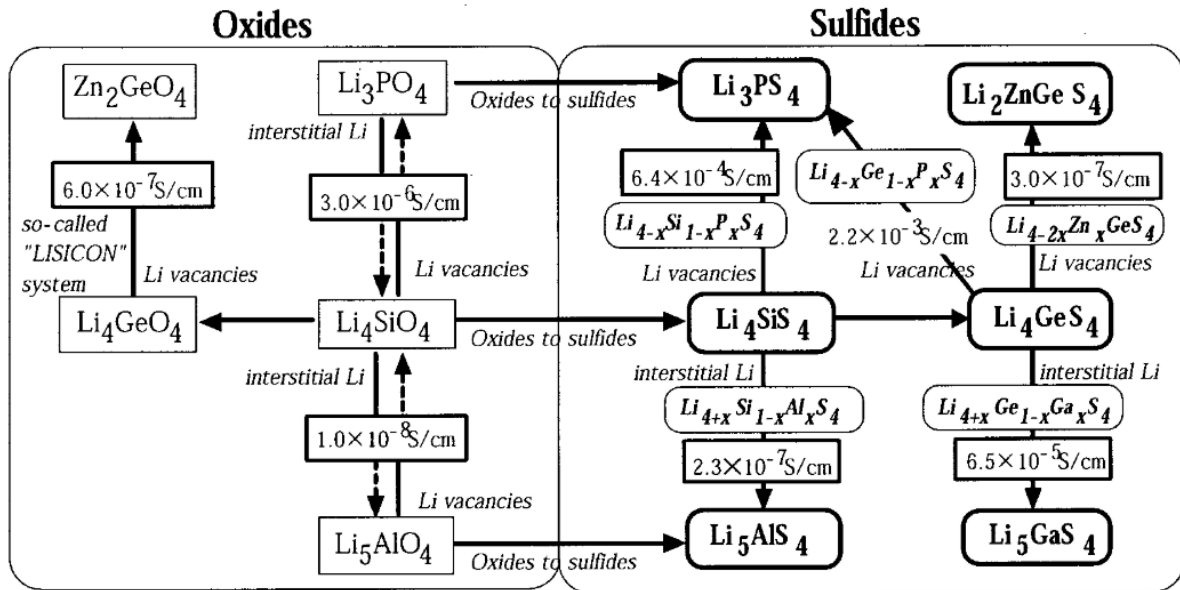


Figure 21 : Correspondance entre les LISICONS et Thio-LISICONS [171].

### b. LGPS

C'est la phase  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  (LGPS) (Figure 22) qui a déclenché un réel engouement avec une conductivité ionique totale de  $1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à température ambiante [128] et une stabilité électrochimique démontrée jusqu'à 5 V par voltammétrie cyclique à  $0,05 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$  sur un système Li/LGPS/Pt [172], stabilité infirmée depuis par DFT avec une fenêtre réduite de 2 V - 2,3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  [173] puis par l'expérience avec un système Li/LGPS/LGPS-C mettant en évidence une stabilité comprise entre 1,7 et 2,1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La phase  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  a elle aussi montré une conductivité ionique intéressante, de  $7 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à température ambiante [174]. Afin de réduire les coûts essentiellement imputés à l'utilisation de germanium, certaines équipes se sont penchées sur la substitution de ce dernier pour donner lieu par exemple à la stoechiométrie  $\text{Li}_{10}(\text{Ge}_{1-x}\text{M}_x)\text{P}_2\text{S}_{12}$  avec  $\text{M} = \text{Si}, \text{Sn}$  présentant une conductivité maximale de  $8,6 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  à température ambiante pour  $x = 0,05$ , correspondant toujours à une quantité de germanium importante. Si la stabilité électrochimique de cette phase n'a pas été testée, Ong et *al.* ont prédit un comportement similaire à la phase mère LGPS [175].

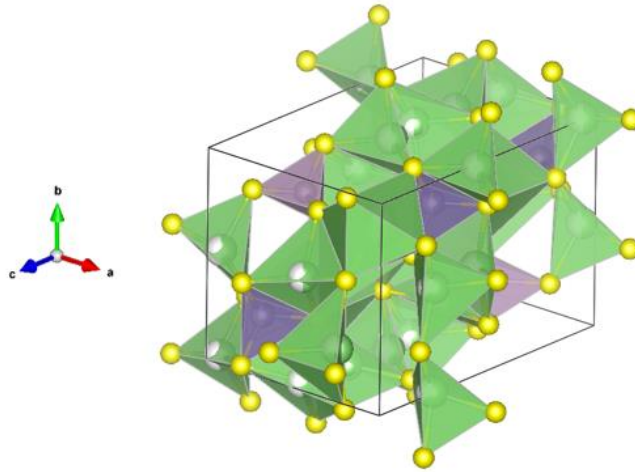


Figure 22 : Structure cristalline de type LGPS ( $P42/nmc$ ) avec Li (Vert), Ge (violet), P (gris) et S (jaune).

### c. Binaire $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$

La troisième grande famille d'électrolyte à base de soufre est celle du binaire  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ . Comprenant des phases vitreuses, vitro-céramiques ou cristallisées, elle regroupe différents matériaux selon leurs compositions. Les principales structures cristallines sont reportées dans la Figure 23 ci-dessous.

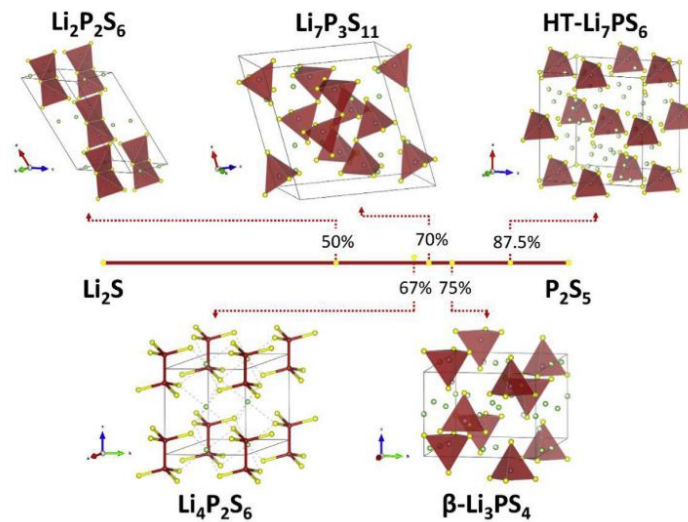


Figure 23 : Structures cristallines formées suivant la composition du binaire  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  [176].

#### i. $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$

Avec une composition molaire égale entre  $\text{Li}_2\text{S}$  et  $\text{P}_2\text{S}_5$ , cette structure cristalline monoclinique (groupe d'espace  $C2/m$ ) est composée d'unités  $\text{P}_2\text{S}_6^{2-}$  [177]. Néanmoins, ce matériau n'a pas été extensivement étudié pour une application d'électrolyte solide de

par sa faible conductivité ionique de l'ordre de  $7,8 \times 10^{-11}$  S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante [176].

#### ii. $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$

De composition molaire atteignant 67 % de  $\text{Li}_2\text{S}$ , le  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  présente une partie cristalline et une partie vitreuse, composées respectivement de  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  [178] et de  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  [179]. Ce matériau ne présente que très peu d'intérêt car les conductivités maximales rapportées sont aux alentours de  $10^{-7}$  -  $10^{-6}$  S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante [176].

#### iii. $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$

Composé de 70 % de  $\text{Li}_2\text{S}$ , le  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  cristallisé dans le groupe d'espace P-1 est très conducteur avec une conductivité ionique de  $1,7 \times 10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante [180]. Celle-ci est attribuée à un mécanisme de conduction 3D par saut entre les tétraèdres de  $\text{LiS}_4$  et les sites vacants  $\square\text{S}_4$  [181]. Néanmoins, la synthèse du  $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$  est complexe de par sa faible stabilité thermique et le produit est généralement obtenu sous forme vitro-céramique après traitement thermique du verre entre 200 °C et 300 °C [182].

#### iv. $\text{Li}_3\text{PS}_4$

De composition molaire 75 %  $\text{Li}_2\text{S}$  et 25 %  $\text{P}_2\text{S}_5$ , le  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  existe sous 4 polymorphes différents, comme présentés **Tableau 3** :

Matériau	$\alpha$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$	$\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$	$\gamma$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$	$\delta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$
Groupe d'espace	<i>Pbcn</i> [183]	<i>Pnma</i> [184]	<i>Pnm2<sub>1</sub></i> [184]	<i>P42<sub>1</sub>c</i> [185]
Synthèse (T° C)	485 °C	300 °C	Amb.	300 °C
Conductivité ionique (S.cm <sup>-1</sup> )	-	$2 \cdot 10^{-4}$ [186]	$3 \cdot 10^{-7}$ [184]	-

**Tableau 3** : Différents polymorphes de  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ .

La forme  $\beta$ - $\text{Li}_3\text{PS}_4$  est la plus étudiée car elle présente la conductivité ionique la plus intéressante. Le mécanisme de conduction n'est cependant pas connu et trois modes sont suspectés : une conduction des ions lithium à l'interface de la phase amorphe et des nanocristallites, une conduction à travers les nanocristallites ou une conduction à travers la phase amorphe [176].

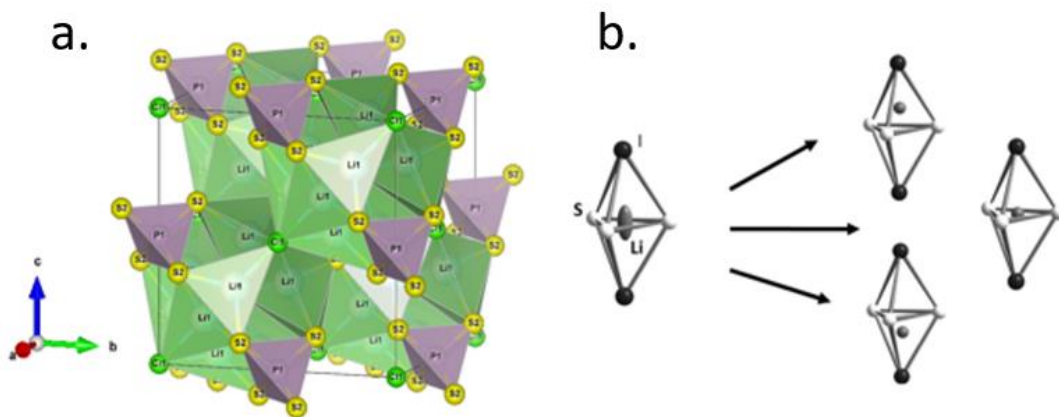
#### v. $\text{Li}_7\text{PS}_6$

Le dernier composé du binaire contient 87,5 % de  $\text{Li}_2\text{S}$  et 12,5% de  $\text{P}_2\text{S}_5$ . Deux formes sont rapportées [159][160] : un polymorphe orthorhombique (*Pna2<sub>1</sub>*) dit basse température (BT) et un polymorphe cubique (*F $\bar{4}$ 3m*) dit haute température (HT). La

température de transition entre les deux polymorphes est 210 °C. Les conductivités respectives de BT et HT sont de  $1,6 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  à 40 °C et  $3 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  à 300 °C. Peu d'études sont disponibles sur le composé  $\text{Li}_7\text{PS}_6$ , possiblement parce qu'il est difficile à synthétiser avec une grande pureté [189] et parce que la conductivité ionique est faible. A noter que cette composition du binaire  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  rentre également dans la classification de la famille argyrodite, abordée dans la partie suivante.

#### d. Argyrodites

La famille argyrodite de formule  $A_{12-n-x}^{m+}B^{n+}Ch_{6-x}^{2-}X_x^-$  avec  $A = \text{Cu, Ag, Li, B} = \text{Ge, Si, Al, P, Ch} = \text{O, S, Se, Te, X} = \text{Cl, Br, I}$ , a été découverte en Allemagne à la fin du 19<sup>ème</sup> siècle [190]. Le terme argyrodite provient du grec et signifie "qui contient de l'argent". En 2008, Deiseroth a démontré que les argyrodites de formule  $\text{Li}_{7-x}\text{PCh}_{6-x}\text{X}_x$  permettaient la conduction du lithium, notamment les phases  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  et  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$  [191]. S'en est suivi un intérêt prononcé quant à l'utilisation de ce matériau en électrolyte solide de par sa facilité de synthèse et sa conductivité ionique élevée ( $1 \text{ mS.cm}^{-1}$ ) [192]. Cette conductivité due à une diffusion 3D des lithium [187][193] est améliorée lorsque le désordre structural est augmenté, par exemple lorsque l'on substitue les ions  $\text{S}^{2-}$  par des halogènes (Cl, Br ou I). La **Figure 24a** présente la structure cubique face centrée d'une argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ ) et la **Figure 24b** présente le mécanisme de conduction dans lequel le lithium effectue des sauts d'un polyèdre  $\text{S}_3\text{X}_2$  à l'autre [187].

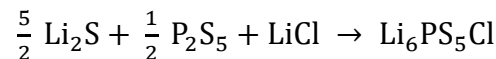


**Figure 24** : a. Structure cristallographique de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ( $F\bar{4}3m$ ) et b. le mécanisme de conduction dans le polyèdre  $\text{S}_3\text{X}_2$ .

Des trois halogènes possibles, il apparait que la phase  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  possède la meilleure conductivité de par le plus faible rayon ionique de Cl [194]. Ceci est confirmé par Boulineau et *al.* qui rapportent une conductivité supérieure pour la phase chlorée soit

1,33 mS.cm<sup>-1</sup> [195]. On constate aussi par DFT que les trois sites (site A 48h, site B 48h, site C 16e) possiblement occupés par le lithium dans le polyèdre S<sub>3</sub>X<sub>2</sub> ont une énergie d'activation plus faible dans le cas de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl [196].

De récentes études poursuivent les recherches avec l'ambition d'améliorer la conductivité ionique, en suivant le principe d'augmenter la substitution des S<sup>2-</sup> par des Cl. Ainsi, une conductivité ionique de 6,4 mS.cm<sup>-1</sup> a été rapportée pour Li<sub>5,7</sub>PS<sub>4,7</sub>Cl<sub>1,3</sub> [197] et une prévision par calcul de 1,82 mS.cm<sup>-1</sup> pour Li<sub>5</sub>PS<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>. Les entreprises ne sont pas en reste et l'on peut citer le géant pétrolier japonais Idemitsu Kosan qui a développé des brevets notamment sur la phase Li<sub>5,1</sub>PS<sub>4,1</sub>Cl<sub>1,9</sub> [198] mais aussi sur le contrôle de taille de particules avec un exemple de Li<sub>5,4</sub>PS<sub>4,4</sub>Cl<sub>1,6</sub> possédant un D<sub>50</sub> (médiane des tailles de particules) égale à 5 µm et une conductivité ionique de 9,6 mS.cm<sup>-1</sup> à température ambiante [199]. Une autre possibilité est le dopage, notamment avec de l'aluminium comme réalisé par Zang et *al.* en 2020. La phase Li<sub>5,4</sub>Al<sub>0,2</sub>PS<sub>5</sub>Br a été synthétisée avec une conductivité ionique résultante de 2,4 mS.cm<sup>-1</sup> soit trois fois plus que la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br [200]. Egalement en 2020, un brevet porte sur le dopage de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl par le Se, soit la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>4,5</sub>Se<sub>0,5</sub>Cl, avec une conductivité de 5 mS.cm<sup>-1</sup> [201]. Il faut néanmoins être prudent sur les résultats de conductivité précédents, car ceux-ci sont sujets à des variations suivant la méthode expérimentale utilisée et ses conditions, avec une influence sur la compacité lors de la mesure (grandeur d'ailleurs non systématiquement précisée) et donc sur la conductivité résultante. Concernant la synthèse, la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl est obtenue par mécano-synthèse de trois précurseurs Li<sub>2</sub>S, P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> et LiCl, sous argon à l'aide d'un mélangeur planétaire. La réaction est la suivante :



Habituellement, un traitement thermique est réalisé pour (re)cristalliser la phase. Plusieurs températures et temps sont rapportés mais on peut citer classiquement 5 heures à 550 °C [202]. Cependant, Gautam et *al.* ont très récemment montré qu'une trempe ou un refroidissement rapide après seulement une minute de traitement thermique augmentait le désordre au sein de la phase [203]. La **Figure 25** présente l'évolution des propriétés de conduction de la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br suivant la vitesse de refroidissement après recuit, c'est-à-dire l'étude d'échantillons trempés dans l'azote liquide (quenching), refroidis naturellement après extinction du four (standard cooling), et refroidis selon une rampe de 4 K.h<sup>-1</sup> pendant 5 jours (slow cooling). La **Figure 25a** montre particulièrement la diminution de l'impédance pour un échantillon trempé comparé au refroidissement standard. La **Figure 25b** démontre qu'une seule minute de trempe suffit pour améliorer la conductivité et la **Figure 25c** présente le pourcentage de Br/S<sup>2-</sup> soit le

désordre de la structure. Pour les échantillons trempés, on observe plus de désordre, confirmant que celui-ci est intimement responsable de la conductivité ionique.

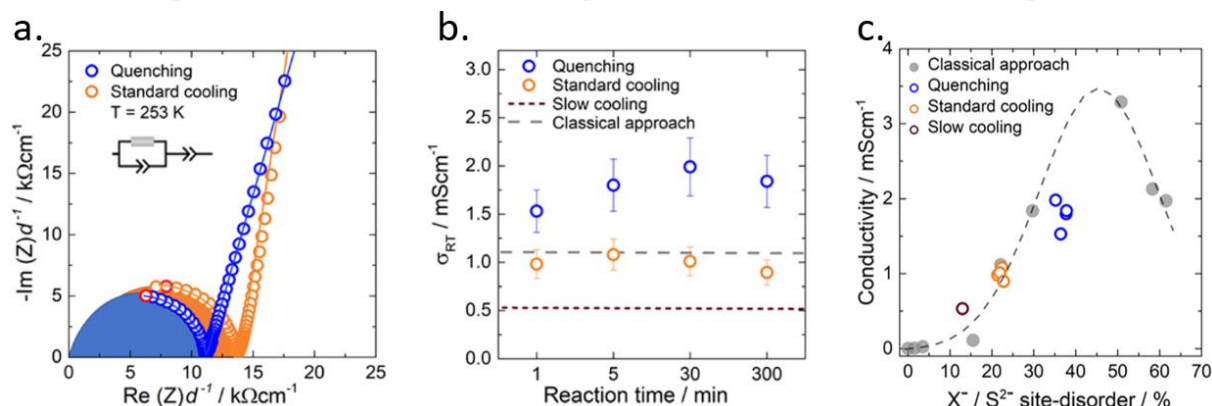


Figure 25 : Effet de la vitesse du refroidissement après traitement thermique à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$  sur la phase  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  [203].

### 4.2.3. Conclusion

D'après cette partie, nous avons vu que l'intérêt majeur des conducteurs ioniques de type oxyde, qui était la possibilité d'être utilisé à l'air, n'est pas confirmé. De plus, les températures de frittage avoisinant les  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  sont un désavantage énergétique pour une application industrielle. Au contraire, les conducteurs ioniques à base de soufre possèdent une conductivité ionique rivalisant avec les électrolytes liquides à température ambiante et sont très ductiles donc plutôt intéressants pour une mise en forme en batterie. Les bémols de ces matériaux sont une fenêtre de stabilité électrochimique restreinte notamment côté anodique avec la formation de dendrites intrinsèque à l'utilisation du lithium métallique ainsi que leur sensibilité à l'humidité.

## 4.3. Procédés de fabrication

Nous nous intéresserons dans cette partie à la fabrication de batteries tout-solide. On peut répertorier deux procédés : la voie solide et la voie liquide. Si la première correspond à la méthode classique de la technologie tout-solide et offre par ailleurs une nouvelle configuration de cellules en série, la deuxième plus récente, vise une utilisation à l'échelle industrielle, en utilisant les infrastructures existantes, avec une difficulté qui réside dans la manipulation de l'électrolyte en solution. Enfin, nous aborderons la possibilité d'empilement des cellules tout-solide, procédé impossible à réaliser avec un électrolyte liquide.

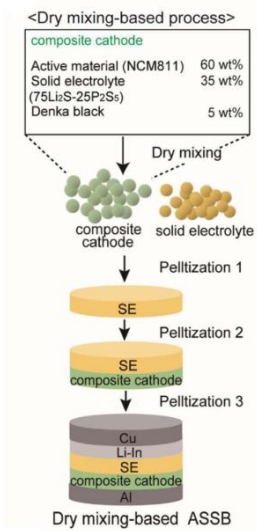
### 4.3.1. Voie sèche

#### a. Principe

L'assemblage de batterie tout-solide par voie sèche consiste en la superposition de l'électrode positive, de l'électrolyte solide et de l'électrode négative (partie 3.4) réalisée via l'application d'une pression uniaxiale.

Comme présenté **Figure 26**, la première étape de l'assemblage est la densification de l'électrolyte solide, qui joue par la même occasion le rôle de séparateur. Dans un second temps, la poudre de composite cathodique est ajoutée à la surface du séparateur, homogénéisée manuellement puis pressée une nouvelle fois. Enfin, l'anode de lithium métallique ou la composite anodique est ajoutée, avec utilisation de pression pour cette dernière. Le lithium n'est

généralement pas pressé car sa ductilité entraîne une déformation susceptible de provoquer un fluage jusqu'à l'électrode positive et donc un court-circuit. Des collecteurs de courant peuvent être utilisés au même titre que dans les batterie conventionnelles.



**Figure 26** : Procédé d'assemblage de batterie tout-solide par voie sèche [210].

#### b. Importance de la pression

L'absence de mouillabilité par l'électrolyte liquide constitue un problème évident de la batterie tout-solide. Ainsi, la percolation ionique au sein des électrodes est fortement dépendante des contacts entre les particules. La pression appliquée sur la batterie pour favoriser ces contacts est donc un paramètre essentiel qui intervient en deux étapes : la pression lors de l'assemblage et la pression lors de l'usage.

##### i. Pression à l'assemblage

Concernant les études sur la pression pendant l'assemblage de la cellule, on peut citer Doux et *al.* qui ont rapporté en 2020 des essais sur le système suivant :  $\text{LiNbO}_3 - \text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  (LNbO-NCA) /  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  / Li-In [136]. Dans un premier temps, la conductivité ionique a été vérifiée, avec l'observation d'une nette amélioration lors d'utilisation de pressions élevées. La conductivité maximum est de  $2,28 \text{ mS.cm}^{-1}$  à 370 MPa (**Figure 27a**), soit la pression maximale de l'étude. Ceci s'explique par la diminution de la porosité, et par conséquent l'augmentation de contact entre les particules

d'électrolyte. Ainsi, il faut toujours préciser la compacité de la pastille lorsque l'on décrit une conductivité ionique d'électrolyte solide.

Dans un deuxième temps, les performances électrochimiques des batteries tout-solide ont également été étudiées avec une rétention de capacité supérieure pour la pression la plus élevée, comme l'indique le Ragone **Figure 27b**.

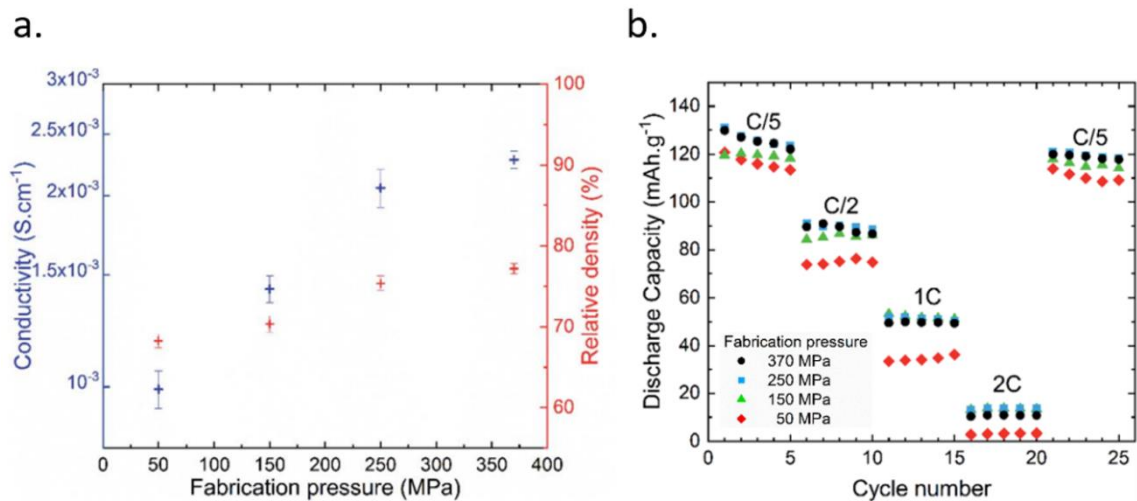


Figure 27 : Evolution de a. la conductivité ionique b. la capacité en fonction de la pression appliquée [136].

## ii. Pression pendant le cyclage

Contrôler la pression durant le fonctionnement de la batterie est un paramètre clef comme montré récemment par Koerver et *al.* qui ont étudié l'évolution de la pression en fonction du cyclage [204]. Des contraintes mécaniques apparaissent suite à l'expansion volumique des matériaux actifs employés, et ce en fonction du taux de lithiation. La microstructure au sein de l'électrode est par conséquent endommagée, avec la formation de fissures et donc de vide ne permettant plus les percolations ionique et électronique optimales [205] mais aussi au sein des particules de matières actives elles-même [206].

Une batterie tout-solide nécessite l'application d'une pression pour éviter les pertes de contact entre particules, et un choix éclairé des matériaux actifs doit être mis en œuvre afin de minimiser les variations volumiques. L'emploi d'enrobage peut être utilisé pour contenir ces variations mécaniques et sera discuté plus amplement dans le chapitre II.

### 4.3.2. Voie liquide

Les lignes de production actuelles de batteries Li-ion [207] n'étant pas adaptées pour fabriquer des batteries sous la forme de pastille hormis dans le cas particulier des piles



thermiques obtenues par compactage de poudres [208], de récentes études se sont intéressées à appliquer le procédé classique d'enduction aux électrolytes solides [209]. Si l'on a précédemment discuté plusieurs fois LLZO comme l'électrolyte solide de type "oxyde" comme l'un des concurrents majeurs de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ou encore du binaire  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ , on le retrouvera peu dans cette partie.

### a. Principe

L'assemblage de batterie par voie liquide consiste à reproduire le procédé présenté partie 2.4 qui repose sur l'enduction d'électrode composite sur un collecteur de courant. Cette étape d'enduction est réalisée à l'aide de solvant et implique la mise en solution de l'électrolyte solide ainsi que l'utilisation d'un liant pour assurer la tenue mécanique des particules et l'adhésion sur le collecteur de courant. Dans un second temps, une nouvelle enduction doit être effectuée, majoritairement à base d'électrolyte solide, pour remplir le rôle d'isolant électronique entre les électrodes. L'assemblage de l'ensemble est réalisé par un procédé de rouleau à rouleau, c'est-à-dire que les opérations d'enduction/calendrage sont menées en continu sur un substrat flexible, ici le collecteur de courant.

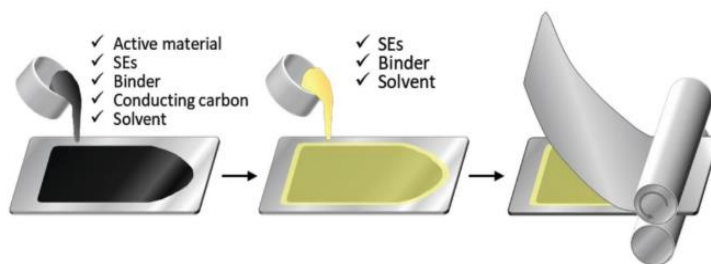


Figure 28 : Procédé d'enduction d'électrode, d'enduction du séparateur et calendrage [28].

### b. Importance du solvant

L'utilisation de solvant en combinaison avec un électrolyte solide entraîne de nouvelles problématiques dont la plus importante est la réactivité du composé en solution. En effet, l'électrolyte ne doit pas être altéré par cette étape, autrement dit, l'impact de la mise en solution ne doit pas dégrader les propriétés de conductivité (ionique et électronique) ainsi que la fenêtre de stabilité électrochimique résultante. En fonction de la polarité du solvant

utilisé, un liant inerte vis-à-vis de l'électrolyte lui est associé [210] comme le montrent les exemples regroupés dans le **Tableau 4**.

Année	Publication	Electrolyte	Solvant ( $T_{éb}$ )	Liant
2017	Lee et al. [210]	$\beta$ -Li <sub>3</sub> PS <sub>4</sub>	Xylène (139 °C)	NBR
2018	Nam et al. [28]	Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl	Xylène	NBR
2018	Riphaus et al. [211]	Li <sub>10</sub> SnP <sub>2</sub> S <sub>12</sub>	Toluène (110 °C)	HNBR
2019	Zhang et al. [212]	Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl	Ethanol (78 °C)	Ethyle cellulose
2019	Maeda et al. [213]	Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub>	Xylène	Copolymère
2019	Maeda et al. [214]	Li <sub>7</sub> P <sub>3</sub> S <sub>11</sub>	Xylène	Copolymère

**Tableau 4** : Paire solvant-liant dans la littérature.

Le liant adapté pour le xylène est le NBR pour Nitrile Butadiene Rubber. On constate que Riphaus et *al.* ont aussi utilisé du HNBR (Hydrogenated Nitrile Butadiene Rubber) pour un solvant très similaire, le toluène, bien que classé toxique, cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR). Dans le cas de Zhang et *al.*, l'argyrodite est mise en solution dans l'éthanol, avec un liant éthyle cellulose. Ces combinaisons sont donc intéressantes à connaître pour éviter la dégradation de l'électrolyte suivant sa nature, afin d'adapter le bon solvant et le bon liant pour la formulation.

On peut finalement noter l'intérêt porté par l'industrie avec les brevets de 2019 [213][214] déposés par Zeon Corporation revendiquant deux compositions de polymères pour une utilisation dans le xylène afin de formuler des électrodes positives de batteries tout-solide. La première est de structure cœur-coquille, avec un noyau composé majoritairement de butadiène et nitrile, et une couche externe composée de polyacrylate à hauteur de 20 % en masse. La deuxième est un copolymère de butadiène et nitrile avec l'ajout de butyle acrylate.

En conclusion et d'après la littérature, un liant NBR sera utilisé pour un solvant totalement apolaire et un liant éthyle cellulose sera utilisé pour un solvant à faible polarité comme l'EtOH.

### 4.3.3. Cellule bipolaire

L'intérêt majeur de la batterie tout-solide est la possibilité d'empilement de cellules menant à la configuration de type bipolaire [215][216]. Cette configuration est par ailleurs également étudiée dans les piles à combustibles à oxydes solides [217], avec une volonté

de réaliser les électrodes par voie liquide pour réduire les coûts [218]. En effet, le modèle classique d'empilement avec un électrolyte liquide ne permet pas de superposer une induction négative sur une induction positive sur le même collecteur de courant sans observer de ponts ioniques, autrement dit une perméabilité des ions entre les deux électrodes et donc un court-circuit.

La solution pour réaliser un empilement est donc l'utilisation de collecteurs de courant avec les deux faces enduites de la même formulation anodique ou cathodique pour empêcher le phénomène de court-circuit. Ceci est une configuration dite en parallèle comme présentée **Figure 29a** où les languettes de cuivre (anode) et d'aluminium (cathode) sont soudées de part et d'autre de la cellule, ce qui engendre par la même occasion une perte d'espace. Du point de vue électrique, la configuration en parallèle induit l'addition des capacités. Par exemple, avec trois cellules unitaires de 1 A.h fonctionnant à 3,8 V, on obtiendra en configuration parallèle un voltage nominal inchangé de 3,8 V mais une capacité de 3 A.h, pour une énergie de 11,4 Wh. En batterie tout-solide, l'électrolyte solide n'entraîne pas de pont ionique. Ainsi, il devient possible d'empiler directement une anode sur une cathode avec comme simple séparation un collecteur de courant (**Figure 29b**). Dans ce cas, ce sont les voltages nominaux de chaque cellule qui s'additionnent. Ainsi avec 3 trois cellules unitaires de 1 A.h fonctionnant à 3,8 V, on obtiendra en configuration parallèle une capacité inchangée de 1 A.h mais un voltage nominal de 11,4 V pour la même énergie finale de 11,4 Wh. Ceci représente un intérêt non négligeable quant au tout-solide et à sa mise en forme puisqu'il devient possible de contrôler le voltage d'une batterie par son nombre de cellules unitaires. Ainsi, pour deux batteries de même énergie en configuration parallèle ou série, la deuxième sera avantagée car le courant circulant dans le système sera inférieur, signifiant une réduction de la section des câbles de cuivre et donc un allègement global du dispositif.

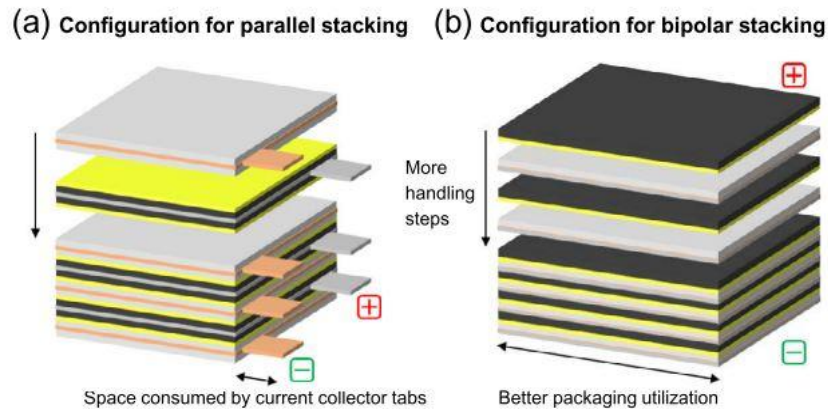


Figure 29 : Différence entre l'empilement avec a. un électrolyte liquide et b. un électrolyte solide [149].

La **Figure 30** ci-dessous présente la comparaison de coût entre une configuration parallèle et une configuration bipolaire dans le cas d'une batterie tout-solide avec un électrolyte à base de soufre et une anode de lithium métallique. On constate que le prix final estimé est sensiblement le même, respectivement 101 \$/kWh et 105 \$/kWh. Ainsi, à même prix et même énergie développés, le montage en bipolaire utilisera une tension plus élevée et des courants plus faibles. Ceci permettra également l'utilisation de câbles électriques de taille inférieure, et donc un gain supplémentaire de coût et d'espace. Enfin, on peut aussi remarquer les efforts industriels avec le dépôt fin 2019 d'un brevet par Toyota détaillant la configuration bipolaire, bien que portant sur un électrolyte dit "hybride" avec l'addition de PEO [219].

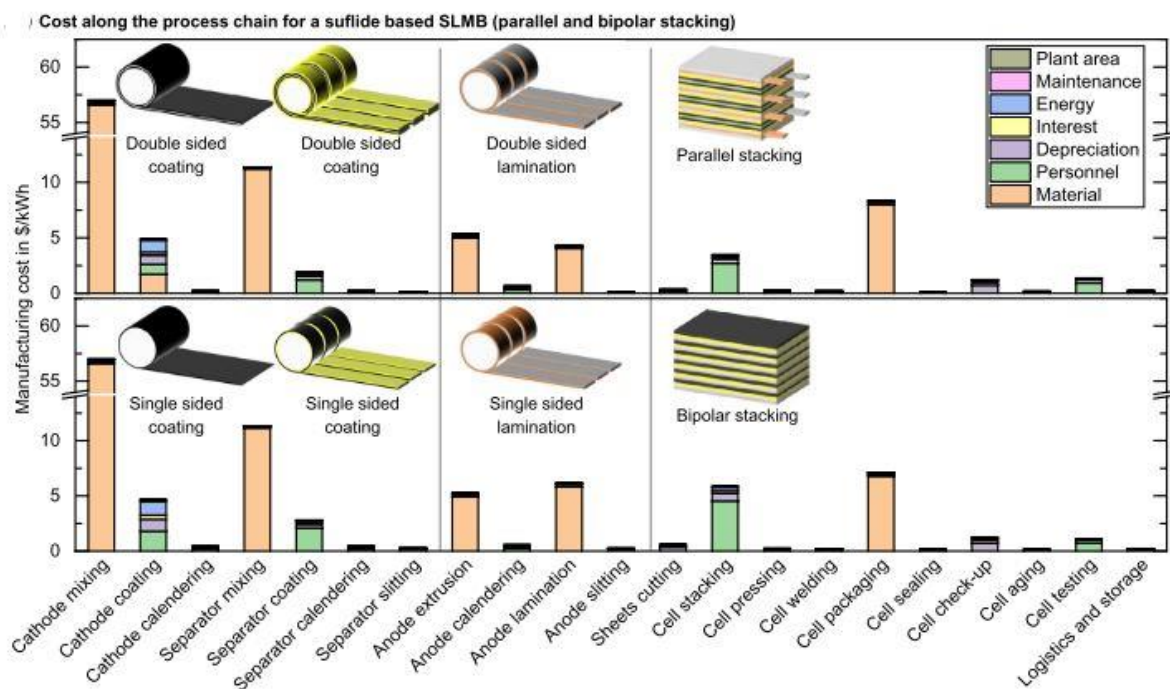


Figure 30 : Différence de coût entre une cellule tout-solide parallèle et une cellule bipolaire [149].

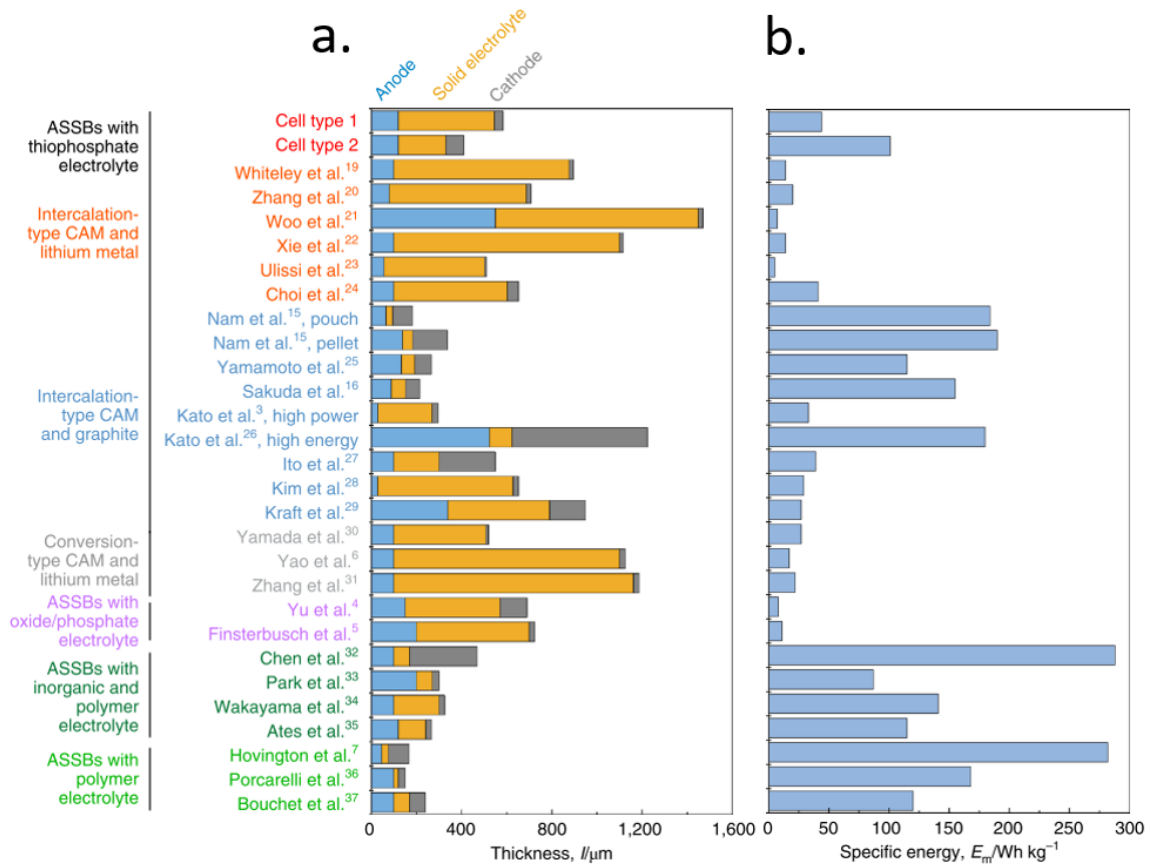
En conclusion, l'utilisation d'un électrolyte solide permet d'imaginer une autre configuration de cellule ouvrant sur le contrôle du voltage. Cet assemblage en cellule bipolaire ne semble pas excessivement plus coûteux que le format classique en parallèle, il serait donc intéressant d'exploiter cette idée ou ce concept expérimentalement.

## 4.4. Viabilité de la technologie

### 4.4.1. Des densités d'énergie disparates

Parmi la multitude de publications scientifiques ayant trait aux batteries tout-solide, il n'est pas aisé de tirer une conclusion sur l'efficacité ou la comparaison entre celles-ci. En effet, de nombreux paramètres sont susceptibles de changer d'une expérience à l'autre selon les savoir-faire des différents laboratoires acteurs du développement de la technologie. On peut citer comme paramètres les matériaux utilisés impactant l'électrochimie (capacité spécifique, voltage), mais aussi la qualité de la microstructure des électrodes (pourcentage de matière active, taille de particules, percolation ionique et électronique, compacité), les dimensions de la batterie fabriquée (surface, épaisseur des électrodes) ou encore des facteurs externes tels que la pression pendant cyclage.

Tout récemment, Randau et *al.* [220] ont entrepris la tâche gigantesque d'uniformiser les résultats électrochimiques parus depuis une dizaine d'années (**Figure 31**).



**Figure 31** : Uniformisation des études sur les batteries tout-solide en fonction a. de l'épaisseur et b. de la densité d'énergie [220].

On constate que la publication de l'équipe coréenne (Nam et *al.* [28]), citées dans la partie 4.3.2 et décrivant le procédé en voie liquide, sont classées parmi les meilleurs résultats en termes d'énergie spécifique. De plus, les deux premiers prototypes listés reposent respectivement sur un mélange d'électrolytes polymère et inorganique [221] et sur un électrolyte polymère [222]. Si l'on s'intéresse aux autres études prises en considération par Randau et *al.*, des énergies bien inférieures sont rapportées avec de nombreux résultats en dessous des 50 Wh.kg<sup>-1</sup>. Ce papier prouve donc une inhomogénéité des performances électrochimiques obtenues pour les batteries tout-solide, puisque dépendantes d'un grand nombre de paramètres, de la conception à la mise en forme en passant par le choix des matériaux. La conclusion de Randau et *al.* repose majoritairement sur l'importance de l'épaisseur du séparateur qu'est l'électrolyte solide, paramètre souligné en début de cette partie. Enfin, on peut tout de même retenir que

des densités d'énergie encourageantes peuvent être développées, et ce même avec le procédé classique d'enduction d'électrodes ce qui laisse entrevoir une possible industrialisation de la technologie.

#### 4.4.2. Quelle insertion dans l'environnement ?

Afin de s'inscrire au mieux dans l'environnement, une nouvelle technologie ou un nouveau procédé doit entraîner une réflexion, dès sa conception, sur les contraintes de fin de vie du produit potentiellement fabriqué. Ainsi, la communauté scientifique a appris à aborder de nouveaux champs de recherche de manière plus proactive ; phénomène largement renforcé par l'émergence d'outils matérialisés en gigantesques bases de données permettant d'étudier les différents impacts environnementaux associés à la technologie ou au procédé développé.

En effet, le développement de l'analyse de cycle de vie (ACV) [223] permet d'assurer un suivi mais surtout une quantification des flux entrants et sortants à chaque étape de la vie d'un produit. Si l'on prend l'exemple d'une batterie, l'ACV prendra en compte l'extraction des minerais utilisés jusqu'au recyclage des électrodes en passant par leur procédé de fabrication. Tout ceci est quantifié en terme d'énergie, d'eau ou encore de matériaux consommés, mais des indicateurs d'impacts comme le dégagement de CO<sub>2</sub> ou encore l'eutrophisation des eaux douces seront également disponibles, et ceci autant sur les étapes de production que sur les étapes de transport entre deux sites industriels. Lorsque la base de données est riche, l'ACV permet donc d'évaluer précisément l'effet d'un procédé sur l'environnement.

Si l'on s'intéresse spécifiquement à la fin du cycle de vie d'une batterie tout-solide, c'est-à-dire le recyclage, les publications du monde académique sont rares puisque la technologie n'est pas mature et n'autorise pas encore de projection à ce stade. Néanmoins, on peut citer Tan et *al.* et leur proactivité sur la manière de recycler ces batteries [224]. La **Figure 32** ci-dessous représente la stratégie proposée pour réutiliser l'électrode positive et l'électrolyte solide. D'après la publication, l'avantage du tout-solide est la récupération de l'électrolyte solide par dissolution, c'est-à-dire de profiter finalement du procédé en solution pour récupérer le matériau dans le but de le réutiliser.

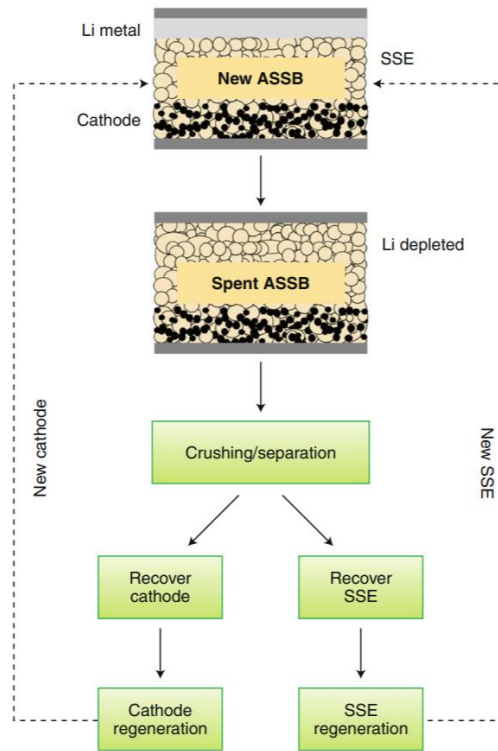


Figure 32 : Recyclage des composants d'une batterie tout-solide [224].



## 5. Objectifs de thèse

Le travail de recherche de cette thèse s'est présenté initialement comme une étude de la fabrication de batterie tout-solide. Les choix de l'électrolyte solide  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ainsi que des matériaux actifs se sont imposés par les nombreuses publications présentes dans la littérature, laissant présager un accès rapide au développement d'un procédé de fabrication par enduction d'électrode positive.

Dès le début du projet, de nombreux verrous sont apparus alors que nous entamions l'étude du comportement de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  en batterie assemblée par voie sèche. Il nous a donc été nécessaire de retourner aux fondamentaux, avec une étude approfondie de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  seule, puis en batterie avec des électrodes formulées et mélangées par voie solide. Les inconvénients d'une telle méthode ont pu être mis en évidence, tout comme les avantages avec la preuve du fonctionnement d'une cellule bipolaire. D'autres difficultés intrinsèques aux composés utilisés ont été rencontrées, ce qui nous a poussé à nous intéresser à la dégradation de l'électrolyte, la protection du matériau actif par une couche tampon, ou encore l'impact de la pression sur la réversibilité des réactions électrochimiques. Enfin, nous avons finalement accédé à une dimension plus industrielle, avec la mise en solution de l'électrolyte solide pour l'enrobage de matériaux actifs ou l'enduction d'électrodes positives. Cet objectif pratique n'a pu être qu'aperçu, car nous avons essayé d'apporter une meilleure connaissance du mécanisme de dissolution de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , jusqu'alors peu renseigné dans la littérature.

Ainsi, cette thèse montrera les défis à relever pour tout conducteur ionique candidat pour une incorporation en électrolyte solide dans un éventuel développement industriel de la technologie de batterie tout-solide.





# Chapitre II : Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl en batterie tout-solide préparée par voie sèche

1. Introduction .....	53 -
2. L'électrolyte solide .....	54 -
2.1. Synthèse de Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl.....	54 -
2.1.1. A l'échelle du gramme .....	54 -
2.1.2. A l'échelle de la centaine de grammes .....	54 -
2.2. Caractéristiques du composé.....	55 -
2.2.1. Structure et composition .....	55 -
2.2.2. Conductivités.....	59 -
2.3. Stabilité électrochimique.....	64 -
2.3.1. Présentation de la technique .....	64 -
2.3.2. Décomposition à haut potentiel.....	65 -
2.3.3. Décomposition à bas potentiel.....	67 -
2.4. Une dégradation structurale de la phase Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl ? .....	68 -
2.4.1. Diffraction de rayons X <i>operando</i> .....	68 -
2.4.2. Stabilité structurale de Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl.....	69 -
2.4.3. Conclusion .....	72 -
2.5. Bilan.....	73 -
3. Formulation et ingénierie d'électrodes par voie sèche.....	74 -
3.1. Viabilité de l'électrode composite positive .....	74 -
3.1.1. Electrode positive à base de LNMO .....	74 -
3.1.2. Electrode positive à base de NMC.....	93 -
3.2. Viabilité de l'électrode composite négative .....	102 -
3.2.1. Préparation de la demi-cellule .....	103 -
3.2.2. Résultats électrochimiques.....	103 -
3.2.3. Conclusion .....	104 -

3.3.	Viabilité de la cellule complète .....	- 104 -
3.3.1.	Fabrication/montage de la batterie.....	- 104 -
3.3.2.	Résultats électrochimiques.....	- 105 -
3.3.3.	Conclusion .....	- 106 -
4.	Vers un prototype bipolaire .....	- 107 -
4.1.	Empilement de cellules.....	- 107 -
4.1.1.	Assemblage en température.....	- 107 -
4.1.2.	Bornes de cyclage .....	- 109 -
4.2.	Résultats électrochimiques .....	- 110 -
5.	Conclusions et perspectives.....	- 112 -
5.1.	Conclusions.....	- 112 -
5.2.	Perspectives.....	- 113 -
5.2.1.	Contexte.....	- 114 -
5.2.2.	Résultats préliminaires .....	- 115 -

## 1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons passé en revue les nombreux électrolytes solides ainsi que les différentes méthodes de préparation d'une batterie tout-solide. L'état de l'art a démontré que les composés à base de soufre étaient grandement étudiés pour leur conductivité ionique élevée ainsi que pour l'avantage d'être mis en forme par pressage à température ambiante. Parmi eux, les candidats Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X = Cl, Br, I) issus de la famille des argyrodites présentent un fort intérêt, notamment pour leur facilité de synthèse, leur conductivité ionique de l'ordre de 1 mS.cm<sup>-1</sup> et leurs preuves de fonctionnement en batterie. L'objectif de ce second chapitre est donc de réaliser la synthèse de la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl à l'échelle pilote au laboratoire, puis de tester sa viabilité en batterie tout-solide assemblées par pressage des poudres à température ambiante.

Notre étude montrera donc premièrement une caractérisation complète de la poudre synthétisée, avec en premier lieu la structure cristalline de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl et ses propriétés de conduction ionique et électronique ainsi que sa stabilité électrochimique. Dans un second temps, nous évaluerons l'électrolyte dans des formulations d'électrodes composites cathodiques et anodiques par le biais des demi-cellules (Li/Argyrodite/Matériau actif+ Arg). Enfin, nous présenterons des cellules complètes basées sur les formulations préalablement développées, et terminerons avec la preuve de concept d'un des intérêts majeurs de la technologie tout-solide : la configuration bipolaire.

## 2. L'électrolyte solide

### 2.1. Synthèse de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl

Cette partie sera consacrée à la synthèse de l'électrolyte solide Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl. Dans un premier temps, les paramètres nécessaires à la mécanosynthèse d'un gramme de produit seront détaillés. Dans un deuxième temps, nous présenterons le changement d'échelle de la synthèse, soit 100 grammes, réalisés grâce au savoir-faire du Laboratoire de Réactivité de Chimie des Solides.

#### 2.1.1. A l'échelle du gramme

La synthèse de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl déjà abordée dans le chapitre I est réalisée par mécanosynthèse. Les trois précurseurs Li<sub>2</sub>S, P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, et LiCl sont pesés et introduits en proportions stoechiométriques dans une jarre de 45 mL en boîte à gants sous l'atmosphère inerte (argon). 15 billes de diamètre 10 mm sont également ajoutées pour assurer le broyage. Celles-ci sont, tout comme la jarre, constituées de zircone stabilisée par yttrium pour minimiser les contaminations. Typiquement, la quantité de matière totale introduite est de 1 g correspondant à un ratio massique  $\frac{m_{\text{billes}}}{m_{\text{matière}}}$  égal à 30. Une Pulverisette 7 de Fritsch permet le mélange planétaire à une vitesse de 600 rpm pendant 10 heures. Ces conditions ont été validées par de précédentes études notamment par Boulineau et *al.* dans deux publications datant respectivement de 2012 [195] et 2013 [202]. A l'issue du mélange, un recuit additionnel de 5 heures à 550 °C est réalisé sous argon dans un autoclave pour four tubulaire, afin de favoriser la cristallisation de la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl et ainsi augmenter la conductivité ionique [194].

#### 2.1.2. A l'échelle de la centaine de grammes

La reproductibilité et le nombre conséquent de caractérisations sur chaque lot d'1 g de produit étant des paramètres limitants, il a été décidé d'effectuer une synthèse de 100 g de produit. R. David, ingénieur de recherche au laboratoire, a réalisé ce changement d'échelle au sein de la plateforme de prototypage. Pour ce faire, une jarre de 500 mL et 100 billes de 10 mm en zircone stabilisée par yttrium ont été utilisées (**Figure 33**). Un broyeur planétaire à billes Retsch PM 100 a permis le broyage avec des conditions de 600 tr/min pendant 20 heures, par cycle de 10 minutes de broyage pour 10 minutes de pause afin d'éviter une montée en température trop importante. De la même manière que pour une synthèse de 1 g, une étape de recuit de 5 heures à 550 °C est également ajoutée

afin d'optimiser la conductivité ionique (15 g par recuit). Pour la suite du manuscrit, nous nous référerons à ce composé sous le nom de A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl. Les caractéristiques du composé obtenu après broyage seront par ailleurs décrites dans le chapitre III.



Figure 33 : Comparaison des jarres utilisées pour les deux échelles de synthèse.

## 2.2. Caractéristiques du composé

L'argyrodite du laboratoire issue d'une mécanosynthèse suivie d'un traitement thermique (A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl) sera caractérisée dans cette partie, avec dans un premier temps une étude structurale du produit, suivie par les caractérisations de conduction ionique et électronique.

### 2.2.1. Structure et composition

#### a. Diffraction des rayons X

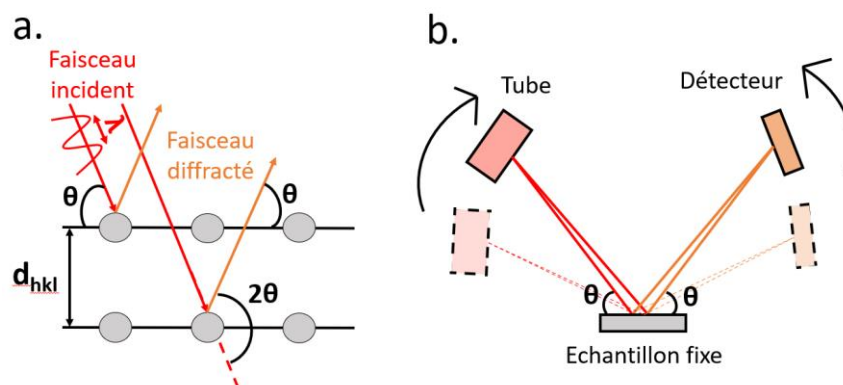
##### i. Présentation de la technique

La caractérisation standard des matériaux inorganiques est la diffraction des rayons X. La technique, découverte en 1885 par W. Röntgen a été utilisée pour la première fois en 1913 par W. L. Bragg et son père Sir W. H. Bragg, dans le but de déterminer la structure cristalline de NaCl [225], ce qui leur valu l'obtention d'un prix Nobel deux années plus tard. En effet, l'organisation des atomes peut être définie selon un ensemble de plans (hkl) séparés par une distance, nommée distance interréticulaire  $d_{hkl}$ , soit la plus courte distance entre deux plans de la famille hkl. La technique présentée ici consiste à irradier l'échantillon par des rayons X de longueur d'onde connue, dans notre cas générés par une anticathode de cuivre ( $\lambda_{k\alpha_1} = 1,5406 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{k\alpha_2} = 1,5443 \text{ \AA}$ ) ou de cobalt ( $\lambda_{k\alpha_1} = 1,7892 \text{ \AA}$  et  $\lambda_{k\alpha_2} = 1,7932 \text{ \AA}$ ) sur les appareils D8 Advanced de Bruker. Les rayons X diffractés pour chaque famille de plans réticulaires (hkl) sont ainsi récupérés selon la loi de Bragg suivante, avec  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X,  $\theta$  la moitié de l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffracté et  $n$  l'ordre de réflexion :



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

La **Figure 34a** illustre cette loi et la **Figure 34b** présente un schéma du diffractomètre à géométrie Bragg-Brentano en montage  $\theta$ - $\theta$ , c'est-à-dire que l'échantillon est fixe et le tube et le détecteur bougent simultanément.

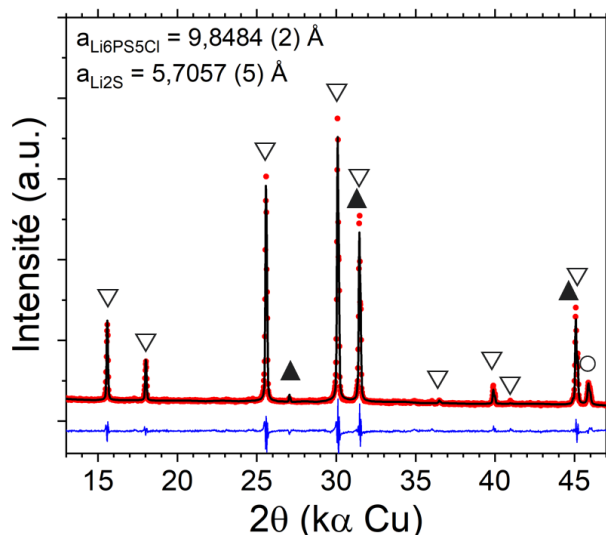


**Figure 34** : Illustration de la technique de diffraction des rayons X avec a. une reproduction du schéma de la loi de Bragg [226] et b. une reproduction du schéma de la géométrie Bragg-Brentano en configuration  $\theta$ - $\theta$  [227].

L'échantillon est placé dans une cellule *in situ* hermétique comportant une fenêtre de béryllium [38] afin de prévenir toute réaction avec le milieu extérieur. Celle-ci sera plus amplement détaillée dans le chapitre III avec le développement de la diffraction des rayons X, réalisée *operando* durant la charge d'une batterie.

## ii. Résultats

La **Figure 35** présente le diffractogramme X obtenu sur la poudre d'électrolyte issue du laboratoire (A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl). Un affinement des paramètres de maille en tenant compte de la position des réflexions (méthode Le Bail [228]) a été réalisé via le logiciel FullProf [229].



**Figure 35** : Affinement selon la méthode Le Bail du diffractogramme X de la poudre A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl. Les positions de Bragg sont représentées avec Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (▽), Li<sub>2</sub>S (▲) et Be (○).

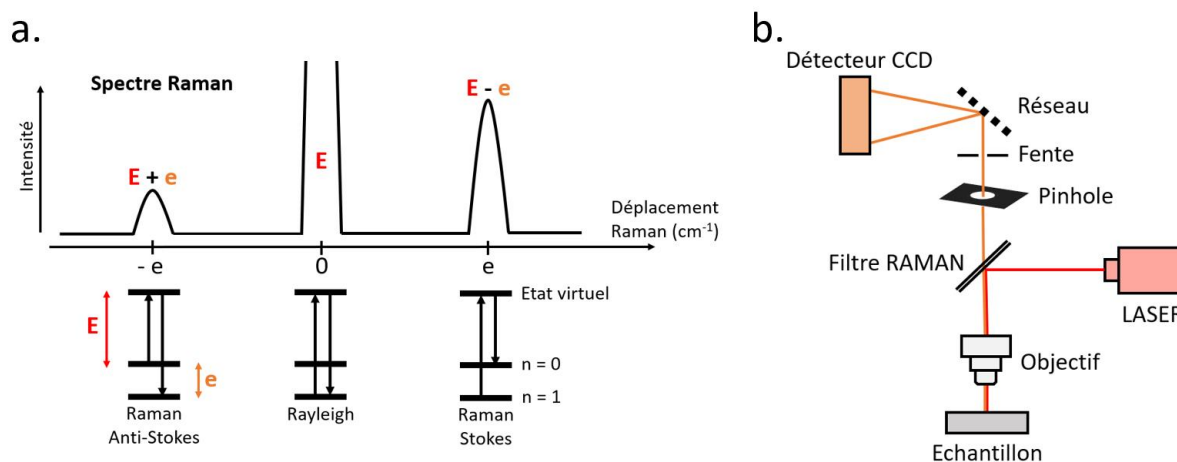
D'après ce résultat, le composé cristallise bien dans une maille cubique dans le groupe d'espace caractéristique  $F\bar{4}3m$  des argyrodites avec un paramètre de maille  $a = 9,849 (2) \text{ \AA}$  similaire à celui rapporté dans la littérature [194]. A l'aide d'un étalon provenant du National Institute of Standards and Technology (NIST), composé de LaB<sub>6</sub> et Si, dont le diffractogramme affiné est présenté **Annexe 1**, nous avons pu déterminer la taille de cristallites de la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, soit une soixantaine de nanomètres. Néanmoins, on observe également une infime quantité de Li<sub>2</sub>S cristallisée dans le groupe d'espace  $Fm\bar{3}m$  et visible par son pic principal à  $2\theta = 27,1^\circ$ , signifiant que la réaction de mécanosynthèse est possiblement incomplète et que ce reste de précurseur persiste en faible proportion malgré le traitement thermique de 5 heures à 550 °C. La quantification de Li<sub>2</sub>S n'a pas été réalisée par affinement de Rietveld car la fenêtre de beryllium modifie les intensités des pics du diffractogramme X.

## b. Diffusion Raman

### i. Présentation de la technique

Découvert par Sir C. Raman en 1928 [230], ce qui lui a d'ailleurs valu l'obtention d'un prix Nobel en 1930, l'effet Raman consiste à créer (Stokes) ou annihiler (Anti-Stokes) un moment dipolaire par la polarisation de liaisons atomiques grâce à l'application d'un champ électrique issu d'une source LASER. La **Figure 36a** présente les deux possibilités de l'effet Raman, avec l'obtention d'un photon d'énergie supérieure ou inférieure à l'énergie initiale. La **Figure 36b** illustre le fonctionnement d'un spectromètre avec, dans notre cas, l'utilisation d'un Microscope Raman DXR3 de ThermoFisher avec un laser

Néon-Yr ( $\lambda = 532$  nm), et des paramètres fixés à une puissance de 1 mW et un spot de 25  $\mu$ m.



**Figure 36** : Illustration de la technique de spectroscopie Raman avec a. une reproduction du schéma du principe de diffusion Raman et b. une reproduction du schéma de l'appareillage [231].

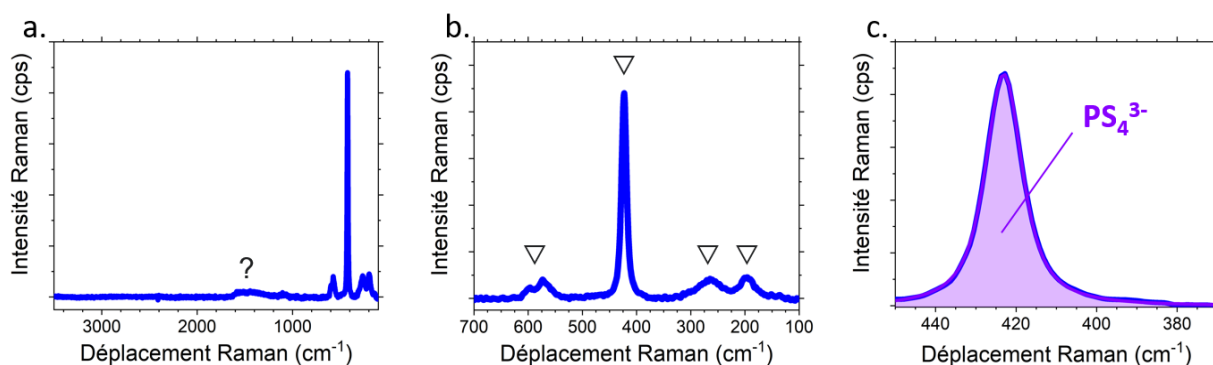
## ii. Résultats

Composé de tétraèdres ortho-thiophosphate ( $\text{PS}_4^{3-}$ ) situés au milieu des arêtes d'une structure cubique face centrée de chlore, le composé  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  possède des modes de vibration actifs par spectroscopie Raman. En effet, les liaisons P-S sont polarisables et donc observables aux longueurs d'onde correspondantes aux différents modes de vibration. Il existe deux modes principaux dont l'élongation notée  $\nu$  pouvant être symétrique ( $\nu_s$ ) ou asymétrique ( $\nu_a$ ) et une vibration suivant l'axe de la liaison, et la flexion notée  $\delta$  qui entraîne une variation des angles entre les liaisons [232].

Zhou *et al.* ont récemment présenté une indexation des bandes des  $\text{PS}_4^{3-}$  dans le composé  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  lors d'une étude par spectroscopie Raman [233]. On observe les unités ortho-thiophosphates en dessous de  $600$   $\text{cm}^{-1}$  avec notamment une bande d'intensité maximale à  $425$   $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration  $\nu_s$  ( $\text{PS}_4^{3-}$ ) et des bandes d'intensités plus faibles avec des phonons à  $199$   $\text{cm}^{-1}$  et à  $573$   $\text{cm}^{-1}$  pour  $\nu_s$  ( $\text{PS}_4^{3-}$ ) et à  $272$   $\text{cm}^{-1}$  pour une vibration  $\delta$  (S-P-S).

La **Figure 37a** présente le spectre complet de A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl où l'on peut noter un fond continu aux alentours de  $1500$   $\text{cm}^{-1}$ , dont nous n'avons pu attribuer l'origine. La **Figure 37b** est un zoom de la zone d'intérêt des tétraèdres  $\text{PS}_4^{3-}$ , et la **Figure 37c** est une déconvolution de la bande principale à  $423$   $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'une fonction Voigt via le logiciel

Omniscan afin de s'assurer la présence d'une seule espèce. D'après ces résultats et la littérature, on retrouve bien les liaisons correspondant aux unités ortho-thiophosphates.



**Figure 37** : Diffusion Raman de A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl avec a. le spectre complet, b. la zone d'intérêt des thiophosphates avec les unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> (▽) et c. la déconvolution de la bande principale avec l'observation unique des unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> centrés à 423 cm<sup>-1</sup>.

## 2.2.2. Conductivités

La fonction principale d'un conducteur ionique est d'avoir une valeur de conductivité élevée. De plus, il doit être suffisamment isolant électronique car il assure également le rôle de séparateur lors de l'assemblage au sein de la batterie. Dans les deux parties ci-dessous, nous nous attacherons à quantifier expérimentalement ces valeurs de conductivités sur des pastilles de A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl.

### a. Conductivité ionique

#### i. Présentation de la technique

La mesure de la conductivité ionique et plus généralement l'étude d'un système électrochimique est réalisée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE). Celle-ci permet d'identifier les différents phénomènes électrochimiques se produisant selon leurs échelles de temps, grâce à l'utilisation d'une gamme de fréquences autorisant, par exemple, l'observation de la diffusion de lithium dans une particule ou encore la résistance à l'interface entre une électrode et l'électrolyte. Habituellement, la technique repose sur l'application d'une faible perturbation en potentiel aux bornes du système, menant à une réponse en courant. Les deux phénomènes sont décrits mathématiquement par les formules suivantes :

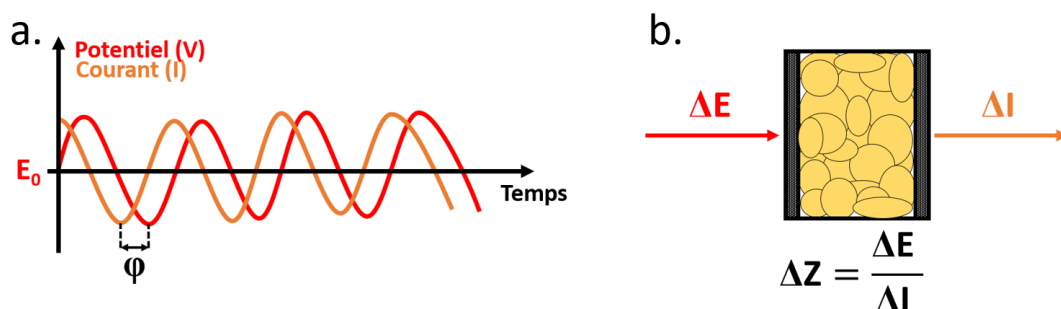
$$\text{Perturbation potentiostatique: } \Delta E = \overline{\Delta E} \times \cos(\omega t) + E_0$$

$$\text{Réponse du courant: } \Delta I = \overline{\Delta I} \times \cos(\omega t + \varphi)$$

Avec  $\overline{\Delta E}$  et  $\overline{\Delta I}$  les amplitudes des signaux,  $E_0$  le point stationnaire autour duquel est effectué la perturbation,  $t$  le temps en secondes et  $\omega$  la pulsation en rad/s équivalente à la fréquence selon  $f = \omega/2\pi$ .

L'impédance est une fonction complexe équivalente à la classique résistance  $R = U/I$  dans le cas d'un courant continu. Ainsi, l'impédance, notée  $Z$  peut s'écrire de la manière  $\Delta Z = \Delta U/\Delta I$  avec  $Z$  le nombre complexe pouvant s'écrire  $R + jX$ .

La **Figure 38a** montre l'application d'un  $\Delta E$  autour d'un potentiel fixe  $E_0$  ainsi que le signal de courant alternatif  $\Delta I$  résultant, avec la visualisation du déphasage  $\varphi$ . La **Figure 38b** présente le cas particulier d'une mesure d'impédance sur un conducteur ionique, où le matériau est pressé entre deux électrodes bloquantes à l'espèce mobile, c'est-à-dire qu'elles ne conduisent pas les cations Li<sup>+</sup>.



**Figure 38** : Illustration de la technique de spectroscopie d'impédance électronique avec a. la reproduction du schéma montrant le signal sinusoïdal de potentiel appliqué (rouge) et le signal sinusoïdal déphasé de courant obtenu [234] et b. le cas particulier de l'impédance sur un conducteur ionique entre deux électrodes bloquantes aux lithium.

Concernant le protocole expérimental, une pastille de 10 mm de diamètre est réalisée en boîte à gants sous atmosphère d'argon. La poudre est pressée à 625 (5 tonnes) entre deux électrodes souples de graphite de la marque Papyex® pour protéger les électrodes d'or de la cellule impédance d'une possible réactivité avec le soufre, mais aussi pour améliorer les contacts à l'interface entre les électrodes d'or et l'électrolyte solide. L'épaisseur est mesurée à l'aide d'un pied à coulisse et la compacité  $C$  est calculée à l'aide de la densité théorique de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (1,89 g.cm<sup>-3</sup>) selon la formule suivante :

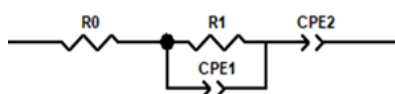
$$C = \frac{\rho_{\text{exp}}}{\rho_{\text{théo}}} = \frac{m/V}{\rho_{\text{théo}}} = \frac{m}{\pi \times r^2 \times e \times \rho_{\text{théo}}}$$

avec  $m$  la masse d'échantillon en g,  $V$  le volume en cm<sup>3</sup>,  $r$  et  $e$  respectivement le rayon et l'épaisseur de la pastille en cm. Pour environ 200 mg d'électrolyte, nous obtenons généralement une épaisseur de l'ordre de 0,16 cm, soit une compacité avoisinant les 80-85 %.

Puis, la pastille comprise entre les électrodes de Papyex® est introduite dans la cellule d'impédance CESH (Controlled Environment Sample Holder) et la mesure est réalisée à l'aide d'un impédancemètre MTZ-35, avec un contrôle de température permis par une chambre ITS (Intermediate Temperature System) et un thermocouple inséré directement dans la cellule (**Annexe 2**), l'ensemble de l'appareillage provenant de la société Biologic. Une perturbation  $\Delta E$  égale à 50 mV est appliquée sur le matériau selon une gamme de fréquence allant de 30 MHz à 0,1 Hz, entre 20 °C et -10 °C, puis jusqu'à 50 °C avec une dernière descente à 20 °C.

## ii. Traitement par circuit électrique équivalent

Ces données peuvent être associées à un circuit électrique équivalent [235] grâce au logiciel ZView®. Le modèle classique utilisé pour des électrolytes solides à base de soufre est présenté **Figure 39** et repose sur des résistances ainsi que des condensateurs non idéaux ou CPE (pour Constant Phase Element). Dans cette configuration, une résistance initiale  $R_0$  correspond à la résistance des câbles, en série avec  $R_1$  la résistance de l'électrolyte solide, en parallèle avec un CPE, et finalement en série avec un CPE pour simuler l'interface électrodes/électrolyte [236].



**Figure 39** : Circuit électrique équivalent pour le traitement d'un conducteur ionique à une seule contribution.

Ainsi, la valeur de  $R_1$  est assimilée à la conductivité ionique de l'électrolyte, visible sur le diagramme de Nyquist par l'intersection du demi-cercle avec l'axe réel des abscisses. La **Figure 40a** présente le diagramme de Nyquist de A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl à 20 °C. Une seule et unique contribution ionique globale (volumique et joints de grains) est visible selon le diagramme, ce qui correspond au circuit équivalent envisagé. On constate que les données obtenues avec ce modèle se superposent bien aux points expérimentaux, ce qui permet d'extraire les valeurs de résistances et de capacitances comme présentées dans le **Tableau**

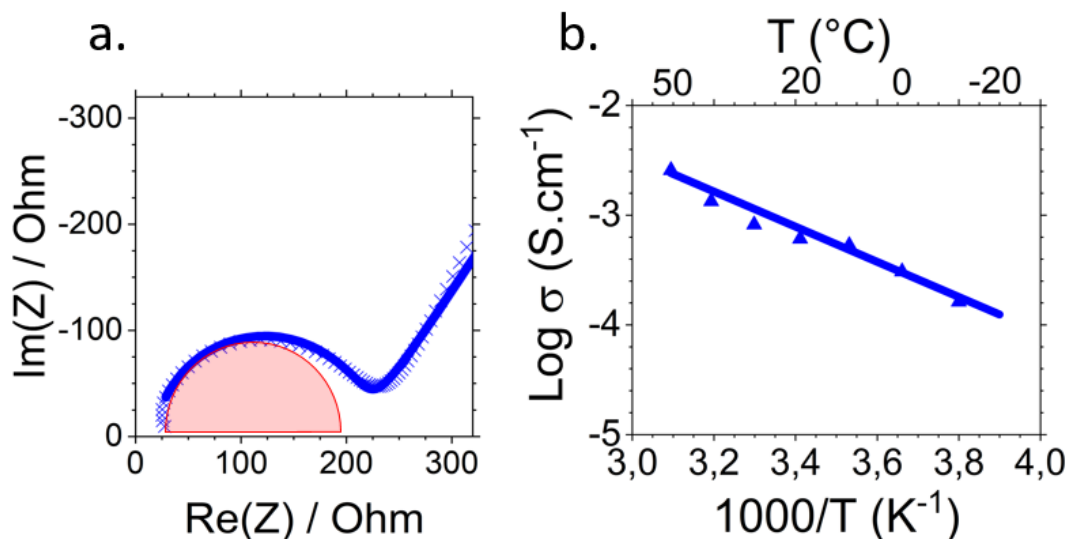
5. Concernant les valeurs de capacitance, il est nécessaire de rappeler la formule de l'impédance du CPE :  $Z_{CPE} = \frac{1}{Q_0 \times (j\omega)^n}$  avec  $Q_0$  l'admittance,  $\omega$  la pulsation et  $n$  le caractère plus ou moins idéal du condensateur ( $n=1$  pour condensateur,  $n=0$  pour résistance et  $n=-1$  pour inductance). Les deux grandeurs  $Q_0$  et  $n$  sont respectivement appelées CPE-T et CPE-P dans le logiciel ZView®.

R0 ( $\Omega$ )	R1 ( $\Omega$ )	CPE1-T ( $s^n/\Omega.cm^2$ )	CPE1-P	CPE2-T ( $s^n/\Omega.cm^2$ )	CPE2-P
18	193	$5,99 \times 10^{-10}$	0,948	$3,69 \times 10^{-6}$	0,63

**Tableau 5** : Paramètres extraits du traitement par le circuit équivalent présenté **Figure 39**.

### iii. Energie d'activation

D'après les valeurs de R1, on peut calculer la conductivité ionique totale selon la formule  $\sigma_i = \frac{1}{R} \times \frac{e}{A}$  avec A la surface de la pastille et e son épaisseur. On trouve ainsi une valeur moyenne de 0,9 mS.cm<sup>-1</sup> pour A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl à 20 °C, ce qui est légèrement plus faible que les 3,2 mS.cm<sup>-1</sup> rapportés par Wang et *al.* pour un traitement thermique identique de 5 heures à 550 °C. Grâce à la chambre ITS, il est possible de réaliser la mesure à différentes températures et donc d'obtenir, par même traitement de circuit équivalent, les résistances avec les conductivités ioniques respectives. La **Figure 40b** présente le diagramme d'Arrhenius représentant l'évolution de la conductivité ionique log  $\sigma$  en fonction de l'inverse de la température de mesure grâce à l'enceinte ITS. Par régression linéaire, il est possible d'extraire l'énergie d'activation selon la formule suivante issue de la loi d'Arrhénius :  $\log \sigma = \frac{-E_a}{RT} + A$  avec  $E_a$  l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz parfaits, T la température en Kelvin et A le facteur de fréquence. On trouve ainsi une énergie d'activation de 0,19 eV pour A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, légèrement supérieure à la valeur de 0,16 eV rapportée par Rao et *al.* [237].



**Figure 40** : Spectroscopie d'impédance électrochimique de A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl avec a. le diagramme de Nyquist à 20 °C montrant les données expérimentales (croix) et le traitement par circuit équivalent (ligne) et b. le diagramme d'Arrhenius entre 50 °C et - 10 °C tracé à partir de la régression linéaire des points expérimentaux.

## b. Conductivité électronique

### i. Présentation de la technique

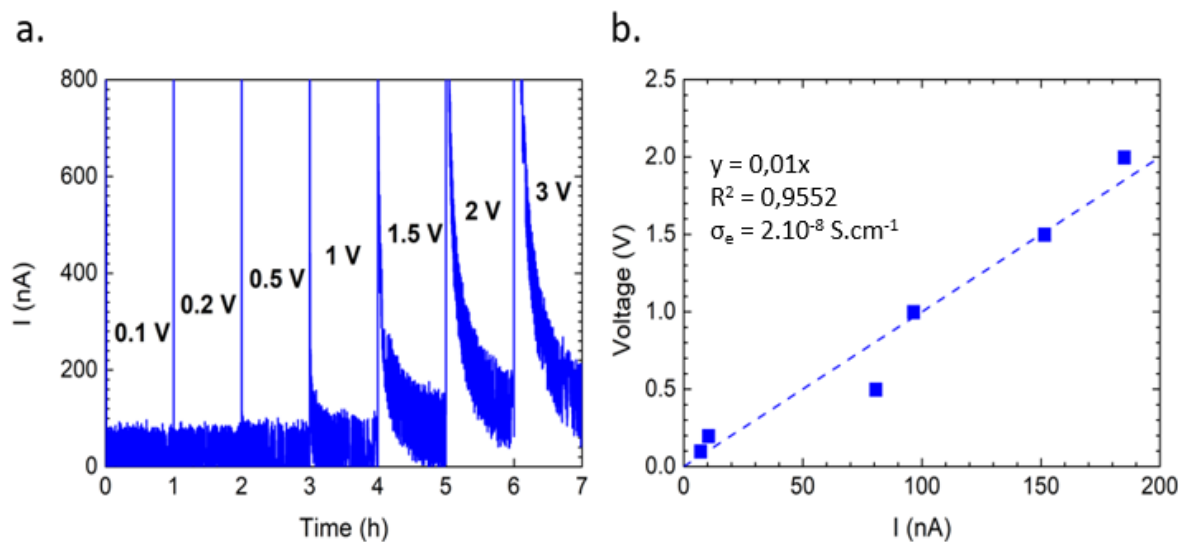
La mesure de la conductivité électronique s'effectue par la méthode de polarisation dite de Hebb-Wagner [238]. Elle consiste en l'application d'un potentiel en fonction du temps entre deux électrodes bloquantes aux ions. Cette expérience, communément appelée chronoampérométrie, permet l'observation d'un courant résiduel attribué au seul mouvement des électrons [239]. En effet, les ions ne pouvant plus se déplacer en raison de leur accumulation au sein d'une double couche de cations Li<sup>+</sup> formée à l'interface avec les électrodes, le courant résiduel observé représente uniquement la facilité du matériau à conduire les électrons. Dans notre cas, nous avons réalisé des pastilles de 10 mm avec une compacité de 85 %. Des pistons d'acier inoxydable ont fait office d'électrodes et la chronoampérométrie a été réalisée dans une enceinte en verre maintenue sous argon. Le **Figure 41a** présente les résultats pour des expositions à des potentiels croissants durant une heure. On remarque toutefois que le courant n'est pas stable pour les voltages supérieurs à 1 V, même après une heure. La valeur de conductivité électronique résultante sera donc surestimée.

### ii. Loi d'Ohm

De manière similaire à l'étude de Zhou *et al.* sur la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Br [239], la loi d'Ohm  $U = RI$  a été utilisée pour remonter au coefficient directeur de la droite égale à la



résistance du matériau. Cette valeur de résistance est ensuite introduite dans la formule de la conductivité électronique appliquée aux dimensions de la pastille, soit  $\sigma_e = \frac{1}{R} \times \frac{e}{A}$ . La **Figure 41b** présente la droite obtenue pour A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, avec la valeur  $\sigma_e$  respective, égale à  $2.10^{-8}$  S.cm<sup>-1</sup>.



**Figure 41** : Caractérisation de la conductivité électronique d'une pastille de A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl avec a. la chronoampérométrie exercée à différents voltages et b. la représentation du voltage en fonction de l'intensité résiduelle permettant d'extraire la valeur de  $R_e$ .

## 2.3. Stabilité électrochimique

Le fort intérêt pour l'obtention de nouvelles phases avec des conductivités ioniques toujours plus élevées s'est manifesté avec le développement d'études de la stabilité électrochimique de ces nouveaux composés. Dans le chapitre I, nous avons observé que le composé Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl était l'un des mieux étudiés de la littérature, avec toutefois une différence sur les fenêtres de stabilité obtenues, comprises entre 1,1 et 2,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li par DFT et entre 1,5 et 2,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li par l'expérience [240]. Dans cette partie, nous nous intéresserons à vérifier la stabilité du matériau synthétisé A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl par une méthode expérimentale, en étudiant premièrement la limite de potentiel supérieure et deuxièmement la limite de potentiel inférieure.

### 2.3.1. Présentation de la technique

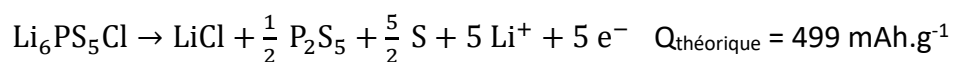
Afin de tester la stabilité électrochimique de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, une pseudo-batterie tout-solide a été réalisée sur le modèle de plusieurs publications [240][241][242]. En effet, l'intérêt de cette méthode réside dans l'utilisation d'une pseudo-cathode composée d'électrolyte solide

et d'additif carboné. Le but étant d'obtenir une exposition optimale de l'électrolyte isolant au courant appliqué, ceci grâce à la forte percolation électronique induite par l'ajout de carbone. L'électrolyte solide est par la même occasion utilisé comme matériau actif positif, comme dans les travaux menés par Han et *al.* [172]. Cette pseudo-batterie est composée de lithium métallique, d'un séparateur de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl et d'une pseudo-cathode de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/VGCF (7/3 en masse). Le procédé d'assemblage de la batterie tout-solide sera plus largement discuté dans la partie **3.1.2.i**.

Concernant l'expérience réalisée, nous avons choisi un cyclage galvanostatique afin d'observer une valeur de potentiel de décomposition la plus précise possible. On trouve communément dans la littérature l'utilisation de technique de voltammétrie cyclique mais il a été montré que l'allure des pics obtenus par cette technique était affectée par le transfert de charge et le transfert de masse, contrairement à ceux obtenus par cyclage galvanostatique [243].

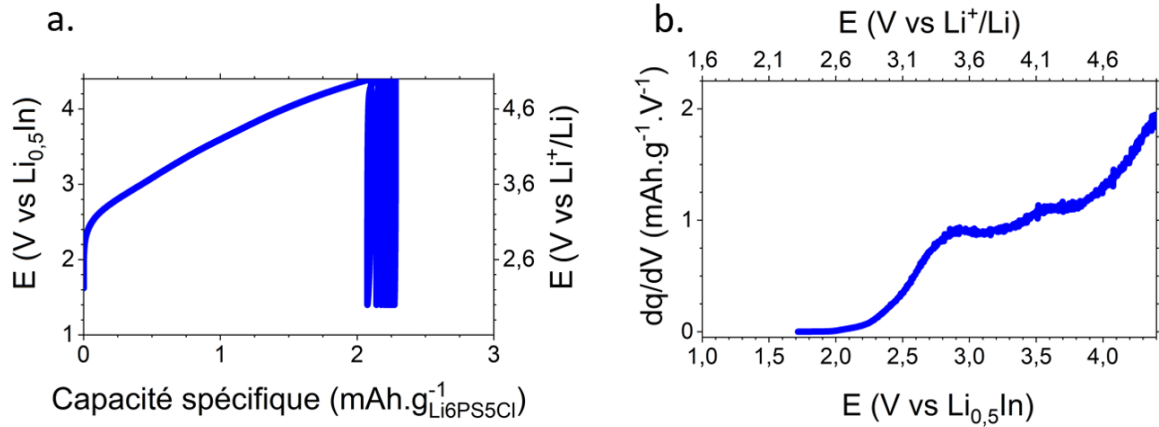
### 2.3.2. Décomposition à haut potentiel

Pour l'observation des phénomènes de décomposition en oxydation, le cyclage a été réalisé avec un premier cycle démarrant de l'OCV (tension en circuit ouvert) situé à environ 2,35 V vs Li<sup>+</sup>/Li jusqu'à 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li suivi par 9 cycles compris entre 2 et 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Les résultats de l'évolution du potentiel en fonction de la capacité spécifique (par gramme de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl) sont présentés dans la **Figure 42a**. On observe au premier cycle une montée rapide en potentiel pour très peu de capacité obtenue signifiant que la quantité d'argyrodite affectée par l'oxydation est faible. Les informations tirées de la littérature suggèrent une oxydation du composé Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl en soufre S<sup>0</sup>, LiCl et en polysulfure P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> à un potentiel d'environ 2,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li [242]. La réaction associée repose sur le couple S/S<sup>2-</sup> selon l'équation suivante :



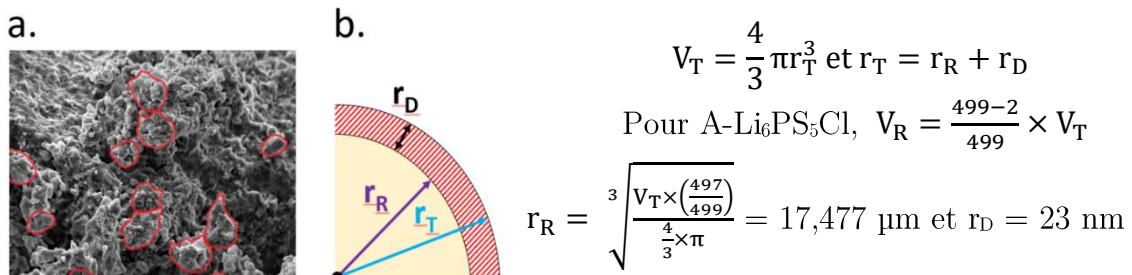
Afin de déterminer une valeur précise du potentiel de décomposition, la dérivée de cette courbe galvanostatique a été effectuée et tracée en fonction du potentiel dans une représentation finalement similaire aux résultats accessibles par voltammétrie cyclique. D'après la **Figure 42b**, le changement de pente se produit aux environs de 2,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li avec un maximum à 3,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li suivi d'un deuxième pic à 4,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

L'information notable extraite de ces résultats est la disparition de ces pics lors de tous les cycles suivants, signe d'une réaction unique au premier cycle dans cette fenêtre électrochimique. En effet, si la borne inférieure avait été fixée en dessous de 2 V vs Li<sup>+</sup>/Li, il est probable que la réduction du S<sup>0</sup> aurait été visible.



**Figure 42** : Cyclage galvanostatique d'une pseudo-batterie avec a. résultats bruts montrant l'évolution du potentiel en fonction de la capacité spécifique par gramme de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl et b. dérivée de la 1<sup>ère</sup> charge en fonction du potentiel permettant une meilleure lecture du potentiel de décomposition.

Si on considère que les particules sont sphériques et de diamètre avoisinant 35 μm (**Figure 43a**), alors il est possible de remonter à une estimation ici grossière de l'épaisseur dégradée grâce à l'équation (**Figure 43b**) où les indices T, R et D correspondent respectivement à total, restant et dégradé.



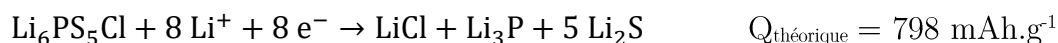
**Figure 43** : a. Image MEB de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl et b. Quantification de l'épaisseur dégradée dans une particule sphérique.

On considère ici une expansion volumique nulle lors de la décomposition. On obtient ainsi une épaisseur dégradée de 23 nm. Les composés de dégradation P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> et S<sup>0</sup> étant isolants, nous prendrons uniquement la valeur de conductivité ionique de LiCl (10<sup>-9</sup> S.cm<sup>-1</sup> [244]) afin d'approximer la résistance de cette interface. On trouve ainsi ~ 10<sup>7</sup> Ω, ce qui

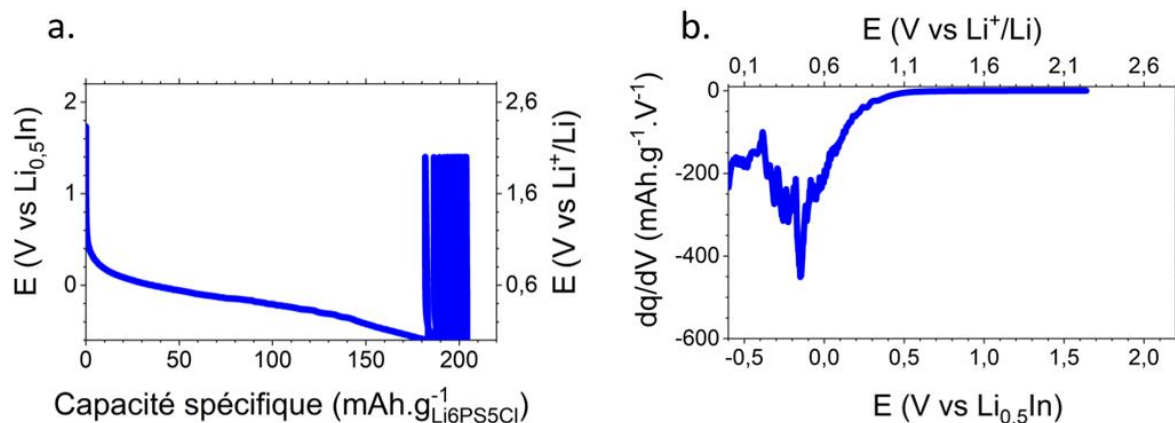
signifierait la présence d'une couche extrêmement résistive empêchant le transport des cations Li<sup>+</sup>.

### 2.3.3. Décomposition à bas potentiel

Pour l'observation des phénomènes de décomposition en réduction, le cyclage a été réalisé avec un premier cycle allant de l'OCV (~ 2,35 V vs Li<sup>+</sup>/Li) jusqu'à 0 V vs Li<sup>+</sup>/Li suivi par 9 cycles compris entre 0 et 2 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Les résultats de l'évolution du potentiel en fonction de la capacité spécifique (par gramme de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl) sont présentés dans la **Figure 44a**. Contrairement à la décomposition observée côté cathode, on constate ici une capacité très importante. Ceci est cohérent avec la littérature et la suggestion de décomposition de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl en Li<sub>2</sub>S, Li<sub>3</sub>P et LiCl par la réduction du P<sup>5+</sup> en P<sup>3-</sup> selon la réaction suivante [242] :



De la même manière que pour l'étude en oxydation, la dérivée a été tracée **Figure 44b** afin d'avoir une meilleure lecture du potentiel de décomposition. On constate qu'un changement de pente se produit aux alentours de 0,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, ce qui vient conforter la réaction avancée par Tan *et al.*, même si elle apparaît plutôt autour de 1 V vs LiIn dans leur cas.



**Figure 44** : Cyclage galvanostatique d'une pseudo-batterie avec a. résultats bruts montrant l'évolution du potentiel en fonction de la capacité spécifique par gramme de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl et b. dérivée de la première décharge en fonction du potentiel.

En prenant 183 mAh.g<sup>-1</sup>, on trouve une épaisseur dégradée de 1,5 μm soit une résistance d'environ 10<sup>9</sup> Ω. L'électrolyte présente donc une forte réactivité à bas potentiel, suspectée bloquante aux cations Li<sup>+</sup> de la même manière que pour la décomposition à haut potentiel.

## 2.4. Une dégradation structurale de la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl ?

Nous nous intéresserons dans cette partie à la stabilité structurale de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl durant la charge, dans l'optique d'utiliser le matériau actif haut potentiel LNMO au sein d'une électrode composite positive (section 3.1.1). En effet, si l'oxydation de l'électrolyte a déjà été montrée dans la littérature, une question en suspens est de savoir si la dégradation est visible en s'intéressant particulièrement à sa phase cristalline. Pour cela, nous présenterons d'abord la technique utilisée, c'est-à-dire la diffraction de rayons X réalisée *operando* ainsi que la cellule de cyclage puis, nous présenterons les résultats de cette expérience. Enfin, nous concluons sur ces résultats en mettant en perspective les défauts de l'expérience, accompagnés d'une comparaison avec la littérature la plus récente.

### 2.4.1. Diffraction de rayons X *operando*

#### a. Contexte

La visualisation *operando* de l'évolution structurale d'un composé durant le cyclage est une technique utilisée notamment pour suivre les mécanismes de (dés)insertion du lithium dans les matériaux actifs [245]. Dans notre cas, nous utiliserons cette méthode pour observer les changements de structure de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl durant la désinsertion du lithium de la structure hexagonale  $R\bar{3}m$  de la NMC, apparaissant à un voltage maximum d'environ 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Des études ont confirmé récemment la formation de composés de dégradation de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl en charge, et notamment de Li<sub>2</sub>S et de P<sub>2</sub>S<sub>x</sub> [233][246]. L'objectif de notre étude est donc double : confirmer la présence de Li<sub>2</sub>S lors de la charge, et constater l'évolution structurale de la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl.

#### b. Protocole

Pour notre étude, nous utiliserons une cellule DRX *operando* hermétique développée au laboratoire par J-B. Leriche et *al.* [247][38]. Celle-ci, constituée d'acier inoxydable et équipée d'une fenêtre de béryllium, permet le cyclage de batterie sans court-circuit grâce à l'utilisation d'un film de polytéréphtalate d'éthylène (PET) autour du piston comme présenté **Figure 45**.

La batterie tout-solide introduite dans la cellule *operando* est à base de NMC<sub>111</sub>/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/LTO avec une électrode positive composée de NMC<sub>111</sub>/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/VGCF/C45 (38/57/2,5/2,5) et une électrode négative composée de LTO/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/VGCF/C45 (38/57/2,5/2,5). Le montage s'effectue par pressage à chaud (140 °C) dans le but

d'obtenir une batterie auto-supportée, selon le protocole défini section 4.1.1c avec une première étape de densification de 120 mg d'électrolyte à 125 MPa, l'ajout des deux électrodes composites positive et négative à hauteur de 20 mg chacune et l'application d'une pression de 375 MPa. La batterie est maintenue dans la cellule entre la fenêtre de béryllium et le piston sous une pression non quantifiée. L'expérience consiste à réaliser la charge jusqu'à un voltage de 2,8 V vs LTO, soit l'équivalent de 4,35 V vs Li<sup>+</sup>/Li, ceci à température ambiante à un régime de C/20 soit une densité de courant égale 45  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

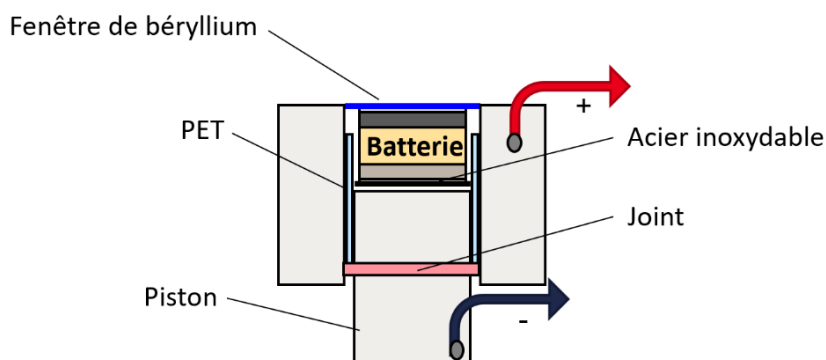
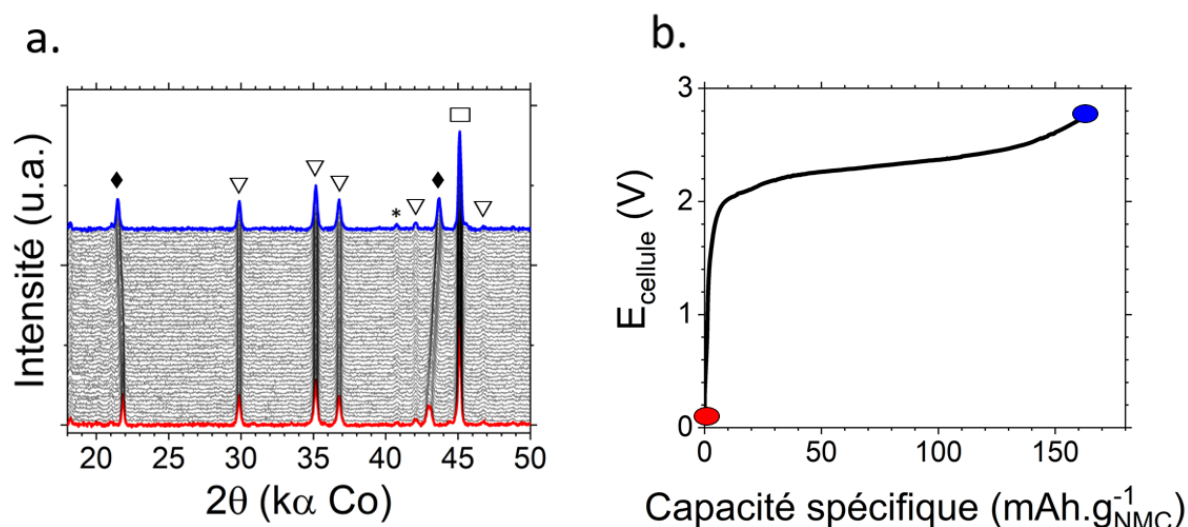


Figure 45: Cellule DRX *in situ* utilisée pour l'étude.

Concernant la partie diffraction des rayons X, un diffractogramme est enregistré toutes les 30 minutes. Le balayage est effectué entre  $2\theta = 18^\circ$  et  $50^\circ$  avec un pas de  $0,03089^\circ$  et une durée de 1,74 secondes pour chaque point.

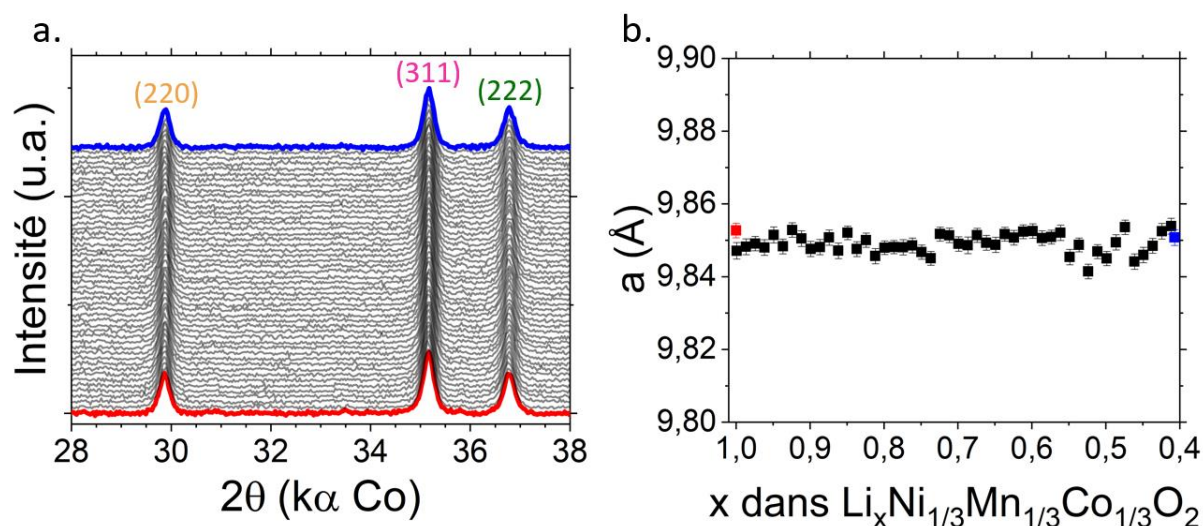
#### 2.4.2. Stabilité structurale de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl

Les résultats de cette expérience réalisée *operando* sont présentés ci-dessous. La Figure 46a montre l'ensemble des diffractogrammes, depuis le premier pris à l'OCV et représenté en rouge au dernier pris en fin de charge et représenté en bleu. Comme attendu lors de la délithiation du NMC, on observe un déplacement des réflexions visibles ici à  $2\theta = 22^\circ$  et  $2\theta = 43^\circ$  pour celle (003) et celle (111) respectivement. Ce déplacement indique une augmentation de la valeur du paramètre de maille hexagonale,  $c$ , comme indiqué à plusieurs reprises dans la littérature [248][249]. La Figure 46b montre la charge galvanostatique correspondante avec une représentation identique de l'OCV en rouge, et de la fin de charge en bleu. On observe une capacité d'environ  $170 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , ce qui est légèrement plus que les  $160 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  attendus. Néanmoins, l'objectif est bien atteint, c'est-à-dire que le voltage de la batterie a été porté à 2,8 V soit 4,35 V vs Li<sup>+</sup>/Li avec une extraction correcte des lithium de la structure du matériau actif positif.



**Figure 46** : Résultats de l'étude par diffraction *operando* réalisée à C/10 jusqu'à 2,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li avec a. l'ensemble des diffractogrammes de l'OCV (rouge) à la fin de la charge (bleu). Les positions de Bragg sont signalées avec Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (▽), NMC<sub>111</sub> (◆), Al (□) ainsi qu'un pic non-assigné (\*) et b. charge correspondante de la batterie avec l'OCV (rouge) et la fin de charge (bleu).

Afin d'observer plus aisément un éventuel changement de la structure de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, la **Figure 47a** présente un zoom des trois réflexions principales à savoir la raie (220) pour  $2\theta = 29,9^\circ$ , celle (311) pour  $2\theta = 35,2^\circ$  et celle (222) pour  $2\theta = 36,8^\circ$ . Il n'est pas possible de distinguer une quelconque différence suivant le diffractogramme. Pour le vérifier complètement, nous avons affiné par la méthode Le Bail l'ensemble des diffractogrammes en séquentiel, c'est-à-dire que chacun des affinements sert de base à l'affinement suivant. Le résultat est présenté **Figure 47b** où l'on constate que le paramètre  $a$  de la maille cubique ne varie pas. Ainsi, la structure ne semble pas modifiée, malgré l'application d'un voltage élevé.

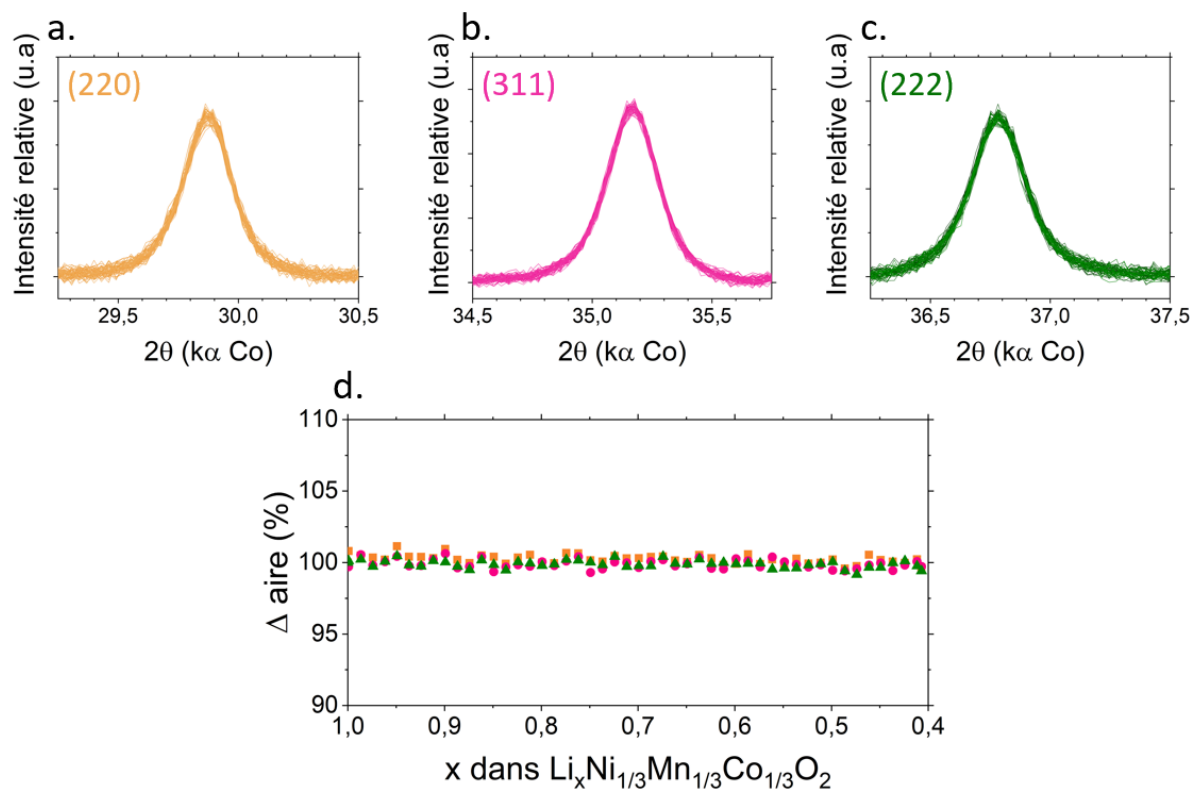


**Figure 47** : Traitement de l'expérience *operando* avec a. un zoom sur les réflexions de fortes intensités de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl et b. l'évolution du paramètre de maille cubique de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl en fonction du cyclage. L'OCV est en rouge et la fin de charge en bleu.

Pour confirmer cette absence de différence, nous avons superposé l'ensemble des pics pour les trois réflexions. La **Figure 48a** présente ainsi la superposition des réflexions (220), la **Figure 48b** la superposition des réflexions (311) et la **Figure 48c** la superposition des réflexions (222). Si celles-ci semblent tout à fait similaires, nous nous en sommes assurés en comparant également l'aire sous les pics. Pour cela, le premier pic obtenu à l'OCV nous a servi de référence, soit 100 % de la surface, puis nous l'avons comparé à tous les autres pics en fonction de l'état de charge ou plus exactement en fonction de la quantité de lithium présente dans la structure de NMC (**Figure 48d**).

D'après ces résultats, il est désormais clair qu'aucune dégradation structurale n'a lieu sur la première charge, quand bien même des dégradations sont rapportées, notamment la formation de Li<sub>2</sub>S visible par Raman [233][246].





**Figure 48** : Etude des trois réflexions les plus intenses de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl avec a. la réflexion (220), b. la réflexion (311), c. la réflexion (222) et d. la comparaison de l'aire des pics en fonction du cyclage sachant que les valeurs sont normées par le premier pic. Autrement dit, l'aire des pics (220), (311) et (222) à l'OCV est égale à 100 %.

### 2.4.3. Conclusion

Ces résultats sont finalement cohérents avec la stabilité électrochimique du Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl présentée section 2.3.2, où nous avons observé une capacité de 2 mAh.g<sup>-1</sup><sub>Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl</sub> sur les 500 mAh.g<sup>-1</sup><sub>Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl</sub> attendus. Seulement 0,4 % de la phase réagit, ce qui est confirmé par la DRX puisqu'aucun chanquement n'est visible dans les diffractogrammes X. Si l'on compare avec la littérature, des études similaires ont récemment été menées et aucun changement de la structure de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl n'a été rapporté [250]. Les auteurs avancent l'hypothèse que la pénétration des rayons X dépasse l'épaisseur de l'électrode composite, et donc que l'argyrodite du séparateur est visible sur le diffractogramme X. Celle-ci étant présente en plus grande quantité, les éventuels changements de structure sont camouflés par l'intensité des pics du séparateur, ce qui semble être une explication cohérente avec nos résultats. La technique de diffraction des rayons X *operando* n'est donc pas si appropriée pour l'observation de la dégradation de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl à un potentiel élevé.

## 2.5. Bilan

Dans cette partie, une synthèse pilote de 100 g du composé Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl a été réalisée avec succès. En effet, d'après la combinaison des techniques de diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, impédance et cyclage galvanostatique, il ressort que cette argyrodite (A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl) présente une phase quasi-pure et conductrice ionique, avec une stabilité chimique comprise entre 0,7 - 2,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Dans la suite de ce chapitre, nous vérifierons le fonctionnement de cet électrolyte en système de batterie tout-solide fabriquée par voie sèche.

### 3. Formulation et ingénierie d'électrodes par voie sèche

Comme abordé dans le chapitre I section 4.3.1, le procédé par voie sèche consiste à mélanger les particules d'électrolyte permettant la percolation ionique, la matière active assurant le stockage du lithium, et les additifs carbonés permettant la conductivité électronique et donc la recombinaison des charges positives et négatives. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la méthode de mélange ainsi qu'à la caractérisation des performances électrochimiques des électrodes selon la formulation employée. L'étude sera divisée en deux parties : premièrement la partie cathodique et deuxièmement la partie anodique.

#### 3.1. Viabilité de l'électrode composite positive

Nous nous intéresserons dans cette partie à deux matériaux actifs positifs : LNMO et NMC. Pour le premier, nous développerons un procédé d'enrobage dans le but d'éviter des réactions interfaciales entre les particules de LNMO et l'argyrodite. Pour le deuxième, nous nous intéresserons également à l'impact de la pression de fabrication sur la réversibilité des réactions électrochimiques de (dé)lithiation.

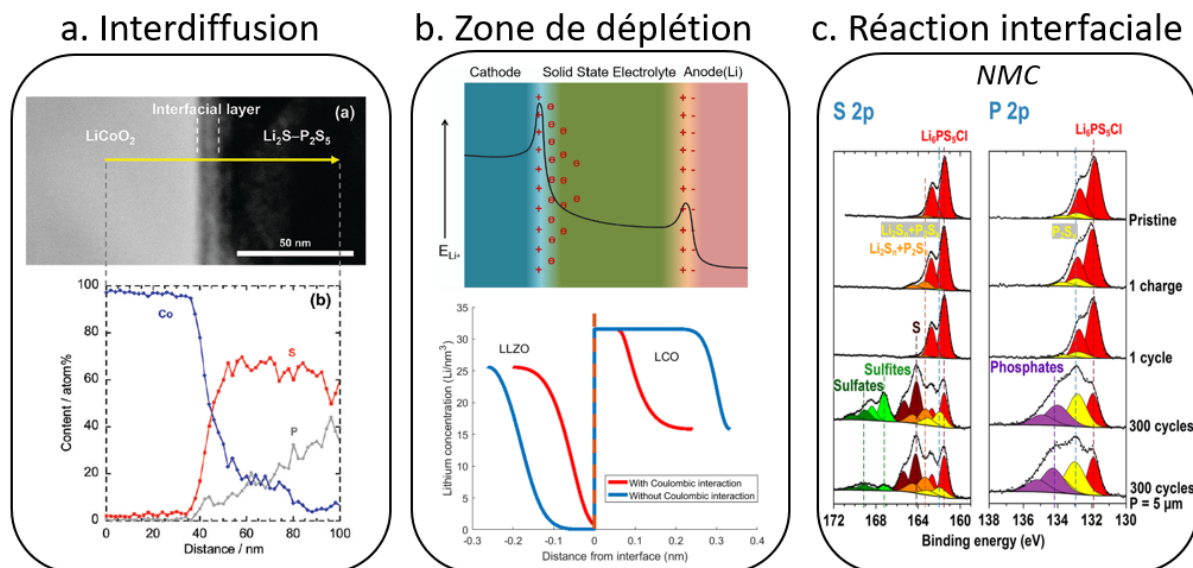
##### 3.1.1. Electrode positive à base de LNMO

###### a. Vers un haut potentiel

###### i. Contexte

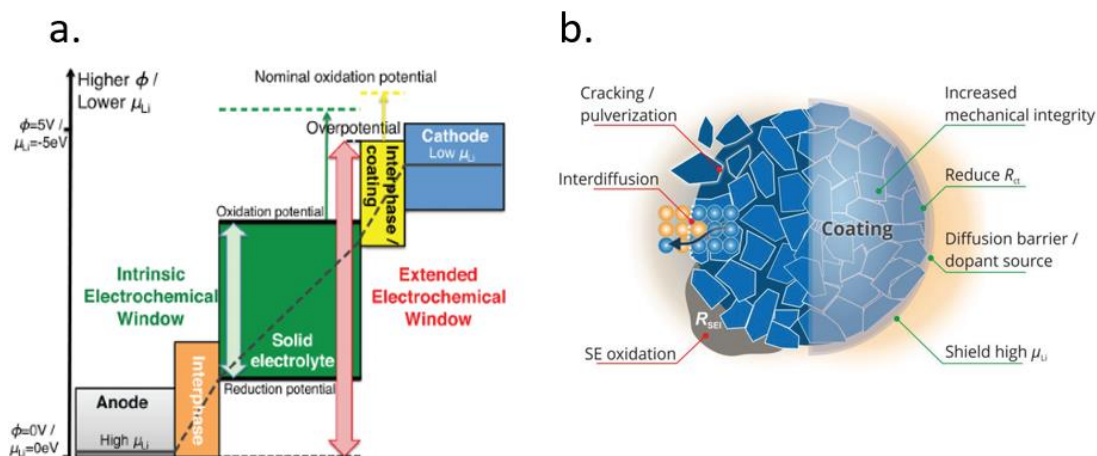
Après avoir caractérisé la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, nous allons ici nous intéresser à la compatibilité entre électrolyte et matière active à haut potentiel. En effet, l'instabilité des électrolytes solides au contact de matériaux actifs positifs est connue et discutée dans la littérature depuis plusieurs années. Si l'on se concentre sur les électrolytes inorganiques à base de soufre, trois problèmes majeurs ont déjà été rapportés [251]. Premièrement, un mécanisme d'interdiffusion (**Figure 49a**) se produit à l'interface avec la matière active, c'est-à-dire que l'on assiste à la migration d'un élément du matériau actif vers l'électrolyte [252][253]. Egalement, le phénomène de zone de déplétion (**Figure 49b**) a été soulevé à maintes reprises [254][255][256][252][257], provoquée par une différence de potentiel électrochimique entre l'électrolyte et le matériau actif et créant ainsi des lacunes de lithium côté électrolyte et une accumulation de lithium côté matériau actif [258]. Les électrolytes solides sont très sensibles à la variation de composition en lithium, ce qui peut générer des couches isolantes

importantes. Enfin, et spécifiquement pour les combinaisons MA/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (MA = LCO, NMC, LMO), Auvergniot et *al.* ont démontré, par XPS (**Figure 49c**), la formation de polysulfures, de soufre élémentaire et de P<sub>2</sub>S<sub>x</sub> [134][259].



**Figure 49** : Résumé des problèmes liés aux interfaces matière active/électrolyte solide avec a. le phénomène d'interdiffusion d'espèces [252] b. le phénomène de zone de déplétion avec (en haut) la représentation schématique des lacunes de lithium côté électrolyte et de l'excès de lithium dans les sites interstitiels du matériau actif positif [258] et (en bas) la modélisation de la concentration de lithium selon la distance de l'interface entre LLZO et LCO [260] et c. le phénomène de réaction interfaciale avec l'évolution d'espèces secondaires en fonction du cyclage [134].

D'après ces informations, il apparaît donc nécessaire de protéger les matériaux actifs d'une éventuelle réaction avec l'électrolyte solide. Afin de mieux comprendre ce phénomène, le diagramme schématique (**Figure 50a**) présente les fenêtres de stabilité électrochimique des électrodes et de l'électrolyte en fonction du potentiel chimique et du potentiel thermodynamique. En vert est représentée la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, et en bleu et noir sont respectivement représentées les fenêtres de stabilités de la cathode et de l'anode. Or, celles-ci ne coïncident pas avec celle de l'électrolyte. L'enrobage, ou « coating » de la matière active positive, intervient ici en jaune afin d'étendre le domaine de stabilité électrochimique de la cathode. Idéalement, cette couche tampon agit donc de la même façon que la SEI dans les batteries Li-ion classiques, et assure la réversibilité du mécanisme de (dé)lithiation, en évitant une oxydation de l'électrolyte à chaque charge. La **Figure 50b** représente les effets pratiques d'un enrobage, qui amène, avec la protection électrochimique, une protection contre l'interdiffusion des cations et une stabilité mécanique.



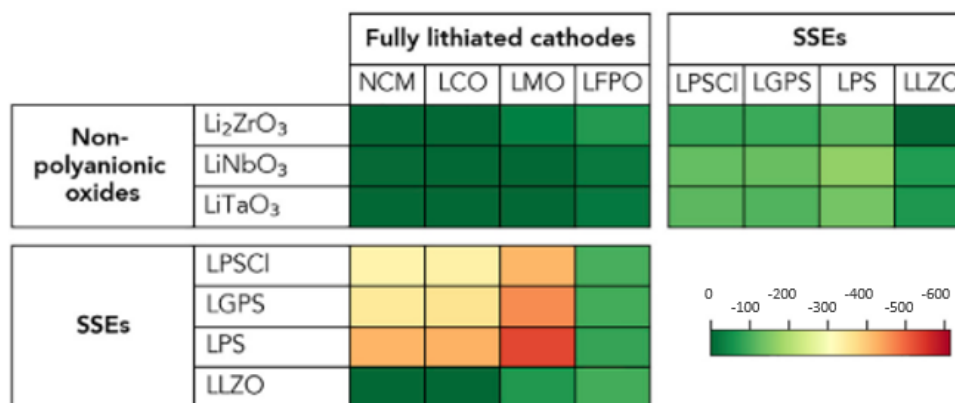
**Figure 50** : a. Diagramme schématisant les stabilités électrochimiques selon le potentiel chimique du lithium [261] et b. mise en évidence des effets bénéfiques de l'enrobage de matériau actif [205].

Nous tenterons donc dans cette partie de réaliser un enrobage de matériau actif afin d'améliorer ses performances électrochimiques. En point de départ de cette étude, il sera nécessaire d'avoir une idée préalable de la compatibilité entre le matériau actif choisi et le composé d'enrobage.

## ii. Enrobages possibles

Afin d'avoir un aperçu de la compatibilité entre électrolyte et matériau actif, la technique de calculs reposant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est grandement utilisée car elle permet de renseigner sur les éventuelles instabilités entre deux composés suivant leurs stœchiométries dans un mélange, ceci uniquement à l'aide de leurs énergies de formation. Il est toutefois nécessaire de vérifier expérimentalement ces résultats DFT, puisque la fenêtre de stabilité est parfois minimisée si les phases théoriques considérées comme stables ne se forment pas [240]. Ces dernières années, une multitude de composés a été balayée, notamment par le groupe de G. Ceder [262], afin de réduire le champ de possibilités aux expérimentateurs. Le résultat de ces calculs est l'enveloppe convexe de plus basse enthalpie, où l'on retrouve pour chaque composition du mélange la formation d'un éventuel produit plus stable [263], sans certitude qu'il se formera. Lors d'un balayage pour de nombreux matériaux, les résultats issus du groupe de G. Ceder sont généralement présentés par un tableau avec une échelle de couleur correspondant aux énergies de réaction entre les deux composés. La **Figure 51** représente ce type de données issues des enveloppes convexes obtenues entre les matériaux actifs et électrolytes, les matériaux actifs et matériaux d'enrobage, et les matériaux d'enrobage et électrolytes communément utilisés. Si l'on s'intéresse aux prédictions entre matériaux

actifs et Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, on observe une très faible enthalpie de formation, signifiant la facilité de former un produit plus stable et traduisant donc l'instabilité entre les deux composés initiaux. On constate aussi que des matériaux d'enrobage tels que Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub>, LiNbO<sub>3</sub> et LiTaO<sub>3</sub> sont stables par rapport à tous les matériaux actifs (NMC, LCO, LMO, LFP), mais également par rapport aux électrolytes solides proposés.



**Figure 51** : Résultats DFT du balayage des enrobages possibles vs différents matériaux actifs et électrolytes [262]. L'échelle de couleur correspond à l'énergie de réaction (meV/atome) avec un dégradé du vert (stable) au rouge (instable).

Par une approche expérimentale concrète, on constate que l'enrobage LiNbO<sub>3</sub> est également considéré comme efficace avec une capacité supérieure et une diminution de l'impédance, et ce pour des batteries basées sur NMC [264][265], LCO [256][252][266] et LMO [255].

Le candidat LiNbO<sub>3</sub> ayant donc déjà fait ces preuves sur des matériaux actifs classiques avec des potentiels inférieurs à 4,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li, nous avons choisi pour notre étude l'enrobage de particules du matériau haut potentiel LNMO synthétisé au laboratoire. En effet, nous avons abordé au chapitre I le prix et les conditions d'extraction du cobalt. Le LNMO permet, premièrement, de s'affranchir de cet élément et deuxièmement, d'accéder à un voltage nominal supérieur puisque la (dé)lithiation du LNMO repose sur le couple Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>4+</sup> aux alentours de 4,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Evaluer la stabilité de l'enrobage LiNbO<sub>3</sub> à ce voltage permettra de statuer sur son efficacité à haut potentiel.

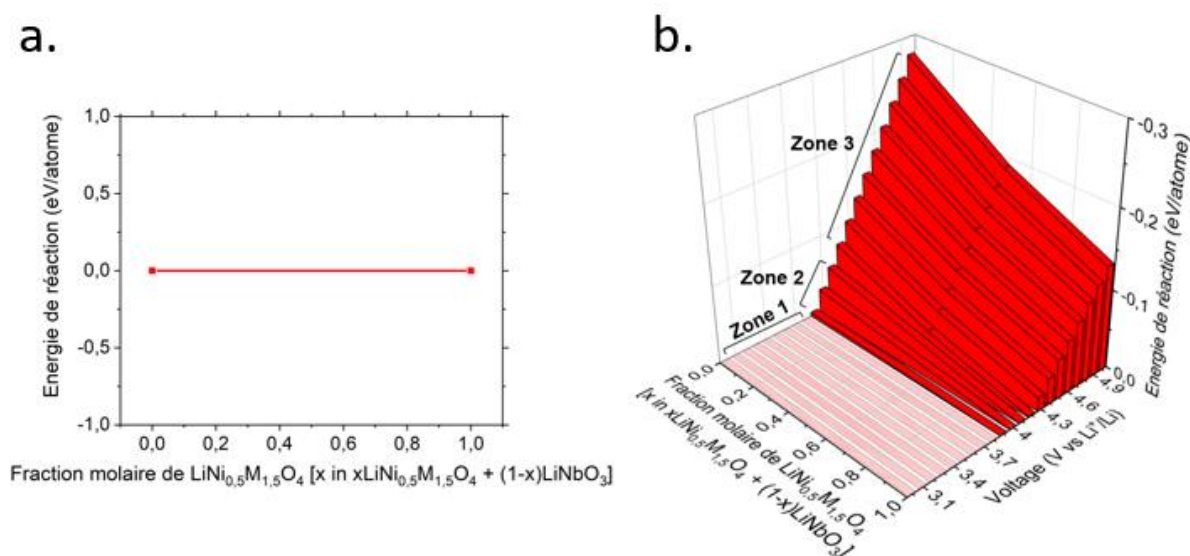
### iii. Approche DFT

Afin d'avoir une idée sur la stabilité de l'enrobage des particules de LNMO par LiNbO<sub>3</sub> (noté ci-après LNbO), nous avons réalisé nos propres prédictions DFT via la plateforme en ligne du groupe de G. Ceder (<https://next-gen.materialsproject.org/>) [267]. Cette interface comporte une importante base de données incluant, entre autres, des

informations cristallographiques mais aussi les énergies de formation des composés listés, et ce aussi pour les deux matériaux qui nous intéressent. A partir de ces informations, nous avons pu obtenir l'enveloppe convexe de plus basse énergie en fonction de la composition de LNMO et de LNbO. La **Figure 52a** présentée ci-dessous montre l'absence de réaction spontanée entre les deux composés, avec une énergie de réaction constante de 0 eV/atome quelle que soit la composition du mélange. La **Figure 52b** quant à elle présente l'énergie de réaction en fonction du voltage vs Li<sup>+</sup>/Li.

On distingue ainsi trois zones qui correspondent chacune aux phénomènes suivants :

- **Zone 1** de 3 V à 3,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li : stabilité entre les deux phases
- **Zone 2** de 3,9 et 4,1 V vs Li<sup>+</sup>/Li : instabilité due à la décomposition de LNbO
- **Zone 3** de 4,2 V et 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li : instabilité due à l'interface LNMO/LNbO



**Figure 52** : Prédications DFT via la plateforme Materials Project avec l'enveloppe convexe de plus faible énergie entre LNMO et LNbO a. en fonction de la fraction molaire de LNbO et b. de la fraction molaire et du voltage.

Le **Tableau 6** ci-dessous détaille les réactions de décomposition obtenues pour les Zones 2 et 3. D'après la DFT, l'enrobage de LNbO sur le LNMO est stable jusqu'au potentiel de 3,9 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Passé cette valeur, on constate que le LNbO seul est instable, avec néanmoins une très faible énergie de réaction. En augmentant le voltage, une réaction apparaît à  $x = 0,5$  avec, toutefois, une énergie supérieure à celle de la décomposition du LNbO.

Voltage (V vs Li <sup>+</sup> /Li)	Valeur de x	Réaction
3,9	0	LiNbO <sub>3</sub> → 0,33 LiNb <sub>3</sub> O <sub>8</sub> + 0,17 O <sub>2</sub> + 0,67 Li <sup>+</sup> + 0,67 e <sup>-</sup>
4,0 - 4,1	0	LiNbO <sub>3</sub> → 0,5 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 0,25 O <sub>2</sub> + Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>
4,2 - 5	0	LiNbO <sub>3</sub> → 0,5 Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + 0,25 O <sub>2</sub> + Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>
	0,5	0,5 LiMn <sub>1,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub> + 0,5 LiNbO <sub>3</sub> → 0,75 MnO <sub>2</sub> + 0,25 Nb <sub>2</sub> NiO <sub>6</sub> + 0,25 O <sub>2</sub> + Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>
	1	LiMn <sub>1,5</sub> Ni <sub>0,5</sub> O <sub>4</sub> → 0,5 MnNiO <sub>3</sub> + MnO <sub>2</sub> + 0,25 O <sub>2</sub> + Li <sup>+</sup> + e <sup>-</sup>

**Tableau 6** : Réactions de décomposition obtenues par DFT via la plateforme Materials Project.

Ces prédictions sont à nuancer puisqu'elles restent du domaine de la théorie et sont basées uniquement sur la thermodynamique. Or, le contexte bibliographique précédent a montré que le LNbO était stable expérimentalement vis-à-vis de nombreuses matières actives, à des potentiels supérieurs à 4 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Nous insistons donc ici sur le fait que ces résultats DFT ne sont qu'un guide pour les expérimentateurs, car ils ne garantissent pas que les phases théoriques de plus faible énergie vont réellement se former. Pour illustrer ceci, on peut prendre l'exemple du silicium et de la phase Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> qui est pourtant une phase métastable donc pas la plus favorable énergétiquement.

## b. Enrobage de LNMO par LNbO

Nous nous attacherons dans cette partie à étudier l'enrobage pratique du LNMO par LiNbO<sub>3</sub> (noté LNbO-LNMO). Dans un premier temps, nous présenterons le LNMO suivi de sa caractérisation par diffraction des rayons X. Dans un deuxième temps, nous présenterons le protocole d'enrobage par la technique dite « spray-dryer » ainsi que la caractérisation des particules résultantes. Nous détaillerons les résultats électrochimiques obtenus en batterie tout-solide et tâcherons d'extraire le voltage maximum soutenable par l'interface Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/LNbO/LNMO.

### i. Synthèse et caractérisations de LNMO

#### ▪ Synthèse

Détaillé dans le chapitre I, le LNMO est un matériau actif à haut potentiel cristallisé dans une structure spinelle. La synthèse a été réalisée par l'ingénieur de recherches R. David, selon une réaction de coprécipitation développée au sein de la plateforme prototypage du laboratoire.

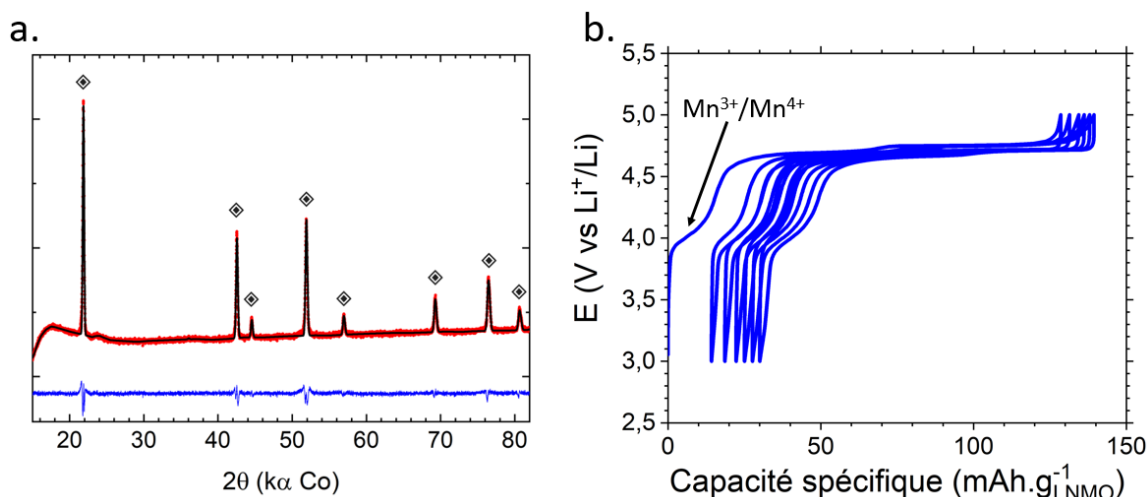


- Caractérisations

La **Figure 53a** présente l'affinement du diffractogramme X de la poudre obtenue par coprécipitation selon la méthode Le Bail dans le domaine cristallin du groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$ . Le paramètre de maille  $a$  obtenu est égal à 8,182 (2) Å ce qui est cohérent avec les paramètres rapportés dans la littérature pour la structure dite « désorganisée », où les atomes de Mn et de Ni occupent les sites octaédriques de manière aléatoire [67]. Le cyclage galvanostatique présenté **Figure 53b** confirme la structure désorganisée avec l'oxydation de Mn<sup>3+</sup> en Mn<sup>4+</sup> à 4 V vs Li<sup>+</sup>/Li. La batterie Li/LNMO est réalisée en Swagelok avec un électrolyte liquide LP30, une électrode négative de lithium métal et une électrode positive de LNMO (1,3 mAh.cm<sup>2</sup>) correspondant à 10 mg de composite LNMO/C45 (9/1) mélangée au mortier. Le régime employé est fixé à C/10 en charge et en décharge à température ambiante.

Par ailleurs, on observe un déplacement de la courbe galvanostatique vers la droite ce qui traduit une mauvaise efficacité coulombique caractéristique de la décomposition de l'électrolyte liquide à haut potentiel. Ainsi, l'objectif de travailler avec des électrolytes solides fait sens, pour éviter cette réactivité du LNMO dans un système électrochimique classique à base de LP30.

- ii. Enrobage par LNbO et caractérisations du dépôt

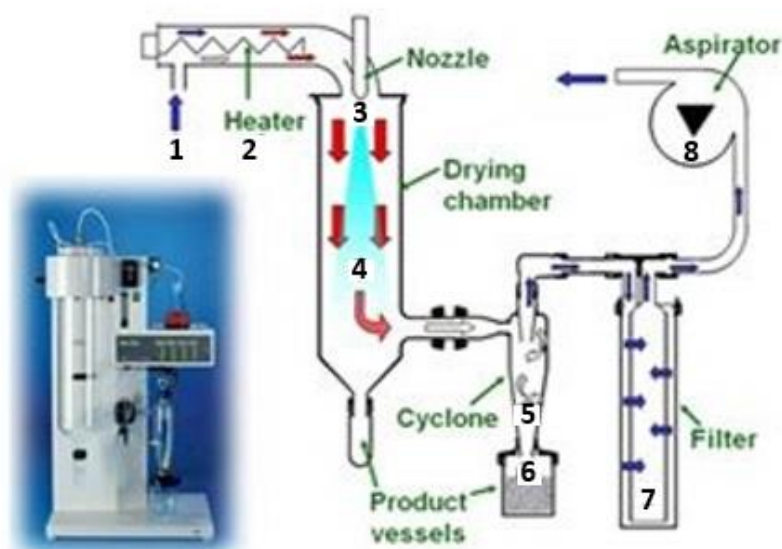


**Figure 53** : Caractérisations de la poudre de LNMO préparée par coprécipitation avec a. le diffractogramme X et l'affinement par la méthode LeBail dans le groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  où les positions de Bragg du LNMO sont représentées en  $\blacklozenge$  et b. le cyclage galvanostatique d'une demi cellule Li/LNMO en utilisant un électrolyte liquide LP30.

- Protocole

L'enrobage des particules de LNMO précédemment synthétisées a été réalisé par la technique de séchage par atomisation (« spray dryer » en anglais) similaire à celle

utilisée par Ohta et *al.* en 2007 [266]. Pour cela, on prépare une solution d'éthoxide de lithium et d'éthoxide de niobium  $C_{10}H_{25}NbO_5$  dans l'éthanol en conservant la stœchiométrie de la publication, c'est-à-dire 0,2 % massique de  $Li^0$ , 8,9 % massique de  $C_{10}H_{25}NbO_5$  et 90,9 % massique d'EtOH, respectivement 1,4 %, 1,4 % et 97 % en pourcentage molaire. Le pourcentage de masse sèche, autrement dit, de masse de LNMO à enrober, est par ailleurs identique à Ohta et *al.* et fixé à 66 %, et le pourcentage en masse attendue de l'enrobage est d'environ 3 % de LNbO pour 97 % de LNMO. Cette suspension est réalisée en boîte à gants sous argon. Avant aspiration de la suspension, l'équipement est préalablement rincé par une solution d'EtOH. La **Figure 54** présente un schéma de l'appareillage où les différentes parties du dispositif sont annotées. La solution de précurseurs contenant les particules de LNMO entre en (1), et passe dans une buse portée à 140 °C (3). Le solvant, pulvérisé sous forme d'un brouillard de fines gouttes, est évaporé dans la chambre (4), et la poudre est entraînée dans le cyclone puis récupérée dans la recette (6). On sèche ensuite la poudre pendant 9 heures à température ambiante et sous vide à l'aide d'un four à boules Büchi B-585. Enfin, la poudre est placée dans un four sous air à 400 °C pendant une heure pour former l'oxyde lithié de niobium.



**Figure 54** : Principe du spray-dryer avec (1) l'entrée de la suspension, (2) la zone de chauffage, (3) l'évaporation via la buse et le passage dans la chambre (4), puis la récupération de la poudre enrobée dans le cyclone (5) et la recette (6).

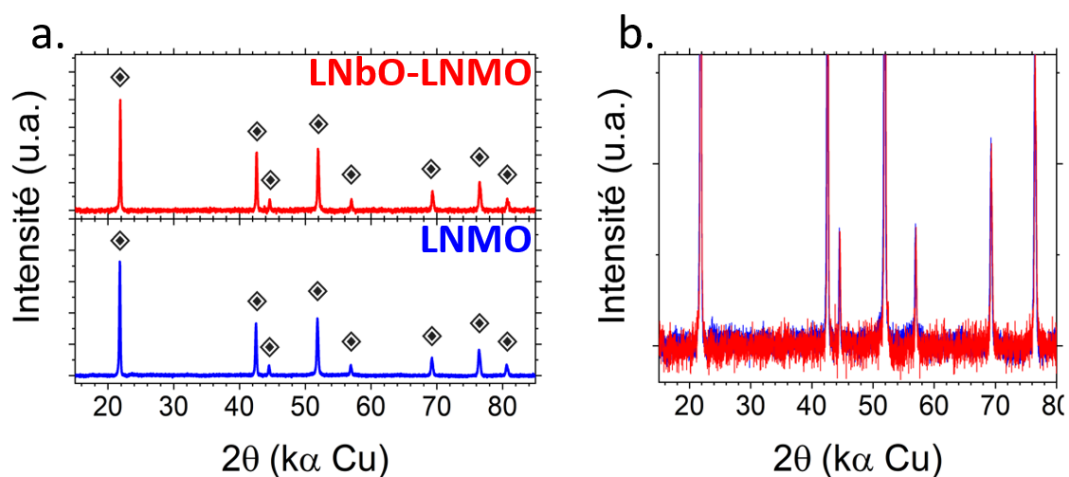
- Caractérisations par diffraction des rayons X et microscopies électroniques

Cette partie décrit les caractérisations de base effectuées sur l'enrobage de LNbO-LNMO. Dans un premier temps, nous montrerons la diffraction des rayons X de

l'enrobage. Puis, nous présenterons l'observation des particules par microcopies électroniques afin de déterminer l'homogénéité de l'enrobage ainsi que son épaisseur et sa cristallinité.

○ *Diffraction des rayons X*

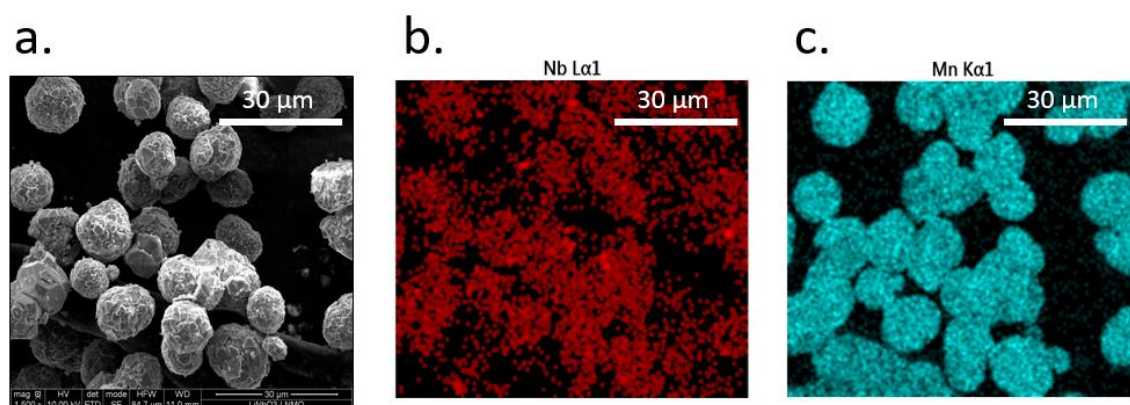
Les diffractogrammes X des poudres LNMO et LNbO-LNMO sont présentés dans la **Figure 55a**. La phase LNbO n'apparaît pas dans le diagramme de l'échantillon enrobé, signifiant donc que l'enrobage n'est pas cristallin ou que son épaisseur n'est pas suffisante pour être détectée. Une observation par microscopie est nécessaire pour confirmer ou non ces deux hypothèses. De plus, un zoom est présenté **Figure 55b**, dans lequel on ne discerne pas la présence de pic supplémentaire.



**Figure 55** : Comparaison des diffractogrammes X obtenus sur la poudre LNMO (bleu) et la poudre LNbO-LNMO (rouge) avec a. profil complet et b. zoom sur les réflexions. Les réflexions de LNMO sont indiquées (◆).

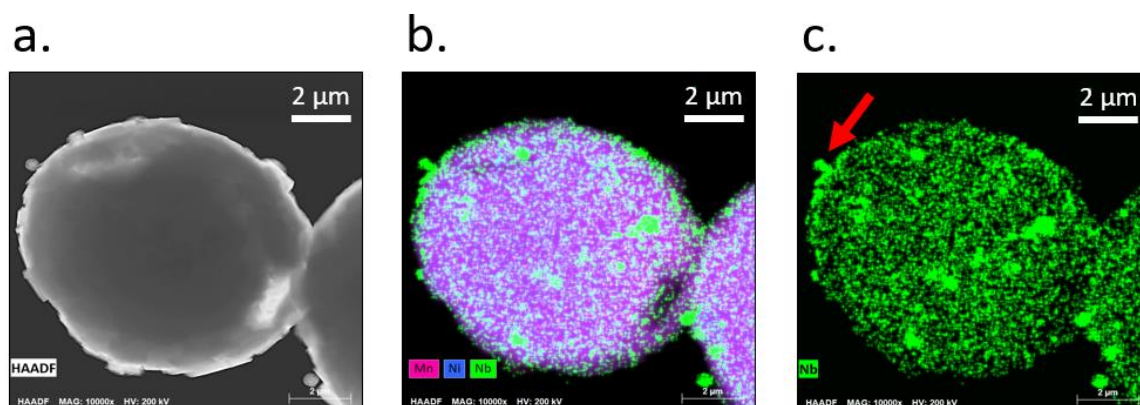
○ *Microscopies électroniques*

Les images de la **Figure 56** ci-dessous présentent des clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (MEB) et prouvent le dépôt d'atomes de Nb sur le LNMO. Premièrement, on constate que le protocole d'enrobage n'a pas modifié la morphologie des particules (**Figure 56a**). On retrouve en effet des particules sphériques d'environ 15 μm de diamètre. Deuxièmement, les cartographies EDX (**Figure 56b** et **Figure 56c**) montrent une superposition des atomes de Nb sur les atomes de Mn. D'après ces images, on peut avancer que le dépôt d'un composé à base de Nb a été réalisé avec succès.



**Figure 56** : Particules de LNbO-LNMO a. observation par électrons secondaires b. cartographie EDX des atomes de Nb (rouge) et c. cartographie EDX des atomes de Mn (bleu).

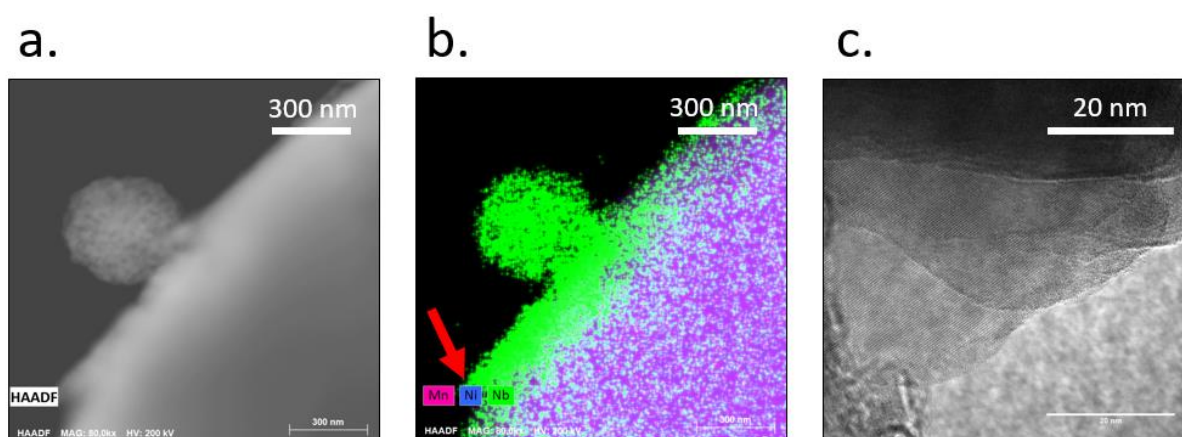
Des clichés par microscopie électronique à transmission (MET) ont également été réalisés à l'aide de S. Cretu et A. Demortière, respectivement doctorante et chargé de recherches au LRCS. Les images de la **Figure 57** ci-dessous montrent l'homogénéité générale du dépôt. Par HAADF (high-angle annular dark-field imaging), on distingue des zones plus ou moins larges malgré l'observation ponctuelle de boules à la surface de la particule (**Figure 57a**). La cartographie EDX des éléments permet de différencier les atomes, avec des Mn et des Ni bien présents au centre et des Nb sur les bords (**Figure 57b**). La **Figure 57c** vient compléter ceci avec la cartographie des Nb seuls, pour une meilleure visualisation de leur répartition. On constate que le dépôt couvre bien toute la particule, avec néanmoins la présence d'aspérités de forme sphérique mentionnées précédemment.



**Figure 57** : Particule de LNbO-LNMO a. observation par HAADF b. cartographie EDX des atomes de Mn (rose), Ni (bleu) et Nb (vert) et c. cartographie des atomes de Nb (vert) seuls.

Afin de caractériser cette protubérance mise en évidence par la flèche rouge **Figure 57c**, nous avons poussé l'observation en augmentant le grossissement. En premier lieu, une simple observation par HAADF nous a permis de caractériser le diamètre de la

protubérance, d'environ 450 nm (**Figure 58a**). Nous avons ensuite réalisé une cartographie des éléments, où la qualité de l'enrobage est questionnable, avec une épaisseur supérieure à 200 nm à certains endroits (**Figure 58b**). Enfin, une observation haute résolution, signalée à l'endroit de la flèche rouge a été réalisée et on peut apercevoir les plans inter-atomiques (**Figure 58c**) montrant une organisation et donc la cristallinité de l'enrobage, non observable par DRX, la couche d'enrobage étant trop fine.



**Figure 58** : Interface LNbO/LNMO a. observation par HAADF b. cartographie EDX des atomes de Mn (rose), Ni (bleu) et Nb (vert) et c. observation haute résolution de l'enrobage.

Grâce à ces images, nous avons également souhaité confirmer le pourcentage massique attribuable à l'enrobage par LNbO, estimé précédemment à 3 % de LNbO. Connaissant les diamètres des particules ainsi que les masses volumiques des composés, nous avons pu estimer ce pourcentage par les formules simples telles que  $V_T = V_1 + V_2$ ,  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ ,  $r_T = r_1 + r_2$  et  $m = \rho \times V$ , en utilisant l'indice (1) pour la particule de LNMO et l'indice (2) pour l'enrobage. Les caractéristiques des deux sont rassemblées dans le **Tableau 7**.

Composé	Rayon (cm)	Volume (cm <sup>3</sup> )	Densité (g.cm <sup>-3</sup> )	Masse (g)
LNMO	$5.10^{-4}$	$5,24.10^{-10}$	4,39	$2,3.10^{-9}$
LNbO	$2,2.10^{-5}$	$7,22.10^{-11}$	4,65	$3,36.10^{-10}$

**Tableau 7** : Caractéristiques des deux composés. Les rayons des particules sont extraits des images TEM.

Ainsi, on peut calculer la masse totale de la particule enrobée soit  $m_T = m_1 + m_2 = 2,64.10^{-9}$  g, ce qui correspond à une composition de 87 % de LNMO et 13 % de LNbO. Ceci est quatre fois supérieur au pourcentage attendu, ce qui laisse supposer une hétérogénéité de l'enrobage selon les particules de LNMO observées, avec d'autres moins bien enrobées.

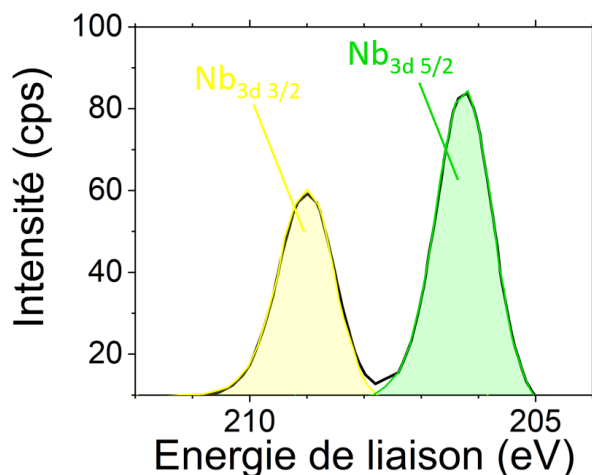
En conclusion, nous avons effectivement un enrobage sur toute la particule présentée ici mais sans contrôle de l'épaisseur, avec ici une couche de plus de 200 nm. Le but de ces particules étant une utilisation en batterie, il est nécessaire de s'intéresser à leur conductivité électronique afin de s'assurer de ne pas avoir déposé une couche trop épaisse et isolante. La prochaine section s'intéressera donc à la caractérisation de la conductivité électronique du matériau enrobé.

- Caractérisations complémentaires de la composition de l'enrobage

D'après les résultats précédents, nous avons enrobé avec succès les particules de LNMO par une couche assez homogène contenant du niobium. Nous nous sommes donc posés la question de savoir si nous avons effectivement déposé le composé attendu, c'est-à-dire du LNbO. Pour cela, nous présenterons ci-après deux techniques utilisées pour connaître la composition du dépôt : la spectrométrie photoélectronique X et la diffraction électronique.

- *Spectrométrie photoélectronique X*

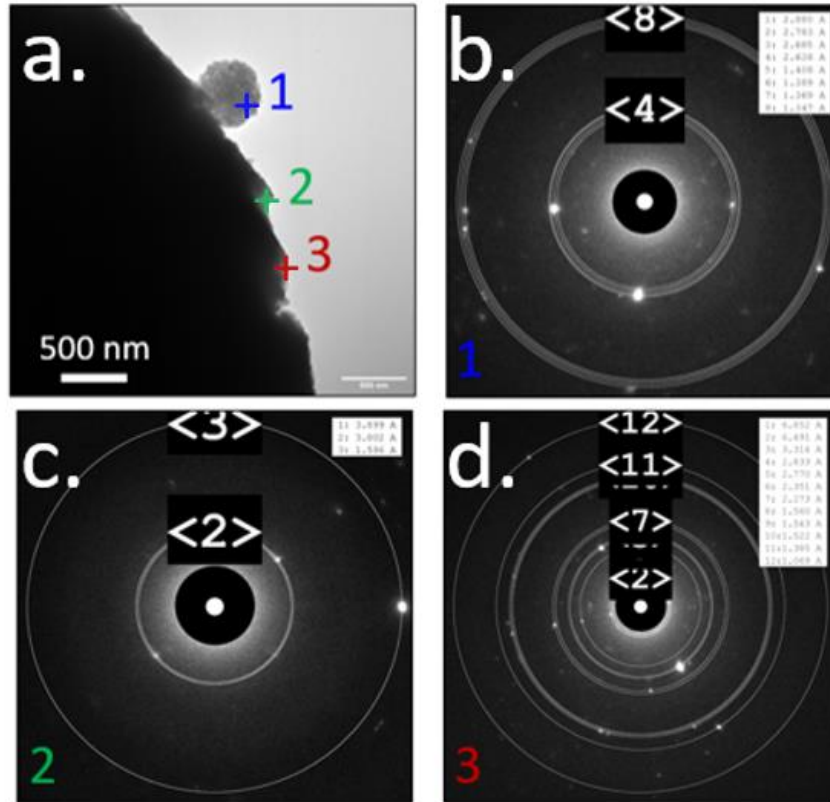
Afin d'avoir une information complémentaire sur la couche déposée, les échantillons ont été envoyés à Pau pour une étude surfacique par spectrométrie photoélectronique (XPS) grâce à la collaboration de C. Barcha, doctorant entre l'entreprise Renault, le LRCS et l'Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (IPREM). En effet, la technique XPS permet d'accéder au degré d'oxydation des éléments par l'étude des photoélectrons émis après bombardement de l'échantillon par des rayons X. La **Figure 59** présente le spectre de la poudre enrobée dans la zone des orbitales 3/2 et 5/2 du Nb. Les deux pics observés correspondent aux énergies de liaison rapportées dans littérature [268], indiquant un degré d'oxydation du niobium égal à +5 dans le composé d'enrobage. Néanmoins, si ceci est cohérent avec le composé LNbO, il n'existe aucune certitude sur la composition de cet enrobage, qui pourrait être du Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou tout autre composé contenant du Nb<sup>5+</sup>.



**Figure 59** : Spectre présentant les pics de cœur XPS de Nb 3d. Le traitement des données effectué par C. Barcha indique la présence du pic de l'orbitale 3/2 centré à 209 eV (jaune) et du pic de l'orbitale 5/2 centré à 206 eV (vert).

○ *Diffraction électronique*

Dans le but d'obtenir une seconde preuve de la présence du LNbO, nous avons approfondi l'analyse de nos clichés MET de caractérisation de l'enrobage. En effet, nous avons traité ces données en réalisant une étude de diffraction électronique. La **Figure 60a** présente la particule enrobée ainsi que trois zones d'intérêt, avec la zone 1 située dans la protubérance sphérique déjà abordée précédemment et les zones 2 et 3 situées à deux endroits du dépôt. Le choix de ces zones s'explique par notre questionnement quant à l'uniformité du produit déposé, soit un doute sur ces différentes morphologies d'enrobage et leurs cristallisations dans un groupe d'espace identique. Les **Figure 60b**, **Figure 60c** et **Figure 60d** correspondent aux zones 1, 2 et 3 et présentent les clichés de diffraction électronique réalisés en collaboration avec S. Cretu. Chaque point lumineux représente une intensité, et sa distance au centre mesurable dans l'espace réciproque est convertie et permet de remonter à une valeur de  $d_{hkl}$ . Cette valeur est ensuite comparée à la fiche cristallographique référence du matériau supposé.



**Figure 60** : Clichés MET avec a. l'observation haute résolution comportant les trois zones d'intérêt b. la diffraction électronique de la zone 1 c. la diffraction électronique de la zone 2 et d. la diffraction électronique de la zone 3.

Les distances  $d_{hkl}$  obtenues sont récapitulées dans le **Tableau 8** suivant. il semblerait que les zones d'intérêt 1 et 3 cristallisent dans le groupe d'espace  $P12m1$  du  $Nb_2O_5$  et que la zone d'intérêt 2 cristallise dans le groupe d'espace  $R3c$  du  $LiNbO_3$ . Néanmoins, la différence entre les deux structures n'est pas aisée et la cristallinité est mauvaise.

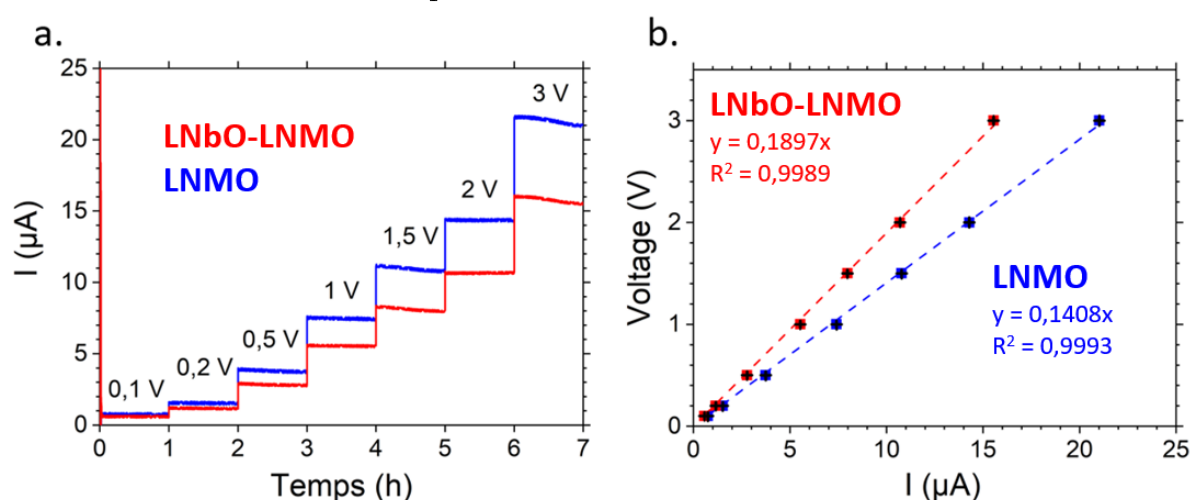
Zone	2 x 1/1 nm	d (Å)	Plan	Structure
1	7,07	2,8289		$Nb_2O_5$
	7,57	2,6420		
	15,07	1,3271		
2	2,22	3,8314		$LiNbO_3$
	6,24	3,2051		
	6,72	2,9762		
3	7,113	2,8118		$Nb_2O_5$
	3,013	6,6379		
	13,04	1,5337		

**Tableau 8** : Attribution des plans cristallins issus des clichés de diffraction électronique.



- Evaluation de la conductivité électronique

En utilisant la méthode Hebb-Wagner présentée dans le chapitre II, nous avons réalisé la comparaison entre LNMO et LNbO-LNMO. Pour cela, 200 mg de matériau sont pressés à 5 T en pastille de 10 mm dans les dispositifs classiques de cellule tout-solide. Les épaisseurs sont de 0,766 mm pour l'échantillon LNMO et 0,724 mm pour l'échantillon LNbO-LNMO, correspondant à des porosités de 18 % et 23 % respectivement (calculées par rapport à la masse volumique de LNMO seule, soit  $4,27 \text{ g.cm}^{-3}$ ). La **Figure 61a** présente les chronoampérométries de 0,1 V à 3 V avec des étapes d'une heure, et la **Figure 61b** présente l'application de la loi d'Ohm avec la régression linéaire menant aux valeurs de résistances électroniques.



**Figure 61** : Etude de la conductivité électronique de la poudre LNMO (bleu) et LNbO-LNMO (rouge) avec a. la chronoampérométrie avec des étapes d'une heure réalisée à 0,1 V, 0,2 V, 0,5 V, 1 V, 1,5 V, 2 V et 3V et b. application de la loi d'Ohm et régression linéaire sur les points expérimentaux permettant de calculer  $R_e$ .

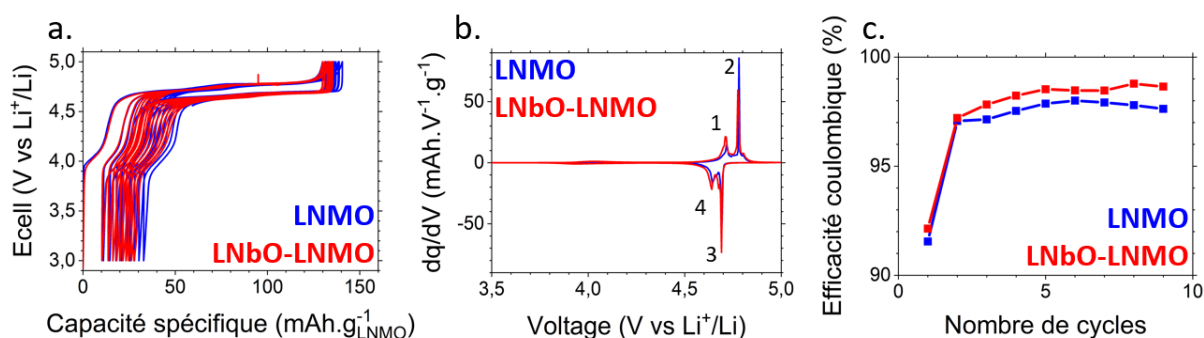
D'après les pentes des deux droites et la dimension des pastilles, on trouve des valeurs de conductivités électroniques plutôt similaires et égales à  $7.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  et  $5.10^{-7} \text{ S.cm}^{-1}$  pour la poudre LNMO et pour LNbO-LNMO. Ainsi, l'enrobage provoque la faible diminution de la conductivité électronique, ce qui pourrait impacter négativement les performances lors du cyclage avec une résistance plus importante.

### iii. Résultats électrochimiques

- Vérification en électrolyte liquide

Dans un premier temps, nous avons vérifié que la présence de l'enrobage ne perturbe pas les performances électrochimiques du LNMO. Nous avons ainsi reproduit l'expérience en électrolyte liquide avec le LNbO-LNMO, c'est-à-dire un cyclage galvanostatique vs  $\text{Li}^0$  à C/10 et température ambiante. La masse matériau actif est ajustée en tenant compte

de la masse d'enrobant, puisque l'échantillon est enrobé par LNbO à hauteur de 3 % massique. La **Figure 62a** compare les courbes galvanostatiques de LNMO et LNbO-LNMO qui sont similaires, ainsi que leurs dérivées présentées **Figure 62b** avec l'absence de différence sur l'allure des plateaux. On constate que les capacités spécifiques obtenues sont identiques en première charge :  $130 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour les deux matériaux. La réversibilité de LNbO-LNMO est d'ailleurs légèrement améliorée. La **Figure 62b** montre les dérivées des cyclages galvanostatiques, permettant une meilleure visualisation de l'oxydation du  $\text{Mn}^{3+}$  en  $\text{Mn}^{4+}$  à 4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (pics 1 et 4) et du couple  $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{4+}$  à environ 4,7 v vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (pics 2 et 3). La **Figure 62c** présente l'efficacité coulombique des deux échantillons, avec des valeurs supérieures pour LNbO-LNMO attribuable à moins de dégradation de l'électrolyte. Ainsi, l'enrobage n'altère pas la (dé)lithiation du LNMO et on peut également conclure qu'il est stable jusqu'à 5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . D'autre part, l'amélioration sur l'efficacité coulombique signifie que l'enrobage protège partiellement le LNMO, ce qui pourrait être une piste intéressante pour la technologie Li-ion à électrolyte liquide, bien que la protection reste à optimiser.



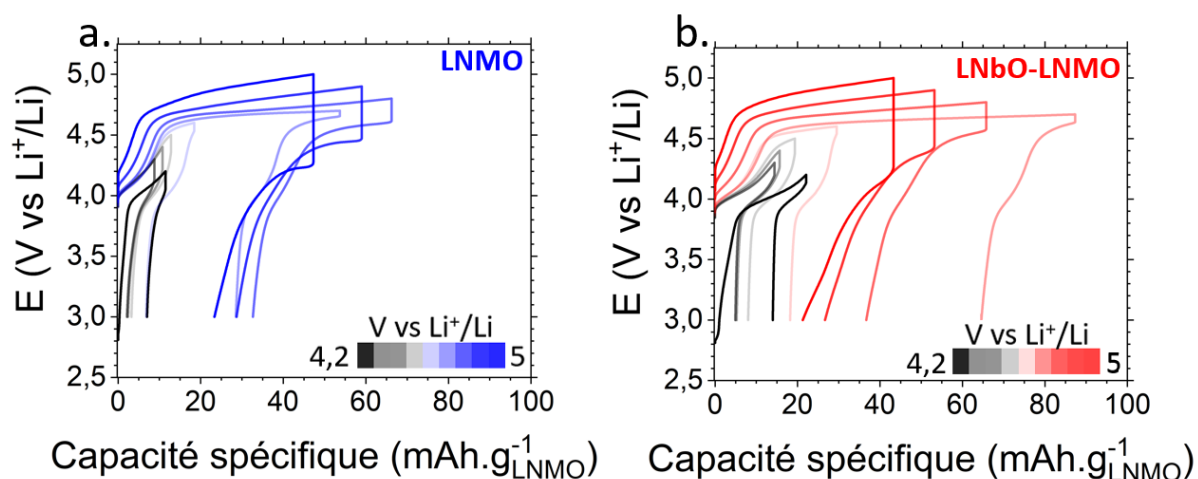
**Figure 62** : Comparaison électrochimique entre le matériau pristine (bleu) et le matériau enrobé (rouge) avec a. cyclage galvanostatique en électrolyte liquide LP30 entre 3 et 5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à C/10 et b. dérivées des cyclages galvanostatiques.

- Incorporation en batterie tout-solide

Enfin, le LNMO enrobé a été utilisé dans une batterie tout solide assemblée par voie sèche. L'électrode composite positive à base de LNMO/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{C45}/\text{VGCF}$  (38/57/2,5/2,5) est préparée par mélange manuel au mortier et la batterie est assemblée à froid par voie sèche en pastille de 10 mm de diamètre selon le protocole détaillé section 3.1.2a, avec une électrode négative de lithium métallique et une pression de 100 MPa appliquée juste avant cyclage. Concernant les paramètres de l'expérience, les bornes de cyclage sont fixées entre 3 et 5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  avec un régime de C/20, correspondant à une densité de courant d'environ  $40 \mu\text{A.cm}^{-2}$ . Neuf cycles sont réalisés en repoussant le voltage de coupure de manière croissante, afin d'identifier le potentiel exact d'instabilité du

matériau LNMO et de l'enrobage LNbO-LNMO. Ainsi, la condition d'arrêt de la première charge est fixée à 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li, et celle de la dernière charge est fixée à 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Pour accélérer une éventuelle décomposition, nous avons choisi de faire cycliser ces batteries à une température de 50 °C.

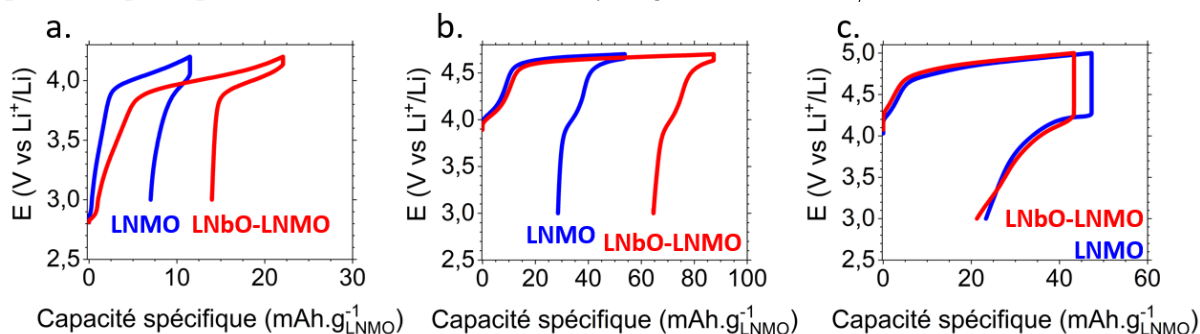
La **Figure 63a** présente le cyclage galvanostatique de la batterie à base du matériau LNMO et la **Figure 63b** celui de LNbO-LNMO. On constate pour les deux échantillons une faible capacité entre 4,2 et 4,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li, attribuée à l'oxydation du Mn<sup>3+</sup> en Mn<sup>4+</sup> de la structure LNMO dite désordonnée. On remarque toutefois une capacité légèrement supérieure pour le matériau enrobé, surtout au premier cycle. Si l'on s'intéresse maintenant aux courbes entre 4,6 et 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li, les deux plateaux de l'oxydation de Ni<sup>2+</sup>/Ni<sup>4+</sup> sont observables mais s'accompagnent d'une différence notable entre les deux échantillons. En effet, on assiste à une importante différence de capacité à 4,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Au-delà de ce voltage, la polarisation après charge ne fait qu'augmenter avec plus de 600 mV pour chacun des échantillons à 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li.



**Figure 63** : Cyclage galvanostatique entre 3 et 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li à C/20 et 50 °C avec a. le matériau LNMO (bleu) et b. le matériau LNbO-LNMO (rouge). Une échelle de couleurs est utilisée pour mieux distinguer les voltages de coupure, avec un dégradé du noir (4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li) au bleu ou rouge (5 V vs Li<sup>+</sup>/Li) suivant l'échantillon.

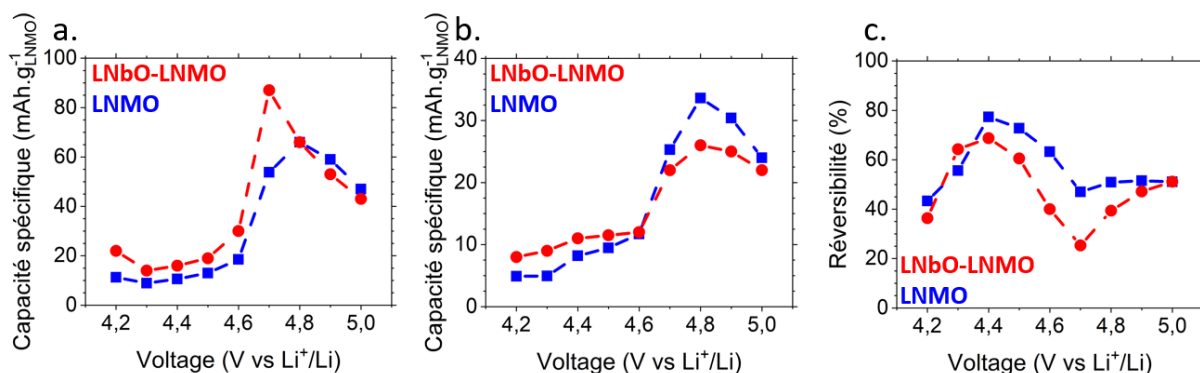
La **Figure 64** présente les courbes galvanostatiques pour trois voltages de coupure particuliers extraits de la **Figure 63**. Ainsi, on retrouve le premier cycle jusqu'à 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li (**Figure 64a**), le cycle sur le plateau du nickel jusqu'à 4,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li (**Figure 64b**) et le cycle final réalisé jusqu'à 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li (**Figure 64c**). Il est toutefois nécessaire de préciser que ces cycles sont effectués sur la même cellule et non trois cellules

différentes. A partir de 4,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, les deux échantillons sont dégradés, ce qui signifie qu'on ne peut pas vraiment commenter le cyclage à 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li.



**Figure 64** : Détails des cyclages galvanostatiques vs Li<sup>+</sup>/Li à C/20 et 50 °C avec le matériau LNMO (bleu) et le matériau LNbO-LNMO (rouge) a. jusqu'à 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li, b. jusqu'à 4,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li et c. jusqu'à 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

Par souci de clarté, nous proposerons ici une autre représentation de ces résultats avec l'évolution des capacités spécifiques en charge (**Figure 65a**) et en décharge (**Figure 65b**) en fonction des cycles et la réversibilité correspondante (**Figure 65c**). Si les capacités sont similaires sur le couple Mn<sup>3+</sup>/Mn<sup>4+</sup>, légèrement supérieures pour le matériau enrobé, on observe ici très nettement une extra-capacité avec une faible réversibilité à 4,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li pour LNbO-LNMO, autrement dit la décomposition d'un composé, et possiblement de l'enrobage lithié. D'après ces tests, le matériau enrobant est stable jusqu'à 4,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li mais la confirmation de ceci par la génération de plus de résultats serait intéressante à réaliser. Des interrogations demeurent donc sur le composé d'enrobage résultant après la charge à 4,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li puisque du lithium a été extrait. La stœchiométrie n'est plus la même, et l'on peut également supposer avoir formé un produit dans le binaire LNbO-LMNO. D'autre part, il est également possible que l'on assiste à la décomposition de l'électrolyte, puisque celui-ci se dégrade dès 2,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li comme montré section 2.3.2.



**Figure 65** : Différentes représentations des cyclages galvanostatiques précédents où l'échantillon LNMO apparaît en bleu et l'échantillon LNbO-LNMO apparaît en rouge avec a. l'évolution de la capacité spécifique en charge en fonction

du voltage, b. a. l'évolution de la capacité spécifique en décharge en fonction du voltage et c. l'évolution de la réversibilité en fonction du voltage.

Des études complémentaires seraient intéressantes afin de caractériser les produits formés lors de l'application du voltage.

### c. Bilan

En conclusion de cette partie, le matériau actif à haut potentiel LNMO a été synthétisé au laboratoire, cristallisant dans une structure spinelle ( $Fd\bar{3}m$ ) en phase désordonnée. Le protocole d'enrobage mis en œuvre par atomisation et séchage a fonctionné même si la caractérisation par microscopie électronique de la poudre ainsi enrobée a montré une hétérogénéité du dépôt. De plus amples études paraissent donc nécessaires, d'abord sur les paramètres affectant la qualité du dépôt, tels que la concentration en précurseurs dans la solution d'éthanol ou le ratio de masse sèche, la vitesse de balayage en gaz ou encore la température de la buse. Concernant les résultats électrochimiques, la conclusion importante réside dans la limitation du potentiel maximal durant la charge. On observe une capacité irréversible conséquente et donc une dégradation des matériaux dès 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Enfin, un doute subsiste quant à la composition du produit déposé, ce qui ne nous permet pas de conclure sur l'efficacité d'un enrobage par LiNbO<sub>3</sub> à haut potentiel. On peut uniquement conclure ici que l'enrobage ou l'électrolyte ne sont pas stables en batterie tout-solide à base de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl à un voltage d'environ 4,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Une autre possibilité est une dégradation de l'électrolyte au contact du carbone, que nous tenterons de vérifier à un voltage plus modéré dans la partie **3.1.2a** avec des électrodes positives basées sur le matériau actif NMC.

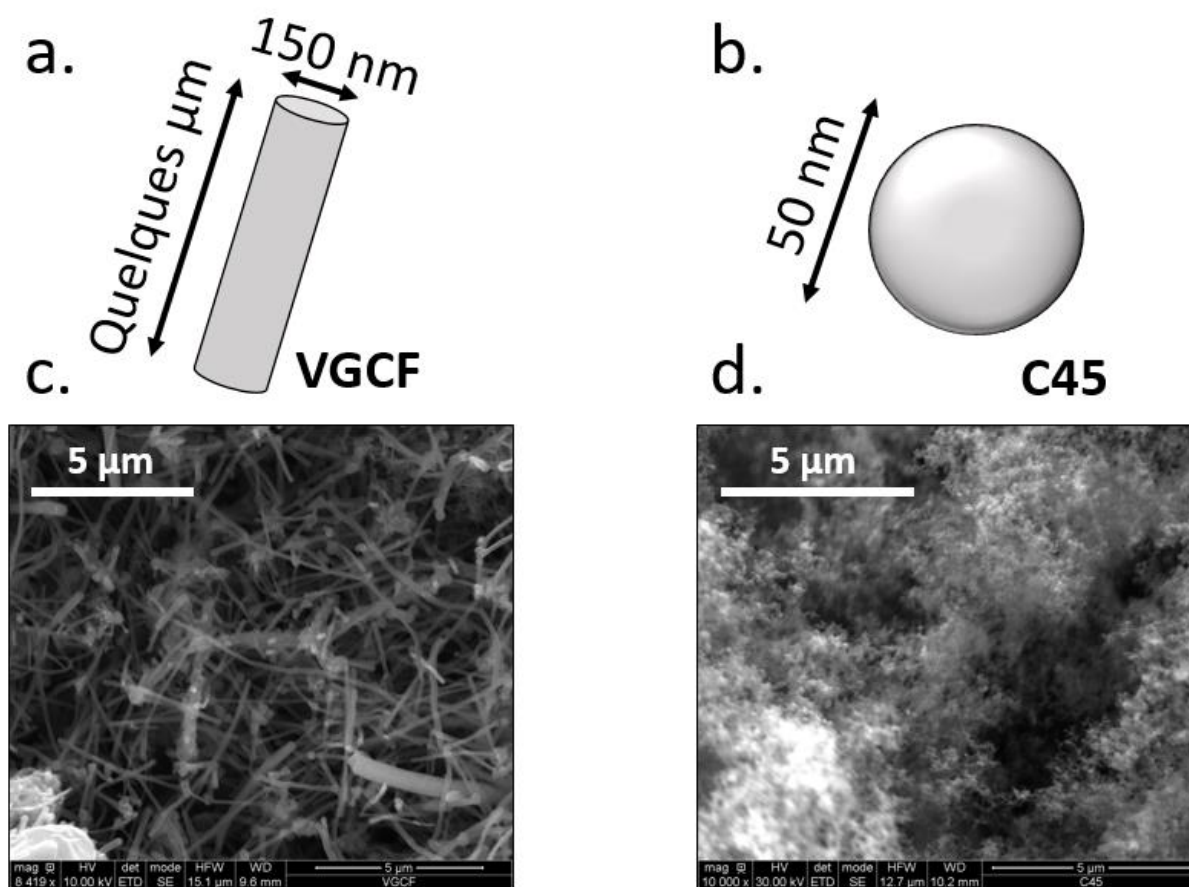
La comparaison avec la littérature est difficile puisque très peu d'études ont été réalisées sur l'enrobage de LNMO par LiNbO<sub>3</sub>. Néanmoins, une première étude datant de 2016 rapporte un effet positif de la couche déposée par voie sol-gel dans un système électrochimique à base de LGPS [269].

### 3.1.2. Electrode positive à base de NMC

#### a. Formulation

##### i. Percolation électronique

Dans cette étude, nous nous intéresserons au réseau de percolation électronique assuré par l'ajout des additifs carbonés VGCF et C45. D'après les résultats précédents, nous avons observé une instabilité dès 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li sans pouvoir conclure sur son origine. Ici, nous étudierons donc particulièrement les conséquences électrochimiques, par cyclages galvanostatiques, liées à l'augmentation des interfaces Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/carbone. Par ailleurs, les deux types de carbone cités ont des morphologies très différentes comme présentées **Figure 66** et nos essais de formulations viseront à trouver un optimum en fonction de l'additif utilisé. Concernant l'impact de la percolation ionique, nous partirons d'une formulation avec un pourcentage important de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, comme montré dans une étude antécédente [202]. Le matériau actif utilisé pour la réalisation de ces électrodes est du NMC<sub>111</sub> dont les caractéristiques sont présentées en **Annexe 4**.



**Figure 66** : Comparaison des carbonés avec a. le schéma du VGCF, b. le schéma du C45, c. une image MEB du VGCF et d. une image MEB du C45.

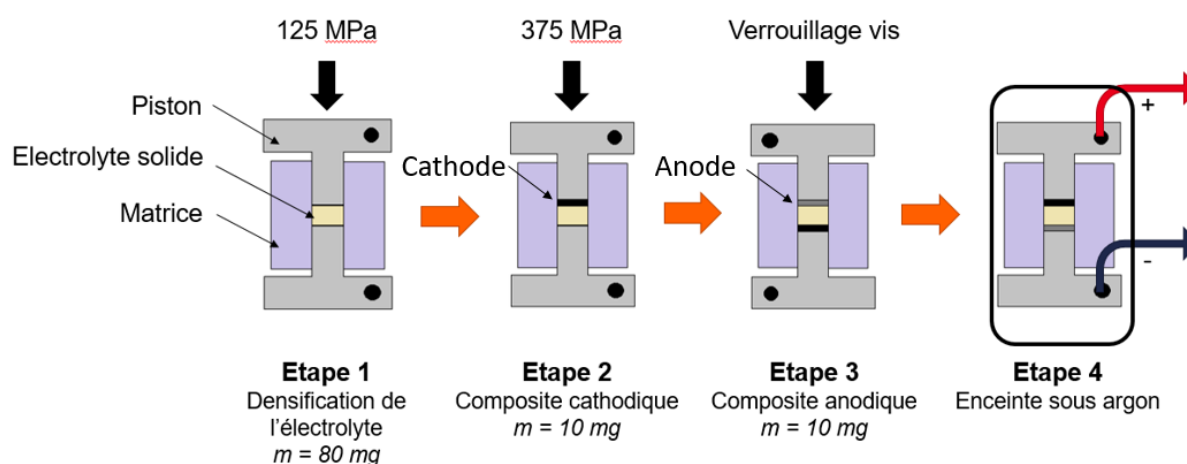
## ■ Préparation de la demi-cellule

La demi-cellule tout-solide est montée dans une matrice en poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) d'un diamètre de 10 mm. La première étape consiste à peser 80 mg d'électrolyte solide puis de densifier la poudre par pressage à température ambiante à 125 MPa. La deuxième étape consiste à densifier 10 mg de poudre de composite positive sur l'électrolyte grâce à une pression de 375 MPa. Cette poudre est obtenue par mélange de NMC/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/VGCF/C45 au mortier pendant 5 minutes selon les formulations listées dans le **Tableau 9**.

Formulations	Composés	Pourcentages
F <sub>0</sub>	NMC/A-Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl	60/40
F <sub>1</sub> <sup>5%</sup> <u>et</u> F <sub>1</sub> <sup>10%</sup>	NMC/A-Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl/VGCF	38/57/5 <u>et</u> 36/54/10
F <sub>2</sub> <sup>5%</sup> <u>et</u> F <sub>2</sub> <sup>10%</sup>	NMC/A-Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl/C45	38/57/5 <u>et</u> 36/54/10
F <sub>3</sub> <sup>5%</sup> <u>et</u> F <sub>3</sub> <sup>10%</sup>	NMC/A-Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl/C45/VGCF	38/57/2,5/2,5 <u>et</u> 36/54/5/5

**Tableau 9** : Formulations d'électrodes positives utilisées pour les cyclages galvanostatiques.

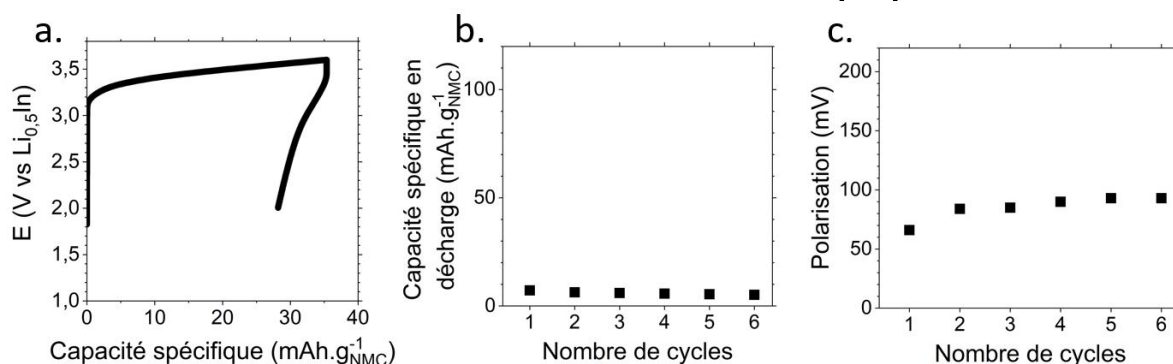
La troisième étape finalise le montage de la batterie par ajout de l'électrode négative, en l'occurrence la superposition d'un feuillet d'indium (100 mg) et d'un feuillet de lithium métallique (3 mg) selon la composition Li<sub>0,5</sub>In pour son plateau à 0,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li [270]. La pression est maintenue sur le dispositif par une vis serrée permettant l'application de 100 MPa durant le cyclage. Enfin, la batterie ainsi préparée est placée dans une enceinte hermétique en verre fabriquée par nos soins (**Annexe 3**). Un temps de 12 heures précède l'expérience afin de laisser la diffusion des Li<sup>+</sup> dans l'indium et la formation de l'alliage Li<sub>0,5</sub>In [271]. L'ensemble de ces étapes est décrit dans la **Figure 67** suivante :



**Figure 67** : Protocole d'assemblage par pressage à froid.

▪ Résultats électrochimiques

La **Figure 68** ci-dessous présente le cyclage galvanostatique de F<sub>0</sub>, c'est-à-dire sans ajout d'additif carboné. La **Figure 68a** présente le premier cycle de charge-décharge de la capacité en fonction de la tension montrant la très faible capacité (35 mAh.g<sup>-1</sup>) échangée avec une réversibilité quasi-nulle. Les **Figure 68b** et **Figure 68c** montrent, respectivement, la capacité spécifique en décharge et l'évolution de la polarisation en fonction du nombre de cycles. D'après ces résultats, on peut affirmer que l'absence de carbone entraîne la mauvaise recombinaison des charges Li<sup>+</sup> et e<sup>-</sup>, attribuée à un réseau de percolation électronique inefficace. En effet, celui-ci repose sur la seule conductivité électronique de la NMC<sub>111</sub> et sur la morphologie des particules et donc l'homogénéité de la microstructure. On peut aussi supposer que le pourcentage de conducteur ionique isolant électronique est trop important, ce qui impliquerait de changer la composition de la composite avec par exemple un mélange 70/30. Dans la suite de l'étude, nous étudierons plutôt l'impact de l'ajout de carbone pour échanger plus de capacité dans le but de confirmer la récente publication de Walther et al., qui ont démontré par la combinaison de spectrométrie photoélectronique X et spectrométrie de masse des ions secondaires une réactivité entre le VGCF et l'électrolyte Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> menant à la formation de Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, et conduisant à une capacité supérieure en 1<sup>ère</sup> charge mais à moins de réversibilité comparé à une électrode composite sans VGCF [272].

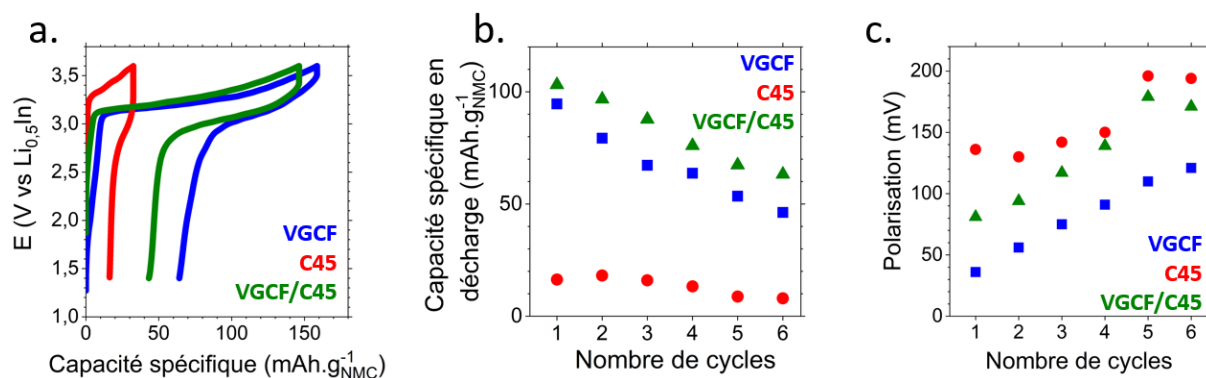


**Figure 68** : Evaluation de la formulation NMC/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (40/60) a. le 1<sup>er</sup> cycle galvanostatique, b. la capacité spécifique en décharge en fonction du nombre de cycles et c. l'évolution de la chute ohmique en fin de charge en fonction du nombre de cycles.

La **Figure 69** ci-après présente les résultats obtenus sur les formulations avec 5 % d'additifs carbonés, F<sub>1</sub><sup>5%</sup>, F<sub>2</sub><sup>5%</sup> et F<sub>3</sub><sup>5%</sup> (**Tableau 9**). D'après la **Figure 69a**, on remarque une nette amélioration comparée à F<sub>0</sub>, avec des capacités en charge au 1<sup>er</sup> cycle très satisfaisantes approchant la capacité expérimentale attendue de 160 mAh.g<sup>-1</sup><sub>NMC</sub>. Néanmoins, F<sub>2</sub><sup>5%</sup> présente peu de capacité, signifiant que 5 % de C45 sont insuffisants.

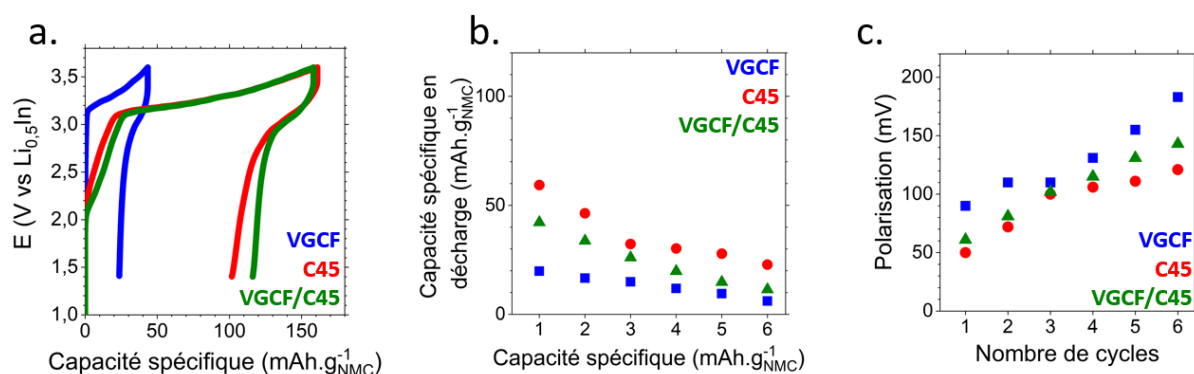


La **Figure 69b** montre l'évolution de la capacité spécifique en décharge, et l'on observe une meilleure tenue de celle-ci avec la formulation  $F_3^{5\%}$ , c'est-à-dire basée sur un mélange de particules de VGCF/C45 (1/1). Cependant, la polarisation ou résistance apparente (dV pris pour un dt de 4 secondes dès la fin de chaque charge) de cette formulation est supérieure, ce qui reste ici non expliqué (**Figure 69c**).



**Figure 69** : Evaluation de formulations 38/57/5, avec  $F_1^{5\%}$  (bleu),  $F_2^{5\%}$  (rouge) et  $F_3^{5\%}$  (vert) avec a. le 1<sup>er</sup> cycle galvanostatique, b. la capacité spécifique en décharge en fonction du nombre de cycles et c. l'évolution de la chute ohmique en fin de charge en fonction du nombre de cycles.

La **Figure 70** présente les résultats obtenus sur les formulations avec 10 % d'additifs carbonés,  $F_1^{10\%}$ ,  $F_2^{10\%}$  et  $F_3^{10\%}$  (**Tableau 9**). Contrairement aux résultats précédents, c'est ici la formulation à base de VGCF qui montre de piètres performances, autant sur le 1<sup>er</sup> cycle (**Figure 70a**) que sur la capacité spécifique en décharge (**Figure 70b**), accompagné d'une polarisation importante (**Figure 70c**). Pour  $F_2^{10\%}$  et  $F_3^{10\%}$ , on observe des capacités de charge intéressantes au 1<sup>er</sup> cycle mais peu ou pas réversibles, en comparaison avec celles obtenues avec 5 % observées **Figure 69a**. D'après ces formulations à 5 et 10 % de carbone, il semblerait que les conclusions de Walther et *al.* sur la réactivité entre le carbone et l'électrolyte soient vérifiées puisque la capacité réversible est plus élevée pour 5 % de carbone. En écho à la partie 2.3 dans laquelle nous avons montré la formation d'une couche de passivation très résistive par la décomposition de l'argyrodite, l'augmentation de la quantité de carbone, entraînant l'augmentation de sa surface de contact avec l'électrolyte, produit plus de dégradation ce qui bloque la conductivité ionique au sein de l'électrode composite, d'où un faible échange de lithium observé. Néanmoins, les deux formulations  $F_2^{5\%}$  et  $F_1^{10\%}$  ne suivent pas cette explication. Il est possible que les deux batteries soient défectueuses. On peut également supposer que le VGCF, de par sa morphologie en fibre, change la compacité de l'électrode positive pour la formulation à 10 %. D'autres expériences et une attention plus importante sur la mesure de l'épaisseur des électrodes seront nécessaires pour compléter ces résultats.



**Figure 70 :** Evaluation de formulations 36/54/10, avec F<sub>1</sub><sup>10%</sup> (bleu), F<sub>2</sub><sup>10%</sup> (rouge) et F<sub>3</sub><sup>10%</sup> (vert) avec a. le 1<sup>er</sup> cycle galvanostatique, b. la capacité spécifique en décharge en fonction du nombre de cycles et c. l'évolution de la chute ohmique en fin de charge en fonction du nombre de cycles.

## ii. Conclusion

Cette partie a mis en lumière l'importance du réseau de percolation électronique au sein d'une électrode positive à base de NMC<sub>111</sub> et du A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl synthétisé au laboratoire. Nous avons vu premièrement qu'une formulation sans additif carboné n'autorisait pas de recombinaison efficace entre les charges positives et négatives, ou que le pourcentage d'électrolyte dans la composite était trop important. D'autre part, la décomposition de l'argyrodite (comme montrée section 2.3) joue manifestement un rôle, en entraînant la perte des propriétés de conduction ionique de l'électrode, et donc le peu de capacité échangé. Deuxièmement, nous avons testé deux types de formulations : 38/57/5 et 36/54/10 (NMC/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/X avec X l'additif carboné) en gardant le rapport  $\frac{\text{masse NMC}_{111}}{\text{masse Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}}$ . Selon les résultats électrochimiques, il est apparu qu'un mélange de VGCF et de C45 (1/1) à hauteur de 5 % en masse de composite permettait une bonne réversibilité, c'est-à-dire la formulation avec le moins de carbone, entraînant donc une décomposition plus faible de l'électrolyte.

Par ailleurs, on comprend donc que la gestion de la microstructure n'est pas une simple affaire et qu'elle nécessite des caractérisations complètes, notamment par la technique impédance qui permettrait de regarder plus en détail l'effet de la morphologie des particules sur la résistance interne de l'électrode composite.

Enfin, la contre-électrode composée de lithium et d'indium n'a pas été étudiée en détail ici. Elle pourrait être la cause de ces capacités réversibles très faibles. Par manque de temps à consacrer à ce sujet, nous reviendrons à l'intérêt premier du tout-solide, c'est-à-dire l'utilisation du lithium métallique, qui montrera des performances satisfaisantes dans la section suivante.

### b. La pression : un paramètre capital éludé ?

D'après ces derniers résultats et le chapitre I section 4.3b dans lequel nous avons abordé l'importance de la pression pour une batterie tout-solide, nous nous intéresserons ici à étudier son influence à l'assemblage, tout d'abord brièvement sur l'électrolyte seul en étudiant la variation de conductivité, puis nous nous concentrerons sur l'impact de la pression quant à l'électrochimie dans le système qui nous intéresse soit un montage NMC<sub>111</sub>/Li<sup>0</sup>. Toute l'étude sera réalisée avec une argyrodite commerciale pure, dont les caractérisations seront présentées plus spécifiquement au chapitre III (échantillon nommé B<sub>Ampcera</sub>).

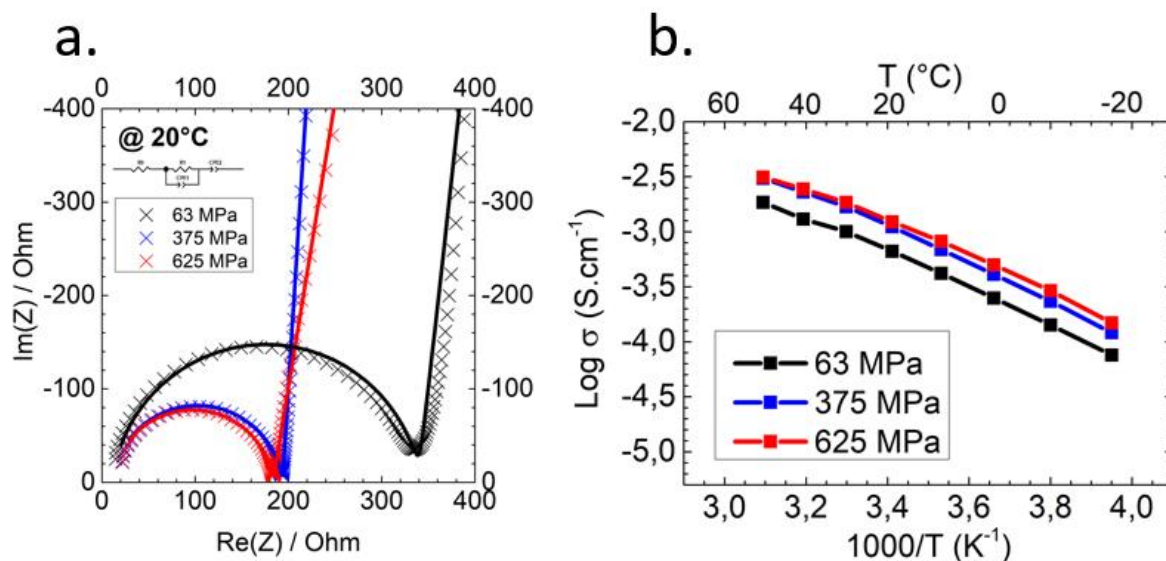
#### i. Etude de la conductivité ionique

##### ▪ Préparation des échantillons

Pour démontrer l'influence de la pression sur la conductivité ionique, nous avons choisi de travailler avec trois pressions d'assemblage différentes. Pour cela, une presse hydraulique a été utilisée pour fabriquer des pastilles en boîte à gants de manière identique au protocole présenté au chapitre II partie 2.2.2a.i. Les trois pressions sont les suivantes : 63 MPa, 375 MPa et 625 MPa, pour des forces respectives de 0,5 T, 3 T et 5 T et un diamètre de pastille de 10 mm. A l'aide d'un pied à coulisse, nous avons mesuré l'épaisseur des pastilles afin d'en déduire la compacité. Ainsi, les échantillons pressés respectivement à 63 MPa, 375 MPa et 625 MPa possèdent une compacité de 81 %, 84 % et 85 %.

##### ▪ Conductivités ioniques

La **Figure 71** ci-dessous présente les résultats obtenus sur les trois échantillons. La **Figure 71a** montre le diagramme de Nyquist à 20 °C. On observe une diminution de la résistance avec l'augmentation de la pression de fabrication, ce qui peut être expliqué par une amélioration des contacts entre grains attribuable à une plus faible porosité. Nous avons ensuite effectué cette expérience à sept autres températures de manière à tracer le diagramme d'Arrhenius (**Figure 71b**). D'après ce diagramme, il apparaît que la diminution de la porosité entraîne une amélioration de la conductivité, et ce sur toute la gamme de température balayée. Concernant les énergies d'activation, aucun changement de pente significatif n'est observé.



**Figure 71** : Impact de la pression sur la conductivité ionique suivant les échantillons pressés à 63 MPa (noir), 375 MPa (bleu) et 625 MPa (rouge) avec a. le diagramme de Nyquist à 20 °C (croix) et circuit équivalent (lignes) et b. le digramme d'Arrhenius entre -20 °C et 50 °C.

Le **Tableau 10** restitue les conductivités ioniques correspondantes à 20 °C ainsi que les énergies d'activation des trois échantillons. Afin d'obtenir une compacité se rapprochant des 100 %, l'utilisation de la technique dite de frittage flash (Spark Plasma Sintering) aurait pu être envisagée dans cette étude.

Echantillon	63 MPa	375 MPa	625 MPa
Compacité (%)	81	84	85
Conductivité ionique (S.cm <sup>-1</sup> ) à 20°C	6,7.10 <sup>-4</sup>	1,1.10 <sup>-3</sup>	1,2.10 <sup>-3</sup>
Energie d'activation (eV)	0,19	0,20	0,18

**Tableau 10** : Propriétés du Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl en fonction de sa pression de densification à froid.

Ces résultats démontrent donc l'importance de la pression et ce, uniquement sur la densification de l'électrolyte seul. Le diagramme de Nyquist ne montre qu'un seul demi-cercle, soit une seule contribution attribuée à la conductivité ionique globale mais représentant l'ensemble grains/joints de grains/vide.

Ces conclusions sont soutenues par Doux et *al.* dans laquelle des valeurs de conductivités ioniques sont obtenues sur l'électrolyte Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl pour des compacités allant de 70 % à 78 %, avec des conductivités ioniques respectives de 1.10<sup>-3</sup> mS.cm<sup>-1</sup> à 2,1 .10<sup>-3</sup> mS.cm<sup>-1</sup>, légèrement supérieures à celles de notre étude [136]. Dans cette publication, l'importance de l'interface entre le collecteur de courant (noir de carbone) et l'électrolyte est également soulignée.

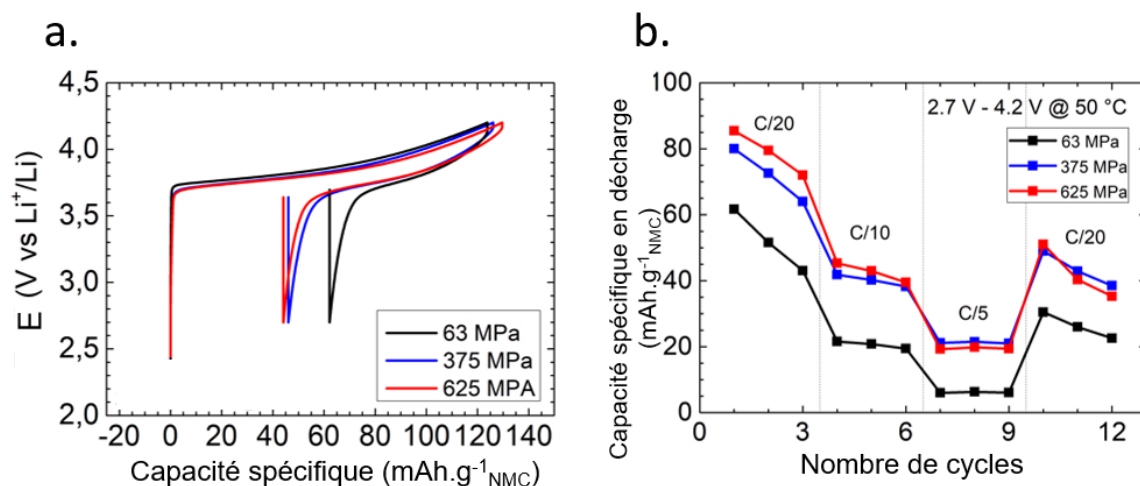
ii. Etude d'une demi-cellule NMC/Li métal

▪ Préparation des échantillons

La préparation de batterie tout-solide à différente pression est effectuée uniquement sur l'électrolyte solide du séparateur et la composite positive. En effet, utilisant une contre-électrode de Li, nous avons préféré ne pas appliquer de pression sur celle-ci pour éviter de l'endommager et entraîner un court-circuit [135]. Le protocole d'assemblage utilisé est similaire à celui énoncé partie **3.1.2a.i** avec cependant une augmentation très significative du pourcentage de matière active (65/30/2.5/2.5 selon NMC/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/C45/VGCF), l'utilisation de lithium métallique et un changement des valeurs de pressions appliquées. En effet, la première étape de densification de l'électrolyte est réalisée à 63 MPa, pour par la suite assurer de bons contacts avec l'électrode positive par l'emploi d'une pression plus élevée. Cette seconde étape d'ajout de la composite d'électrode positive est réalisée avec les trois pressions identiques à celles employées pour la conductivité ionique : 63 MPa, 375 MPa et 675 MPa. Enfin, l'électrode de lithium est ajoutée et le dispositif est maintenu sous une pression de 100 MPa avant le cyclage. Pour accentuer les différences entre échantillons, nous avons réalisé un test en puissance à 50 °C entre 2,7 V et 4,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li, avec 3 cycles à C/20, 3 cycles à C/10, 3 cycles à C/5 et un retour à 3 cycles à C/20.

▪ Etude électrochimique

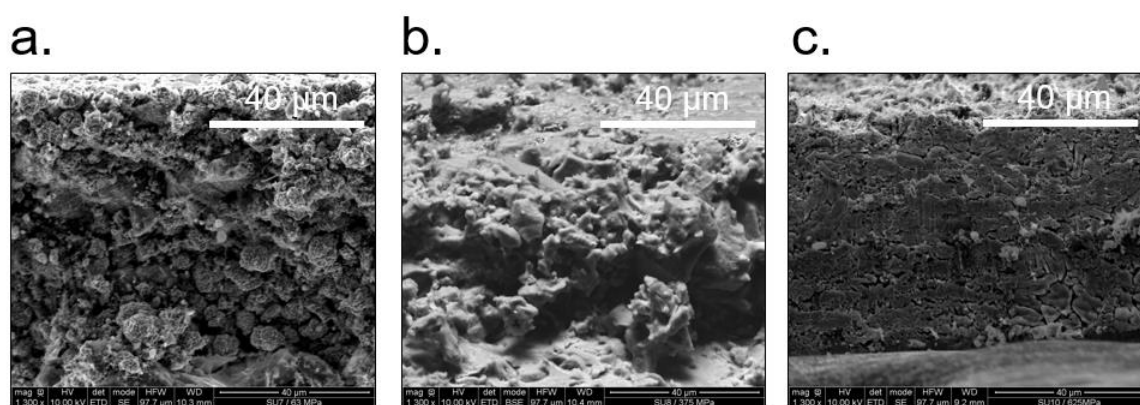
Les résultats électrochimiques obtenus pour les batteries Li/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/NMC, assemblées par différentes pressions sont présentés **Figure 72**. Premièrement, la **Figure 72a** montre le 1<sup>er</sup> cycle galvanostatique à C/20 pour les trois échantillons. On constate que les capacités spécifiques en charge sont similaires, environ 130 mAh.g<sup>-1</sup>, avec une légère supériorité pour l'échantillon ayant subi la plus grande pression. Si l'on s'intéresse à la réversibilité, on observe ici une différence plus notable avec environ 67 % de réversibilité pour l'échantillon pressé à 625 MPa contre 50 % pour l'échantillon pressé à 63 MPa. Cette tendance est mise en lumière par la **Figure 72b** où l'on peut voir que l'échantillon pressé à 63 MPa possède une capacité spécifique en décharge inférieure aux deux autres échantillons, et ce quel que soit le régime.



**Figure 72** : a. Premier cycle à C/20 et b. évolution de la capacité spécifique en décharge en fonction du régime. Les différentes pressions sont représentées avec 63 MPa (noir), 375 MPa (bleu) et 625 MPa (rouge).

Ces résultats peuvent, une nouvelle fois, s'interpréter par la porosité. En effet, la première charge à C/20 donne lieu à des résultats similaires en termes de capacité, signifiant que la qualité des contacts entre matériau actif et électrolyte n'est pas préjudiciable pour un régime lent tel que C/20. Étonnement, la réversibilité est grandement impactée. Ceci peut s'expliquer par une augmentation du volume de la batterie en charge, accroissant donc les contacts pour les trois cellules. Lors de la décharge, le volume de la batterie diminue, et la batterie la moins pressée va perdre plus facilement ces contacts. On peut mentionner l'apparition de fissures provoquant des pertes de contact entre les particules de NMC et de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl ou entre le lithium et le séparateur. En effet, la délithiation de la NMC induit une réduction du volume de sa maille d'environ 1 % [273], et la lithiation du lithium entraîne une forte expansion volumique de l'électrode avec l'augmentation du volume de la batterie et donc de la pression [204] conduisant à la génération de fractures. Dans notre cas, les valeurs x dans Li<sub>(1-x)</sub>Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> correspondent à 0,44, 0,45 et 0,47 pour respectivement 63 MPa, 375 MPa et 625 MPa. Considérant les densités de NMC, Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, VGCF et C45 égales à 2,3 g.cm<sup>-3</sup>, 1,89 g.cm<sup>-3</sup>, 2 g.cm<sup>-3</sup> et 2 g.cm<sup>-3</sup>, nous avons calculé le volume de l'électrode positive lithiée pour le comparer à son homologue délithié (avec 1 % de réduction volumique de la NMC) additionné au volume de lithium métallique déposé à l'anode, en prenant une densité de lithium équivalente à 0,534 g.cm<sup>-3</sup>. On observe ainsi une expansion volumique attribuable à la délithiation de NMC approchant les 4 %. Ainsi, des fractures peuvent se former en charge, ainsi que du vide en décharge. Ceci est cohérent avec les dernières publications scientifiques, où cette porosité, imputée au phénomène d'expansion mécano-chimique, est observée par MEB [206][274][275].

Afin d'aller plus loin, la **Figure 73** présente les coupes transversales réalisées en *post-mortem* de la partie électrode positive/électrolyte solide de chacune des batteries cyclées. Ainsi, par mesure des épaisseurs et ce malgré une incertitude sur la planéarité des échantillons, nous avons déduit les compacités des trois électrodes à l'aide des densités de chaque matériau. La **Figure 73a** montre l'échantillon pressé à 63 MPa avec une compacité de 88 %, la **Figure 73b** l'échantillon pressé à 375 MPa avec une compacité de 93 % et la **Figure 73c** l'échantillon pressé à 625 MPa avec une compacité avoisinant les 100 %.



**Figure 73** : Observation MEB des coupes transversales d'électrode positive et électrolyte solide avec les échantillons pressés à a. 63 MPa, b. 375 MPa et c. 625 MPa.

En conclusion, la pression à l'assemblage est d'une importance capitale pour assurer les contacts entre toutes les particules de l'électrode composite. Dans notre cas reposant sur NMC, une trop faible pression diminue la capacité réversible par la création de porosité due à la contraction des particules de matière active. Pour aller plus loin, il serait très intéressant d'étudier l'impact de la pression en cyclage afin de vérifier ces effets chemo-mécaniques durant le processus de de/lithiation.

### 3.2. Viabilité de l'électrode composite négative

Cette partie s'intéressera à l'utilisation d'électrolyte solide au sein de l'électrode négative basée sur le graphite (Gr). Le mélange manuel sera utilisé et le Gr employé pour cette étude sera le SLP50 de la société TIMCAL. Nous étudierons une seule formulation sans additif carboné pour caractériser le comportement de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl à bas potentiel, en supposant que le graphite est assez conducteur électronique.

### 3.2.1. Préparation de la demi-cellule

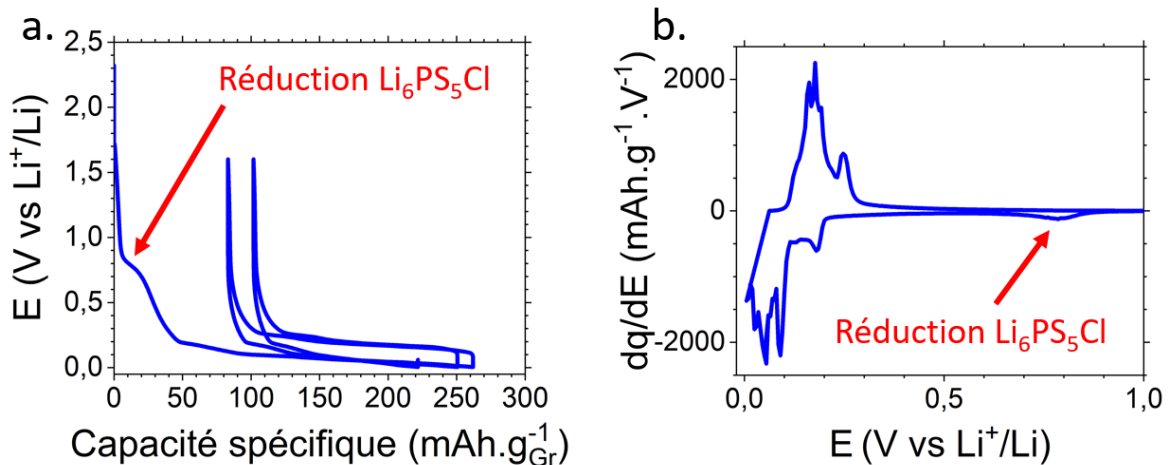
Le protocole de fabrication de demi-cellule tout-solide est identique à celui détaillé partie 3.1.2a.i, avec la formulation suivante en pourcentages massiques : Gr/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (50/50) référencée comme la formulation F<sub>a</sub>. L'anode utilisée est du lithium métallique, ce qui signifie que l'électrode composite est employée comme électrode positive dans ce système électrochimique. Concernant les paramètres de cyclage galvanostatique, un régime de C/20 est appliqué à température ambiante avec des bornes de potentiel fixées entre 0,005 V et 1,6 V.

### 3.2.2. Résultats électrochimiques

La **Figure 74** présente le cyclage galvanostatique obtenu pour la demi cellule Li/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/F<sub>a</sub>. Premièrement, on observe une polarisation élevée pour F<sub>a</sub> (**Figure 74a**), avec une capacité en première charge d'environ 260 mAh.g<sup>-1</sup> soit 70 % de la capacité attendue pour le graphite (372 mAh.g<sup>-1</sup>). On peut, en première approche, supposer que ceci est dû à un réseau de percolation électronique non optimisé. Quand bien même la formulation pourrait être améliorée, nous avons pu confirmer une activité électrochimique de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, ceci par la présence d'un pic aux alentours de 0,8 V et qui vient conforter notre analyse développée partie 2.3.3 où la réduction de l'électrolyte était mise en évidence. La **Figure 74b** montre la dérivée du 1<sup>er</sup> cycle galvanostatique où l'on observe clairement ce phénomène associé à la réduction de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl. Concernant les pics situés en dessous de 0,5 V, ceux-ci sont imputés aux différents stades de lithiation du graphite [276]. Une fois le potentiel descendu à 0,09 V vs Li<sup>+</sup>/Li plus particulièrement, on retrouve des pics intenses, incluant le pic de la phase finale de lithiation du graphite, selon la réaction  $\text{LiC}_{12} + \text{Li} \rightarrow 2 \text{LiC}_6$ . On retrouve d'ailleurs des pics intenses en charge attestant de la réversibilité de la réaction.

Cependant, nous avons montré une importante capacité échangée lors de la décharge d'une pseudo-batterie à base de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/C45 (section 2.3.3), que nous ne retrouvons pas **Figure 74a**. On peut donc se questionner sur l'absence de décomposition quantitative de l'électrolyte. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer ceci, à savoir des contacts moins intimes entre le Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl et le graphite (taille des particules bien supérieure au C45 ou au VGCF) ou encore la conductivité électronique du graphite plus faible que celle du C45 ou du VGCF, réduisant donc la dégradation [277].





**Figure 74** : Evaluation électrochimique de la demi cellule Li/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/F<sub>a</sub> (formulation F<sub>a</sub>) avec a. le cyclage galvanostatique (3 premiers cycles) à C/20 entre 0,005 - 1,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li à température ambiante et b. la dérivée du 1<sup>er</sup> cycle de la courbe galvanostatique en fonction du potentiel avec la dégradation de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (zone rouge).

### 3.2.3. Conclusion

En conclusion, l'utilisation d'une électrode composite à base de graphite entraîne la réduction prévisible de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, et observable à environ 0,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Nous n'avons pas pu optimiser la formulation par manque de temps, mais ces résultats sont prometteurs.

## 3.3. Viabilité de la cellule complète

Après avoir étudié séparément, le comportement électrochimique de l'argyrodite à haut et à bas potentiel dans des formulations cathodiques (NMC) et anodique (Graphite), nous allons nous intéresser à la fabrication et à la caractérisation électrochimique de cellules complètes à base de ces mêmes matériaux actifs. Nous détaillerons l'équilibrage de la batterie, qui consiste à faire correspondre la quantité adéquate de lithium échangeable entre les deux électrodes.

### 3.3.1. Fabrication/montage de la batterie

Dans le cas d'une cellule complète, l'anode n'est plus constituée de lithium ou d'un mélange lithium/indium, ce qui induit la disparition d'un réservoir de lithium quasi-infini. Il est donc nécessaire de faire correspondre la quantité de lithium contenue dans l'électrode positive avec la quantité de lithium insérable dans l'électrode négative non lithiée dans le cas du graphite. Pour exemple, nous utiliserons ici une électrode de graphite de 10,7 mg de formulation Gr/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (1/1). Cela signifie que l'électrode possède 5,35 mg de Gr, soit une capacité de 1,990 mAh selon la capacité spécifique

expérimentale du Gr (372 mAh.g<sup>-1</sup>). Ainsi, l'électrode positive doit, elle aussi, avoir une capacité avoisinant les 1,990 mAh. Cependant, un facteur correctif appelé quotient n/p (pour négative/positive) supérieur 1,1 est généralement utilisé pour calculer la capacité de l'électrode positive afin d'éviter le dépôt de lithium métallique lors du cyclage de la cellule complète [278]. Nous utiliserons ici une capacité de 1,745 mAh soit un ratio n/p égal à 1,14. Connaissant la capacité spécifique expérimentale de NMC<sub>111</sub> (160 mAh.g<sup>-1</sup>), la quantité de matériau nécessaire est donc de 10,9 mg. Nous utiliserons une électrode positive composite de NMC/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/VGCF/C45 (38/57/2,5/2,5), avec finalement une masse totale de 28,7 mg.

Concernant le montage de la batterie, nous nous baserons sur le protocole détaillé à la partie 3.1.2.a.i. Dans le cas spécifique de cellule complète, les étapes 2 et 3 du protocole sont unifiées, c'est-à-dire que les deux électrodes composites sont déposées et pressées, en même temps, à 375 MPa. Les paramètres de l'expérience consistent en un cyclage galvanostatique à un régime de C/20 par rapport à NMC, à température ambiante, avec des bornes de potentiel fixées entre 2 V et 4,2 V.

### 3.3.2. Résultats électrochimiques

Ci-dessous (Figure 75) sont présentés les résultats électrochimiques de la cellule complète à base de carbone graphite Gr et NMC<sub>111</sub>. La Figure 75a montre une capacité spécifique en première charge supérieure à 160 mAh.g<sup>-1</sup><sub>NMC</sub> (soit 170 mAh.g<sup>-1</sup><sub>NMC</sub>). On constate par la même occasion un léger décrochage à environ 2,9 V, attribuable à la réduction de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl dans l'électrode composite négative comme vu dans la partie 3.2.2. La Figure 75b montre l'évolution de la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles (en rouge). Nous avons superposé ces données aux résultats en demi-cellule de la meilleure formulation obtenue partie 3.1.2a, soit une électrode de NMC/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/VGCF/C45 composée de 38/57/2,5/2,5 (bleu). On observe un comportement similaire pour les deux systèmes, avec environ 70 mAh.g<sup>-1</sup> réversible au 6<sup>ème</sup> cycle.

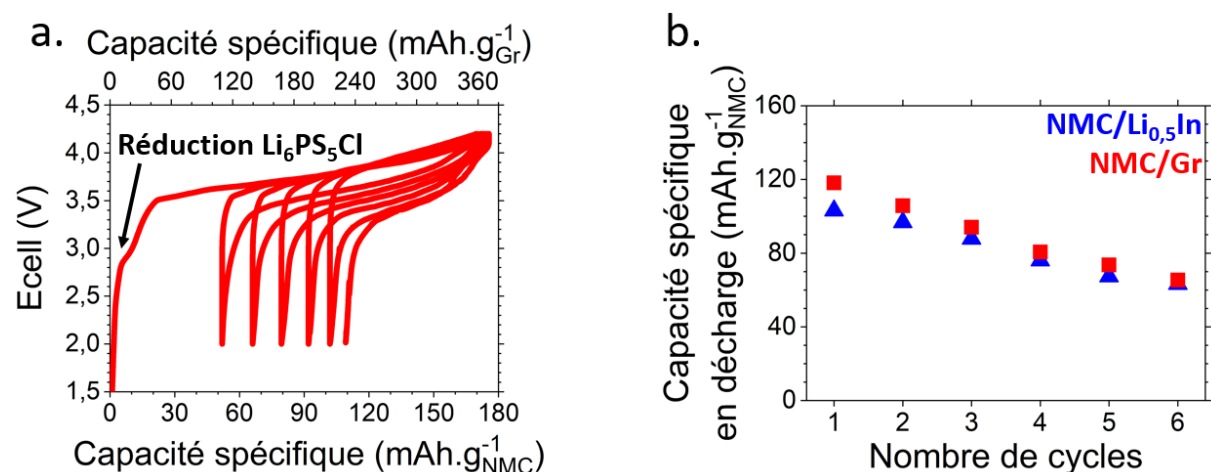


Figure 75 : Evaluation électrochimique de la cellule complète NMC/Gr avec a. le cyclage galvanostatique à C/20 (par rapport à NMC) et b. la capacité spécifique en décharge en fonction du nombre de cycles .

On peut toutefois noter que la cellule complète présente plus de capacité que la demi-cellule. Pour expliquer ceci, il est possible que la polarisation de l'électrode négative (vu partie 3.2.2) abaisse le voltage global de la cellule et par conséquent, autorise plus de cations Li<sup>+</sup> échangés, puisque le voltage limite supérieur fixé à 4,2 V sera atteint moins rapidement.

### 3.3.3. Conclusion

Malgré la réduction de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl au sein de l'électrode négative de Gr, observable sur la première charge à un voltage d'environ 2,9 V, on constate que la batterie complète présente des résultats encourageants, puisque très similaires à la demi-cellule NMC/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/VGCF/C45 (38/57/2,5/2,5) vs Li<sub>0,5</sub>In présentée section 3.1. Ce test montre donc la possibilité de réaliser ce type de système électrochimique, même si l'instabilité de l'électrolyte à bas potentiel sera indéniablement un facteur limitant la cyclabilité.

Le prolongement de cette expérience, ici uniquement électrochimique, serait l'étude *post-mortem* de ce type de batteries, notamment de la composante anodique en s'intéressant particulièrement aux interfaces Gr/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl par spectrométrie photoélectronique X par exemple. Grâce à l'identification de la réaction entre les deux composés, on pourrait par la suite envisager un enrobage du Gr pour empêcher cette dégradation, ce qui n'est toutefois pas évident au vu du potentiel d'utilisation du Gr. Néanmoins et pour rester dans le domaine de l'électrochimie, un montage de cellule électrochimique à trois électrodes serait plus que pertinent et pourrait permettre de

visualiser indépendamment le comportement de chacune des deux électrodes de la cellule, afin de confirmer notre hypothèse de réduction de l'électrolyte solide.

## 4. Vers un prototype bipolaire

Afin de réellement s'inscrire dans la démarche industrielle attendue de ce projet, la piste de l'assemblage en cellule bipolaire a été explorée. Pour cela, le Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO) a été choisi comme matériau d'électrode négative pour éviter tout problème mécanique intrinsèque lié à la fois à l'expansion volumique du Gr durant cyclage, mais également à la réduction de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl au sein de l'électrode composite négative (à 0,8 V). En effet, la variation volumique de LTO est très faible (0,2 %) [83] et ce matériau a déjà fait ses preuves dans un montage bipolaire à base d'argyrodite [279]. La fabrication d'un multi-empilement étant compliquée dans les matrices en PMMA, un changement de protocole a été nécessaire afin de réaliser des batteries dites auto-supportées. Cette partie abordera donc ce nouveau protocole ainsi que les résultats électrochimiques obtenus.

### 4.1. Empilement de cellules

#### 4.1.1. Assemblage en température

##### a. Description du dispositif

L'obtention de batterie auto-supportée est impossible via le procédé à froid dans les matrices de diamètre de 10 mm en PMMA. En effet, la contrainte exercée pour extraire la batterie de la matrice entraîne la détérioration partielle ou totale de la pastille. Ainsi, pour améliorer les interfaces et assurer une meilleure tenue mécanique, la pression appliquée est assistée par de la température. Pour ce faire, un moule de pressage chauffant Eurolabo de 13 mm (**Figure 76**) a été utilisé.

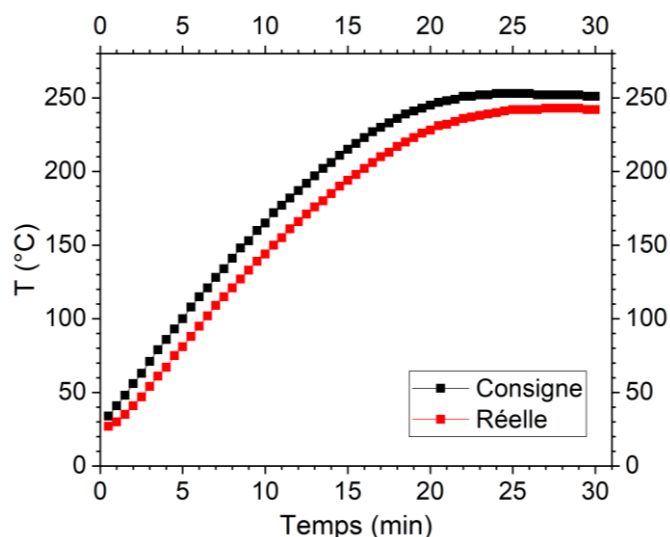


**Figure 76** : Moule chauffant utilisé pour l'assemblage de batterie auto-supportée.

Le contrôle de température s'effectue via un thermocouple inséré au cœur du moule chauffant, relié à un boîtier de commande numérique permettant la sélection de température jusqu'à 250 °C. Le dispositif est résistant au vide ce qui a permis son introduction en boîte à gants.

### b. Vérification du moule chauffant

La première étape a été la vérification de la température du moule afin de s'assurer de la bonne correspondance entre la température de consigne et la température réelle, afin de caractériser également la rampe de température et ainsi adapter notre protocole d'assemblage. Pour ce faire, un second thermocouple a été ajouté en lieu et place de la batterie, lui-même recouvert par de la fibre de verre pour conserver la température. La **Figure 77** présente l'écart entre la valeur de température consigne et la valeur réelle. On constate que la température réelle est très proche de la consigne avec une rampe de température plutôt rapide d'environ 12 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à 200 °C.

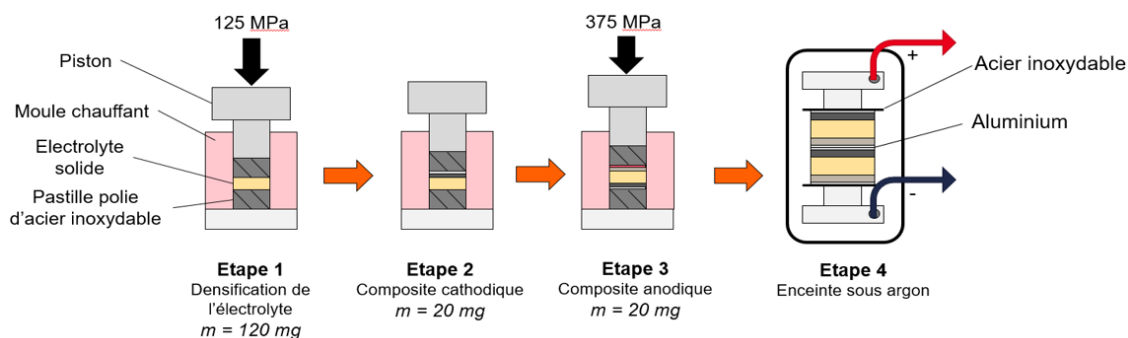


**Figure 77** : Etalonnage en température du moule chauffant avec la température consigne (noir) et la température réelle (rouge).

### c. Assemblage de la batterie auto-supportée

L'assemblage de la cellule s'effectue en trois temps avec une première étape de densification par pressage à froid de l'électrolyte à 125 MPa. La deuxième étape consiste à étaler la poudre de composite positive et la troisième à étaler la poudre de composite négative et presser la batterie complète à 375 MPa (**Figure 78**). Ces étapes correspondent exactement au protocole réalisé en 10 mm par pressage à froid. Néanmoins lors de la troisième étape, un traitement thermique à 140 °C est appliqué pendant 5 min, en conservant toujours la pression de 375 MPa. Des collecteurs de courant en aluminium sont ensuite ajoutés de part et d'autre de la batterie. Une seconde cellule est réalisée et

les deux cellules unitaires sont empilées entre deux disques d'acier inoxydable de 15 mm de diamètre. Ces deux disques sont en contact avec les pistons utilisés dans le procédé à froid, eux même maintenus sous une pression d'environ 100 MPa par un étai avec une vis.



**Figure 78** : Protocole d'assemblage par pressage à chaud. Réalisation d'une cellule unitaire puis empilement manuel dans une enceinte sous argon.

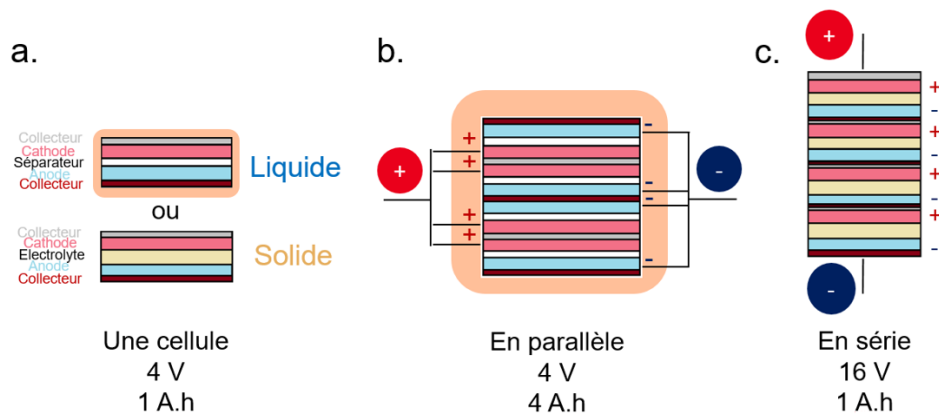
Concernant l'équilibrage de la batterie bipolaire, chacune des deux cellules unitaires est équilibrée de façon identique à la partie 3.3.1 sachant que la capacité spécifique du LTO est de 175 mAh.g<sup>-1</sup>. Le rapport n/p est égal à 1,14 sur l'ensemble de la cellule bipolaire avec une cellule à 1,18 et l'autre à 1,1. Les formulations utilisées sont les suivantes : LTO/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/VGCF/C45 et NMC/A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/VGCF/C45, toutes les deux en 38/57/2,5/2,5.

#### 4.1.2. Bornes de cyclage

La particularité du montage bipolaire est sa configuration en série autorisée par l'électrolyte solide et par la présence d'un séparateur électronique interne, autrement dit le collecteur de courant (chapitre I section 4.3.3). Ainsi, le voltage global d'une cellule réalisée par empilement en série suit la loi d'additivité des tensions comme schématisé dans la **Figure 79**. Cet exemple propose une cellule unitaire liquide ou solide composée de 4 cellules avec une tension de 4 V et une capacité de 1 A.h (**Figure 79a**). Dans le cas d'un montage avec électrolyte liquide, l'empilement ne peut être réalisé qu'en configuration parallèle impliquant l'addition des capacités, soit 4 A.h (**Figure 79b**). Il est en effet très difficile d'éviter un pont ionique de part et d'autre du collecteur de courant dans une configuration basée sur un électrolyte liquide. Un rare exemple de ce type de montage repose sur l'utilisation de polyoléfines thermoplastiques semi-cristallines

comme le polyéthylène ou le polypropylène, qui sont thermoscellées sur les parois des cellules afin d'assurer une isolation ionique [280]. Dans le cas d'un montage avec électrolyte solide, il est désormais possible de superposer une cathode sur une anode sans créer de pont ionique de part et d'autre du collecteur de courant, et par conséquent d'obtenir une batterie avec un voltage égal à 16 V (**Figure 79c**). Ainsi pour une même énergie, la cellule montée en série utilisera des courants plus faibles, signifiant le recourt à des câbles électriques de diamètre inférieur et donc un gain sur la masse globale du système.

Cette addition des tensions unitaires dans un système en série est donc importante à prendre en compte lors du choix des paramètres de cyclage. En effet, notre prototype est composé d'une électrode positive NMC<sub>111</sub> et d'une électrode négative LTO. Les bornes classiques d'une cellule unitaire étant 1,7 V - 2,8 V vs LTO, nous devons dans ce cas utiliser la fenêtre 3,4 V - 5,6 V vs LTO puisque nous avons deux cellules unitaires empilées. Nous imposerons un régime de C/10, d'abord à température ambiante pour les deux premiers cycles, puis à 50 °C pour les huit cycles suivants.

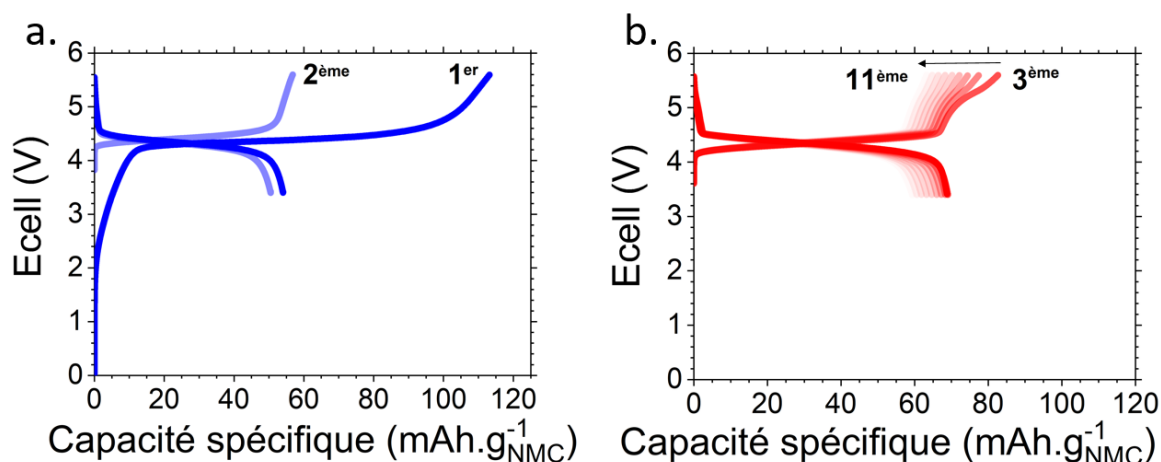


**Figure 79** : Illustration du montage bipolaire avec a. une cellule de base liquide ou solide de 4 V et 1 A.h, b. l'empilement en parallèle de 4 cellules liquide via des enductions bi-faces (4 V et 4 A.h) et c. l'empilement en série de 4 cellules tout-solide séparées par un collecteur de courant (16 V et 1 A.h).

## 4.2. Résultats électrochimiques

La courbe galvanostatique de la cellule bipolaire est présentée **Figure 80a**. On constate que la capacité obtenue en première charge est faible, environ 80 % de la capacité expérimentale attendue pour NMC<sub>111</sub>. Cette tendance ne s'améliore pas avec la décharge puisque la capacité n'est que de 56 mAh.g<sup>-1</sup>. Néanmoins, le deuxième cycle montre que la capacité est constante, autant sur la charge et la décharge. Nous avons décidé

d'effectuer le cyclage en température, à 50 °C, pour améliorer la conductivité ionique. Les courbes des cyclages en température sont présentées **Figure 80b** et montrent une réversibilité intéressante d'environ 60 mAh.g<sup>-1</sup> sur une dizaine de cycles.

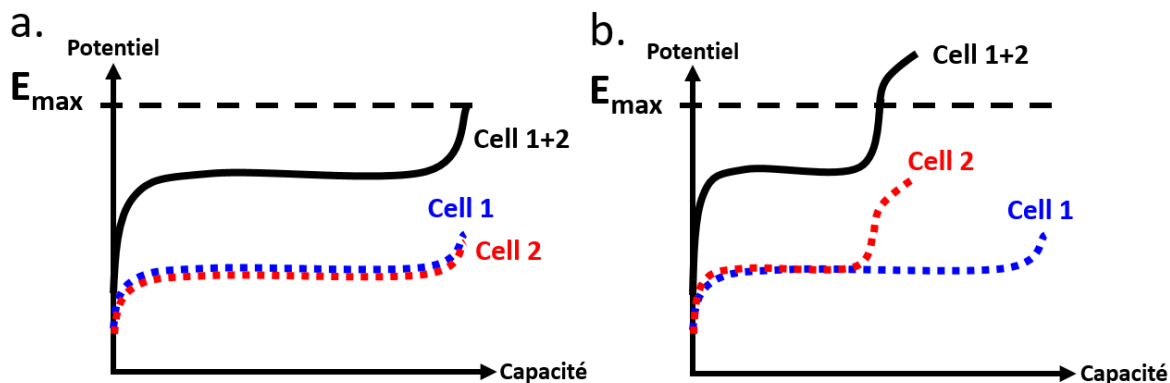


**Figure 80** : Courbes galvanostatiques entre 3,4 V et 5,6 V vs LTO obtenues à C/10 avec a. le cyclage à température ambiante et b. le cyclage à 50 °C.

La preuve de concept d'une cellule bipolaire est donc démontrée. Néanmoins, des questions demeurent quant à l'état de charge des deux cellules unitaires. En effet, les courbes galvanostatiques ne nous permettent pas de connaître le comportement de chacune des batteries et offrent seulement le résultat global même si l'on peut assurer que les deux cellules unitaires fonctionnent au vu du potentiel au plateau. De plus, on constate pour l'expérience à 50 °C la présence d'un changement de pente à environ 5 V vs LTO, phénomène qui semble s'atténuer au fur et à mesure des cycles. Ceci pourrait traduire l'absence de contrôle de tension sur chacune des deux cellules unitaires. En effet, le cyclage est paramétré selon des bornes limites, ici 3,4 V - 5,6 V vs LTO, signifiant que la cellule bipolaire entame la décharge une fois les 5,6 V vs LTO atteints. Dans le cas d'un problème sur l'une des deux cellules, cette consigne sera donc limitante pour la cellule qui fonctionne, avec une augmentation du voltage pour la cellule défectueuse. La **Figure 81** illustre cette réflexion avec **Figure 81a** l'électrochimie en charge d'une cellule bipolaire composée de deux cellules unitaires fonctionnant normalement, et s'arrêtant au voltage supérieur limite de consigne pour déclencher la décharge. La **Figure 81b** présente maintenant le comportement des deux cellules, avec un défaut sur la cellule 2 accompagné d'une polarisation excessive. Lorsque la somme des tensions des deux cellules est supérieure à  $E_{max}$ , alors la cellule bipolaire s'arrête et entame la décharge. Une autre possibilité est l'observation d'un changement de pente, comme dans notre expérience présentée **Figure 81b**, dans laquelle la polarisation de la cellule défectueuse est visible



avant la valeur de  $E_{\max}$ . On comprend donc que le recours à l'empilement est intéressant pour disposer de système avec des courants plus faibles, mais la question de la gestion du voltage dans chacune des cellules indépendantes est un frein au développement de ce type de montage.



**Figure 81** : Illustration du problème de contrôle du voltage pouvant survenir dans un système bipolaire avec a. la charge d'une cellule bipolaire fonctionnelle composée d'une cellule 1 et d'une cellule 2 et b. la charge d'une cellule bipolaire défectueuse composée d'une cellule 1 fonctionnelle et d'une cellule 2 défectueuse.

## 5. Conclusions et perspectives

### 5.1. Conclusions

Ce deuxième chapitre nous a donc montré le cheminement entier d'un électrolyte solide, de sa synthèse à sa preuve de concept en cellule bipolaire, en passant par la caractérisation de ses propriétés intrinsèques à son impact dans plusieurs formulations anodiques et cathodiques. En effet, il nous a été possible de synthétiser une quantité importante de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl grâce à la plateforme de prototypage du laboratoire, avec de surcroît, une pureté satisfaisante après recuit, une conductivité ionique plus qu'intéressante de 0,9 mS.cm<sup>-1</sup> à température ambiante, et une stabilité électrochimique conforme à celle avancée dans la littérature comprise entre 0,7 V - 2,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Nous avons par la suite prouvé son efficacité en demi-cellules à base des matériaux actifs les plus communs tels que le NMC<sub>111</sub> et le Graphite, où nous avons d'ailleurs étudié la meilleure formulation pour favoriser le chemin de percolation électronique dans l'électrode composite positive. Il ressort de ces expériences réalisées avec des électrodes à faible pourcentage de matériau actif les conclusions qu'une optimisation de la microstructure semble nécessaire comme par exemple contrôler la taille des particules de l'électrolyte, pour obtenir une électrode composite plus homogène avec une réversibilité améliorée et une densité d'énergie augmentée. Ceci fera d'ailleurs l'objet d'une étude plus poussée au chapitre IV, dans lequel nous discuterons l'enrobage de matériau actif par

l'électrolyte solide. Il ressort également que le mélange VGCF/C45 entraîne de meilleurs résultats électrochimiques et ceci devrait être étudié plus amplement avec, par exemple, des études par spectrométrie d'impédance électronique en faisant varier la formulation des électrodes. Cependant, un pourcentage trop élevé de carbone semble favoriser la réaction de dégradation de l'argyrodite. Les cellules complètes basées sur les formulations précédemment testées ont montré des résultats encourageants même s'il faut noter la réduction de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl au sein de l'électrode négative de Gr. D'autre part, nous avons également tenté l'utilisation d'un matériau plus exotique, le haut potentiel LNMO, en développant une méthode d'enrobage par atomisation. Néanmoins, l'expérience n'a pas été concluante c'est pourquoi nous nous sommes concentrés par la suite sur NMC, et notamment l'impact de la pression de fabrication des batteries sur la réversibilité de la capacité en cyclage. Nous avons montré qu'une pression initiale élevée améliorerait les contacts et permettait donc de mieux s'accomoder des changements volumiques lors de la (dé)lithiation, grâce à la ductilité de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl. Enfin, l'ensemble de ces expériences nous ont conduit à démontrer la faisabilité d'un prototype de cellule bipolaire obtenue par empilement de deux cellules unitaires, avec un voltage nominal multiplié par deux. Avec une réversibilité prometteuse, notamment à 50 °C, ces résultats ne peuvent qu'encourager les scientifiques suivants à poursuivre les recherches sur ce sujet. On peut noter différents points à approfondir :

- le premier point serait une étude *post-mortem* du collecteur de courant central. En effet, celui-ci est situé entre l'anode et la cathode et subit donc une déformation mécanique importante. Il sera donc intéressant de regarder son évolution en fonction du cyclage, autant par MEB qu'au niveau de sa composition chimique pour vérifier sa non-altération.
- le deuxième point serait de faire cycliser initialement chaque cellule unitaire indépendamment afin de connaître « l'état de santé » de celles-ci avant l'incorporation dans la configuration bipolaire. On pourrait également envisager l'ajout d'une électrode de référence entre les deux cellules pour suivre leurs comportements séparément dans le montage bipolaire.
- le troisième serait d'empiler plus de cellules unitaires afin de vérifier la limite d'empilement de cette configuration.

## 5.2. Perspectives

Cette partie s'intéresse à l'association des connaissances expérimentales acquises sur les batteries tout-solide fabriquées par voie sèche avec les outils de modélisation actuellement développés au sein du laboratoire, en écho aux résultats d'optimisation de formulation d'électrode. Dépassant les compétences de notre équipe, cette ouverture n'a pu être réalisée que par de nombreuses discussions avec C. Barcha et M. Chouchane, ce dernier doctorant au LRCS et travaillant sur la modélisation d'électrodes pour batteries Li-ion, encadré par le Pr. A. A. Franco.

### 5.2.1. Contexte

On observe depuis quelques décennies un intérêt croissant des industriels pour les outils de modélisation. L'avantage est évident et réside dans le peu de moyens matériels à déployer pour prédire, par exemple, la tenue d'une batterie en cyclage selon des paramètres bien définis. Dans notre cas, nous sommes spécialement intéressés à la modélisation de la pression dans une batterie tout-solide, ici approximée par une simple variation de porosité, comme exposé dans la partie 3.1.2b pour nos trois échantillons. L'outil phare utilisé par la communauté des scientifiques portée sur l'étude de systèmes de stockage électrochimique est le logiciel COMSOL Multiphysics® [281]. Celui-ci permet de modéliser le cyclage galvanostatique d'une microstructure préalablement générée par le logiciel, ou par un autre logiciel de génération de microstructure. Nous aborderons donc deux points dans notre brève introduction à la modélisation appliquée à l'impact de la pression dans les batteries tout-solide : la génération de la microstructure et la modélisation électrochimique.

#### a. Modélisation de la microstructure

Afin de générer des microstructures, le logiciel Geodict® est habituellement utilisé car il permet la génération de structure 3D [282]. Néanmoins, cette structure doit être maillée, c'est-à-dire que la géométrie de la microstructure va être reconstruite à partir de sous éléments, le plus souvent par des tétraèdres. Cette approximation faite sur la géométrie va permettre de réaliser la simulation électrochimique, qui sinon, aurait été trop coûteuse en ressources informatiques. C'est ici qu'intervient l'expertise de l'équipe du Pr. A. Franco, grâce à l'outil de maillage INNOV développé par M. Chouchane, qui a été capable de différencier la matière active du domaine constitué de carbone et liant (CBD) [283]. L'emploi d'INNOV a donc été utile pour mailler des structures d'une complexité élevée générées sous MATLAB®, avec une porosité et des tailles de particules contrôlées.

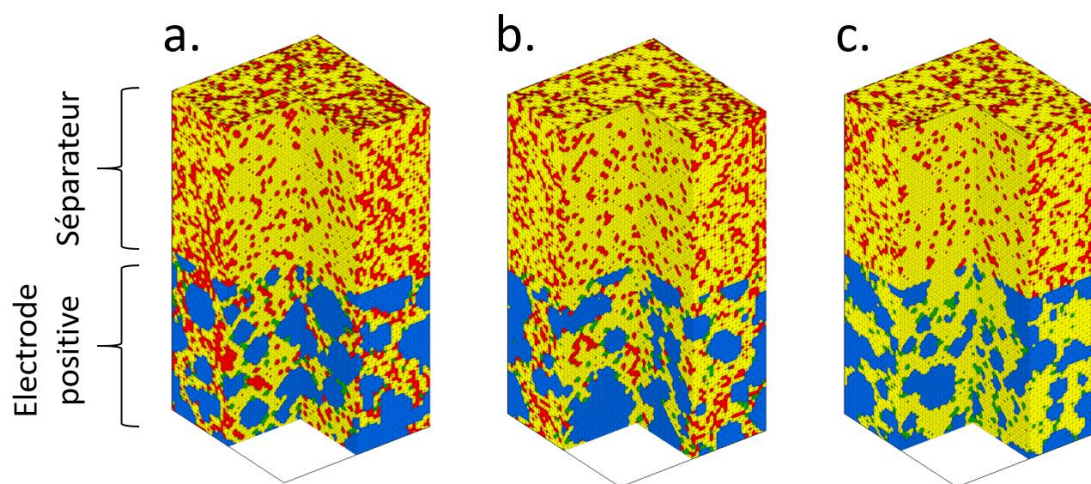
Ces données ont été fournies grâce aux expériences menées partie **3.1.2b** et sont les suivantes : la porosité, la taille des particules, l'épaisseur de chaque couche (anode, séparateur, cathode) ainsi que la formulation des électrodes.

### b. Modélisation électrochimique

La deuxième étape consiste à importer la structure sous COMSOL Multiphysics® afin de réaliser la modélisation du cyclage [284]. Pour cela, les données suivantes sont nécessaires : la conductivité de l'électrolyte, le coefficient de diffusion du lithium dans la matière active et dans l'électrolyte, le régime et les bornes de cyclage.

#### 5.2.2. Résultats préliminaires

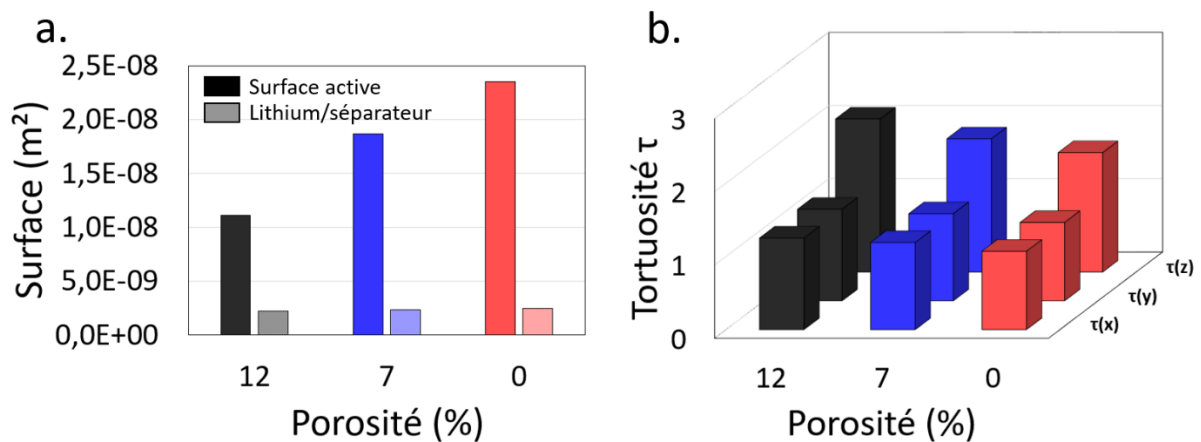
La **Figure 82** présente les résultats issus de la génération de structures, permise grâce à la collaboration de M. Chouchane. **Figure 82a** correspond 63 MPa, **Figure 82b** à 375 MPa et **Figure 82c** à 625 MPa. La partie supérieure correspond à l'électrolyte solide du séparateur et la partie inférieure à l'électrode composite positive. Chacune des structures possède donc une porosité fixée par les valeurs expérimentales extraites des images MEB précédentes.



**Figure 82** : Génération de structures par M. Chouchane via MATLAB®. Cette méthode stochastique reprend les paramètres expérimentaux avec a. l'échantillon pressé à 63 MPa, b. l'échantillon pressé à 375 MPa et c. l'échantillon pressé à 625 MPa. Sont représentés le vide (rouge), l'électrolyte solide (jaune), la matière active (bleu) et le carbone (vert).

Grâce à ces structures, il est possible d'extraire des informations inaccessibles par l'expérience, comme la surface de contact entre l'électrolyte solide et le matériau actif (dite surface active) présentée **Figure 83a**, la surface de contact entre le lithium

métallique et le séparateur (**Figure 83b**) ou encore la tortuosité c'est-à-dire le rapport entre le chemin emprunté par un cation lithium pour aller d'un point A à un point B sur la plus courte distance (droite entre A et B) grâce au logiciel  $\tau$  factor (**Figure 83c**). Par manque de temps, nous n'avons pas pu réaliser l'entièreté de notre idée, c'est-à-dire la partie concernant la modélisation électrochimique. En effet, ces structures peuvent être maillées et importées sous COMSOL, et l'objectif était d'appliquer les mêmes conditions de cyclage que celles imposées expérimentalement partie 3.1.2b.



**Figure 83** : Observables accessibles grâce à la modélisation des structures avec a. la surface active (contact entre électrolyte et matière active dans l'électrode), b. la surface de contact entre le séparateur et le lithium métallique et c. la tortuosité au sein de l'électrode obtenue par  $\tau$  factor.

La nécessité de l'accord entre l'expérience et de la modélisation prend donc ici tout son sens car il permet une meilleure compréhension de la microstructure des électrodes par quantification d'observables telles que les surfaces de contact. Toutefois, ce n'est qu'une première étape car l'approximation initiale consiste ici simplement à décrire l'impact de la pression par la porosité. Les réactions de dégradation de l'électrolyte ne sont évidemment pas prises en compte. Un vaste champ de recherche peut être développé, et ceci ne saurait tarder avec l'essor de la technologie tout-solide et tout récemment, de premiers articles disponibles dans la littérature [285][286]. Ces premiers modèles ont permis l'identification de formulation d'électrodes positives efficaces, qui assurent à la fois de bonnes percolations ionique et électronique à une porosité donnée. Ces systèmes peuvent être utilisés pour faire des prédictions, en modifiant par exemple des valeurs de conductivités ioniques ou de taille de particules pour étudier le comportement d'autres matériaux au sein de batteries.





---

# Chapitre III : Pureté de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et élaboration d'une nouvelle voie de synthèse

1. Introduction .....	- 121 -
2. Echantillons en présence .....	- 122 -
2.1. Echantillons synthétisés .....	- 122 -
2.2. Echantillons issus du commerce .....	- 122 -
2.3. Récapitulatif .....	- 122 -
3. Caractérisations des échantillons .....	- 123 -
3.1. Etude par diffraction des rayons X .....	- 123 -
3.1.1. Rappels .....	- 123 -
3.1.2. Résultats .....	- 124 -
3.2. Etude par spectroscopie Raman .....	- 126 -
3.2.1. Rappels .....	- 126 -
3.2.2. Résultats .....	- 127 -
3.2.3. Bilan .....	- 128 -
3.3. Etude de la conductivité ionique .....	- 128 -
3.4. Etude en température .....	- 130 -
3.4.1. ATG-MS .....	- 130 -
3.4.2. Cas particulier du produit NEI .....	- 133 -
3.4.3. Bilan .....	- 135 -
3.5. Etude de la stabilité électrochimique .....	- 136 -
3.5.1. Protocole .....	- 136 -
3.5.2. Résultats .....	- 136 -
3.5.3. Bilan .....	- 138 -
3.6. Conclusions .....	- 138 -
4. Vers une nouvelle voie de synthèse ? .....	- 139 -
4.1. Synthèse de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ .....	- 139 -
	- 119 -



4.1.1.	Protocole .....	- 139 -
4.1.2.	Caractérisations.....	- 139 -
4.1.3.	Conclusion .....	- 140 -
4.2.	Synthèse de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ .....	- 140 -
4.2.1.	Protocole .....	- 140 -
4.2.2.	Caractérisations.....	- 141 -
4.2.3.	Etude de la stabilité électrochimique.....	- 146 -
4.3.	Conclusion.....	- 146 -
5.	Conclusions .....	- 147 -

## 1. Introduction

Au vu du précédent chapitre dans lequel nous avons mis en avant les propriétés de l'argyrodite obtenue par mécanosynthèse suivie d'un recuit, nous avons jugé opportun de clarifier précisément dans ce chapitre, l'impact de la structure du matériau sur ses propriétés. Ainsi, le chapitre III reviendra à un aspect plus fondamental de la connaissance du  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  avec une caractérisation poussée de chacun des échantillons proposés, incluant à la fois produits de synthèse et produits commerciaux.

Dans un premier temps, nous présenterons les différents matériaux  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  à l'étude et leurs origines. Dans un deuxième temps, nous les caractériserons par diffraction des rayons X, spectroscopie Raman, spectroscopie d'impédance électronique et par cyclage galvanostatique. Troisièmement, nous discuterons l'effet de l'habituel traitement thermique réalisé à 550 °C grâce à une étude en température par calorimétrie différentielle. De toutes ces expériences, nous soulignerons l'importance de la relation entre la pureté du composé et ses propriétés, notamment l'une des plus importantes qui est sa conductivité ionique. Enfin, nous proposerons une nouvelle méthode de synthèse du composé  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  dans l'espoir d'augmenter sa pureté, avec une étape intermédiaire supplémentaire comportant l'utilisation d'un précurseur heptathiopyrophosphate de lithium ( $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ).

Les connaissances acquises dans ce chapitre III serviront par ailleurs dans la suite du manuscrit avec le chapitre IV, qui sera orienté sur la dissolution de l'électrolyte à des fins industrielles avec le développement de procédés tels que l'enduction d'électrode sur un collecteur de courant ou encore l'enrobage de matériau actif dans l'optique d'améliorer le réseau de percolation ionique au sein de la microstructure d'une électrode.

## 2. Echantillons en présence

Cette partie pose les bases pour les caractérisations systématiques qui seront abordées dans la section 3. Divisée en deux, le premier point abordera les différents échantillons synthétisés au laboratoire et le deuxième abordera les échantillons issus du commerce. Nous nous intéresserons à l'influence de la pureté sur les propriétés des matériaux, notamment sur la conductivité ionique et la stabilité électrochimique. En effet, si la littérature abonde d'études sur la phase  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , il n'est nullement mentionné l'effet de sa pureté ou plutôt de ses impuretés, puisque l'on retrouve généralement des traces de précurseurs tels que  $\text{Li}_2\text{S}$  [202][287][288]. Nous proposerons donc ci-dessous différents grades de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  que nous caractériserons de manière intensive et systématique afin de traquer d'éventuels changements de propriétés altérant le fonctionnement en batterie.

### 2.1. Echantillons synthétisés

Dans les chapitres précédents, nous avons utilisé l'électrolyte solide, dénommé A- $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , issu de la mécanosynthèse à l'échelle pilote et d'un recuit de 5 heures à 550 °C. Cet échantillon sera ici simplement nommé A, et permettra de rappeler les caractéristiques déjà abordées en amont. Ajouté à cet échantillon, nous analyserons également la poudre initiale obtenue avant traitement thermique, soit juste après la mécanosynthèse réalisée au laboratoire. L'échantillon sera nommé  $A_{\text{BM}}$  (pour Ball-Milling) et permettra de constater de l'efficacité du recuit.

### 2.2. Echantillons issus du commerce

L'objectif de cette thèse étant de fabriquer des batteries-tout-solide destinées aux véhicules électriques, nous nous sommes intéressés aux  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  commerciaux, en premier lieu pour constater la pureté des produits synthétisés de manière industrielle et, dans un second temps, pour situer la qualité de la synthèse effectuée par l'unité de prototypage au laboratoire. Deux grades d'argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ont été sélectionnés chez deux fournisseurs différents que sont Ampcera et NEI. Le premier est basé à Milpitas (Californie, USA) et est spécialisé dans le développement et la production d'électrolytes solides. Le deuxième est localisé à Somerset (New Jersey, USA) et propose une gamme de produits diversifiés, des matériaux de batteries jusqu'à des dépôts techniques (protections contre UV, abrasion...) en passant par les fluides caloporteurs.

### 2.3. Récapitulatif

Le **Tableau 11** ci-dessous résume l'ensemble des échantillons qui seront comparés par un ensemble de techniques d'analyses dans la section **3**. Pour rappel, l'échantillon A correspond à l'échantillon A- $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  largement étudié au chapitre II.

<b>Echantillon</b>	<b>Description</b>	<b>Code couleur</b>
$\text{A}_{\text{BM}}$	Synthèse pilote	Noir
<b>A</b>	Synthèse pilote et recuit 5 h à 550 °C	Bleu
$\text{B}_{\text{Ampcera}}$	Produit Ampcera	Rouge
$\text{B}_{\text{NEI}}$	Produit NEI	Vert

**Tableau 11** : Récapitulatif des échantillons  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  étudiés.

### 3. Caractérisations des échantillons

Nous allons ici étudier les échantillons de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  sous différents aspects. Premièrement, nous reviendrons à l'étude structurale de ceux-ci à l'aide de la diffraction des rayons X. Deuxièmement, nous nous attacherons à sonder les liaisons chimiques polarisables par spectroscopie Raman. Troisièmement, nous étudierons les propriétés de conduction ionique de chacune des poudres, dans une gamme raisonnable de température d'utilisation des batteries pour les véhicules électriques. Quatrièmement, l'effet du traitement thermique sera analysé, notamment grâce à une étude par calorimétrie différentielle à balayage. Enfin nous verrons si toutes ces caractéristiques récoltées nous permettront de comprendre la stabilité électrochimique, mesurée par cyclage galvanostatique dans un montage en pseudo-batterie, c'est-à-dire le composé  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  sera utilisé dans le séparateur mais également en lieu et place du matériau actif.

#### 3.1. Etude par diffraction des rayons X

Cette section sera consacrée à l'étude des électrolytes par diffraction des rayons X. Elle nous permettra de conclure sur les différentes phases cristallisées en présence dans chacune des poudres.

##### 3.1.1. Rappels

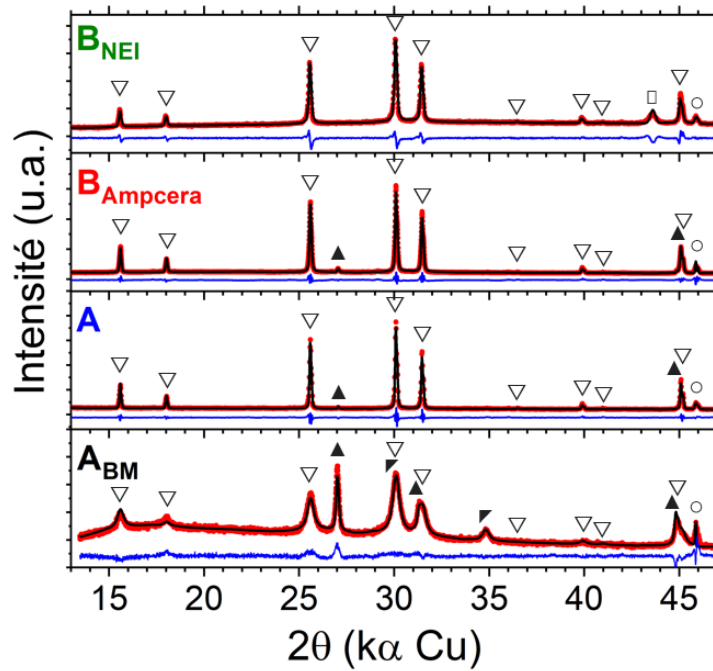
Déjà abordé au chapitre II section 2.4.1, lors de l'analyse par diffraction des rayons X, nous aurons recours à l'utilisation d'une cellule hermétique comprenant une fenêtre de

béryllium. Pour la vérification de la structure, la méthode de Le Bail sera employée de manière identique au protocole du chapitre II.

### 3.1.2. Résultats

La **Figure 84** présente les affinements par la méthode de Le Bail de l'ensemble des échantillons. La première observation majeure est la présence de  $\text{Li}_2\text{S}$  et  $\text{LiCl}$  pour  $A_{\text{BM}}$ , c'est-à-dire pour la poudre obtenue après mécanosynthèse de 100 g de produit. Ceci vient confirmer l'utilité du traitement thermique puisque la quantité de précurseurs est drastiquement réduite pour la poudre A, démontrant ainsi l'importance du recuit qui permet de compléter la réaction par une synthèse à l'état solide comme avancé dans de récents papiers [289][290]. D'autre part,  $B_{\text{Ampcera}}$  présente une faible quantité de  $\text{Li}_2\text{S}$ , au contraire de  $B_{\text{NEI}}$  qui contient uniquement la phase  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Nous rappellerons ici que l'estimation du pourcentage du précurseur  $\text{Li}_2\text{S}$  n'est pas possible car la fenêtre de béryllium modifie les intensités et empêche donc la réalisation d'un affinement de Rietveld.

La deuxième observation remarquable concerne les tailles de cristallites, que l'on peut mesurer grâce à la largeur à mi-hauteur des pics, avec une largeur supérieure pour  $A_{\text{BM}}$  ce qui n'est pas le cas pour les trois autres échantillons. Ceci pourra éventuellement avoir un lien sur la conductivité ionique puisque l'on peut supposer que de petites cristallites augmentent le nombre de joints de grains et entraînent une conductivité ionique plus faible. D'après leurs diffractogrammes X, on peut affirmer que les deux poudres commerciales  $B_{\text{Ampcera}}$  et  $B_{\text{NEI}}$  incluent une étape en température dans leurs procédés de synthèse, de par l'étroitesse des pics de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  et la faible intensité des pics de précurseurs.



**Figure 84** : Affinements selon la méthode Le Bail des diffractogrammes X des différents échantillons avec  $A_{BM}$  (noir), A (bleu),  $B_{Ampcera}$  (rouge) et  $B_{NEI}$  (vert). Les positions de Bragg sont représentées avec  $Li_6PS_5Cl$  ( $\nabla$ ),  $Li_2S$  ( $\blacktriangle$ ),  $LiCl$  ( $\blacktriangledown$ ), Fe ( $\square$ ) et Be ( $\circ$ ).

Afin de quantifier ces affinements, nous avons regroupé les données dans le **Tableau 12** ci-dessous. Sont regroupés le paramètre de maille de la maille cubique et la taille de cristallites obtenus grâce à l'utilisation d'un étalon de  $LaB_6-Si$  tout comme au chapitre II. On observe toutefois une maille de taille supérieure pour l'échantillon  $B_{NEI}$  (9,85 Å) alors que tous les autres sont aux environs de 9,84 Å.

Echantillon	Paramètre de maille (Å)	Taille de cristallites (nm)
$A_{BM}$	9,841 (2)	15
A	9,844 (2)	161
$B_{Ampcera}$	9,843 (2)	118
$B_{NEI}$	9,853 (2)	62

**Tableau 12** : Quantification issue du traitement selon la méthode Le Bail pour  $A_{BM}$ , A,  $B_{Ampcera}$  et  $B_{NEI}$ .

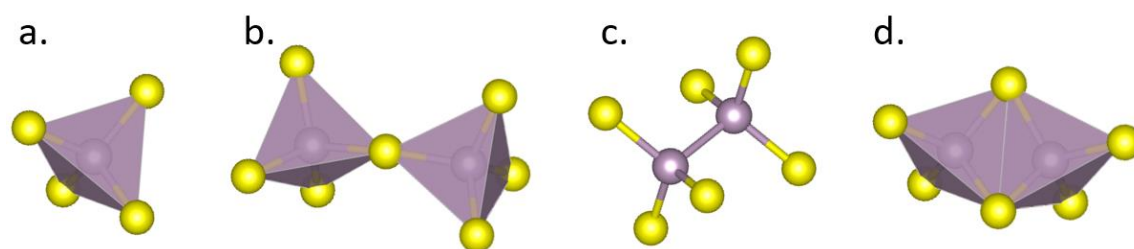
Les informations structurales obtenues par DRX sont d'une importance capitale puisque nous avons directement pu observer l'importance du traitement thermique avec, premièrement, la disparition presque totale des précurseurs, et deuxièmement, l'augmentation de la taille des cristallites. Concernant les échantillons A,  $B_{Ampcera}$  et  $B_{NEI}$ , il n'y a pas de différence significative hormis la pureté de la phase  $Li_6PS_5Cl$  pour la poudre  $B_{NEI}$  accompagnée d'une taille de cristallites plus faible.

## 3.2. Etude par spectroscopie Raman

### 3.2.1. Rappels

De la même manière qu'au chapitre II section 2.2.1b, nous allons étudier les unités présentes dans les différents grades de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl. Si A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl ne présentait que des tétraèdres de type ortho-thiophosphates (PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>), nous verrons dans cette section que la spectroscopie Raman peut également apporter des informations d'importance capitale concernant d'autres polyèdres en présence, notamment dans une zone restreinte comprise entre 500 cm<sup>-1</sup> et 370 cm<sup>-1</sup>.

Il nous faut remonter aux années 80 pour assister à l'assignation de vibration des liaisons de polyèdres basés sur le binaire Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, avec des premiers travaux initiés à Besançon par Mercier et *al.* [179]. La nature des matériaux obtenus étant très dépendante de la composition, des conditions de synthèse et d'un éventuel traitement thermique, la DRX n'était pas d'une grande aide quant à la caractérisation de ces composés mal cristallisés. La spectroscopie Raman au contraire, a permis d'augmenter considérablement la connaissance de ces matériaux vitrocéramiques avec la découverte d'un premier polyèdre d'intérêt, le pyro-thiophosphate (P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>), dans le composé Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, avec un déplacement rapporté à environ 406 cm<sup>-1</sup> [179]. S'ensuivit peu après l'assignation de l'hypo-thiodiphosphate (P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>) dans le composé Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> à 382 cm<sup>-1</sup> [291] et, 35 ans après, du meta-thiodiphosphate (P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>2-</sup>) à 421 cm<sup>-1</sup> [292]. L'ensemble de ces polyèdres est représenté dans la **Figure 85**.



**Figure 85** : Différents polyèdres anioniques composant les phases cristallines des thiophosphates suivants a. ortho-thiophosphate (PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>), b. pyro-thiodiphosphate (P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>), c. hypo-thiophosphate (P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup>) et d. meta-thiodiphosphate (P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>2-</sup>). Les atomes de soufre sont représentés en jaune et les atomes de phosphore sont représentés en gris.

A ces assignations de bandes de vibration de liaison qui seront utiles lors de l'interprétation de nos résultats, nous pouvons ajouter celle des liaisons S-S également situées dans cette zone, à environ 473 cm<sup>-1</sup>, et rapportées tout récemment dans le composé

S<sub>8</sub> [233]. Le **Tableau 13** reprend l'ensemble des phonons détaillés au chapitre II et dans cette section.

Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Vibration	Composé	Référence
199	PS <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl	[233]
272	δ (S-P-S) dans PS <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl	[233]
382	P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> <sup>4-</sup>	Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	[179]
406	P <sub>2</sub> S <sub>7</sub> <sup>4-</sup>	Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>7</sub>	[291]
421	P <sub>2</sub> S <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	Li <sub>2</sub> P <sub>2</sub> S <sub>6</sub>	[292]
425	ν <sub>s</sub> (PS <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ) dans PS <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl	[233]
473	S-S	S <sub>8</sub>	[233]
573	PS <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Li <sub>6</sub> PS <sub>5</sub> Cl	[233]

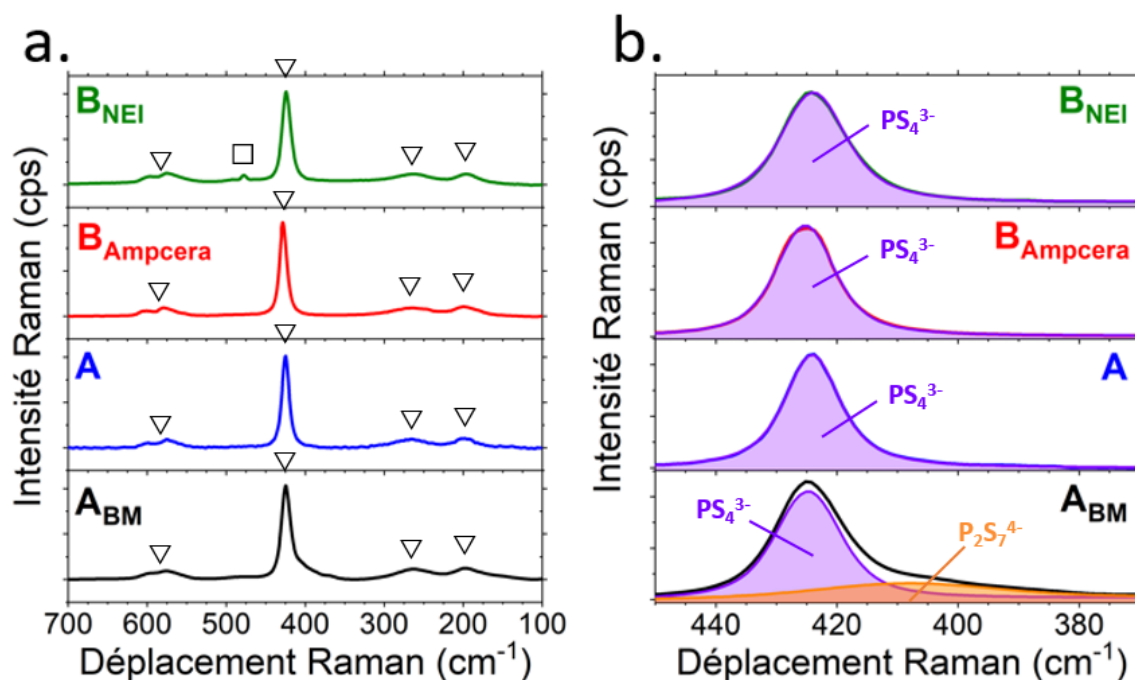
**Tableau 13** : Liaisons chimiques pertinentes dans le cadre de notre étude systématique par spectroscopie Raman.

Concernant le traitement des données, la déconvolution des pics sera effectuée à l'aide du logiciel OMNIC<sup>TM</sup> en utilisant une fonction de Voigt.

### 3.2.2. Résultats

La **Figure 86** présente les spectres Raman obtenus pour chaque échantillon. La **Figure 86a** donne premièrement une information générale sur le type de liaison, dans la zone d'énergie des unités thiophosphates. On retrouve le pic principal pour chacune des poudres, aux alentours de 425 cm<sup>-1</sup> avec cependant un épaulement marqué à 405 cm<sup>-1</sup> pour A<sub>BM</sub>. Les bandes de vibration de plus faible intensité sont similaires, bien qu'on puisse noter un pic à 490 cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon B<sub>NEI</sub>, traduisant possiblement la présence de liaisons S-S. La **Figure 86b** correspond à un rétrécissement de la zone d'énergie observée, entre 450 cm<sup>-1</sup> et 370 cm<sup>-1</sup>, et présente la déconvolution de la bande principale centrée à 425 cm<sup>-1</sup>. En accord avec l'épaulement observé précédemment, on constate la présence d'un pic centré à 405 cm<sup>-1</sup> attribuable aux unités pyro-thiophosphate P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>. En prenant en compte le nombre de phosphore dans chacune des unités, nous avons quantifié l'aire sous les pics, respectivement de 83 % et de 17 % pour PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> et P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>.





**Figure 86** : Déplacements Raman sur  $A_{BM}$  (noir), A (bleu),  $B_{Ampcera}$  (rouge) et  $B_{NEI}$  (vert) avec a. zone d'intérêt des  $\text{PS}_4^{3-}$  ( $\nabla$ ) et de  $\text{S}_8$  ( $\square$ ) et b. déconvolution de pics entre  $450\text{ cm}^{-1}$  et  $370\text{ cm}^{-1}$  par une fonction de Voigt avec les unités  $\text{PS}_4^{3-}$  en violet et les unités  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  en orange.

### 3.2.3. Bilan

D'après ces résultats, on observe des impuretés dans la poudre issue de la synthèse pilote de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , soit des unités  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  généralement observées dans le composé  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  [176]. Or, celles-ci ne sont pas présentes après recuit (échantillon A) ce qui traduit une nouvelle fois l'importance capitale et bénéfique du traitement thermique pour compléter la mécanosynthèse. Concernant les autres échantillons, on retrouve bien les unités  $\text{PS}_4^{3-}$  du composé  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  avec toutefois la présence supposée de  $\text{S}_8$  dans l'échantillon commercial  $B_{NEI}$ .

## 3.3. Etude de la conductivité ionique

Nous nous intéresserons dans cette section à caractériser les conductivités ioniques de chacun des grades de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  selon la méthode discutée au chapitre II section 2.2.2a. Les caractéristiques des pastilles sont renseignées dans le **Tableau 14**.

Echantillon	Masse (mg)	Pression (MPa)	Epaisseur (cm)	Compacité (%)
$A_{BM}$	198,0	625	0,164	81
A	200,2	625	0,168	80
$B_{Ampcera}$	206,2	625	0,158	88
$B_{NEI}$	205,7	625	0,170	81

Tableau 14 : Caractéristiques des pastilles de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl utilisées pour l'étude par SIE.

La Figure 87 présente les résultats de la SIE obtenus pour chacun des échantillons, avec l'évolution des conductivités ioniques selon le diagramme d'Arrhenius entre 50 °C et -20 °C. On observe en premier lieu une différence notable entre A<sub>BM</sub> et A, qui diffèrent uniquement par l'application du recuit à 550 °C. De plus, les pentes des droites de A<sub>BM</sub>, A et B<sub>Ampcera</sub> semblent similaires contrairement à celle de B<sub>NEI</sub> qui possède étonnamment une énergie d'activation bien plus élevée. Ceci pourrait être en lien avec la taille des particules, influençant donc la proportion de joint de grains et possiblement la conductivité.

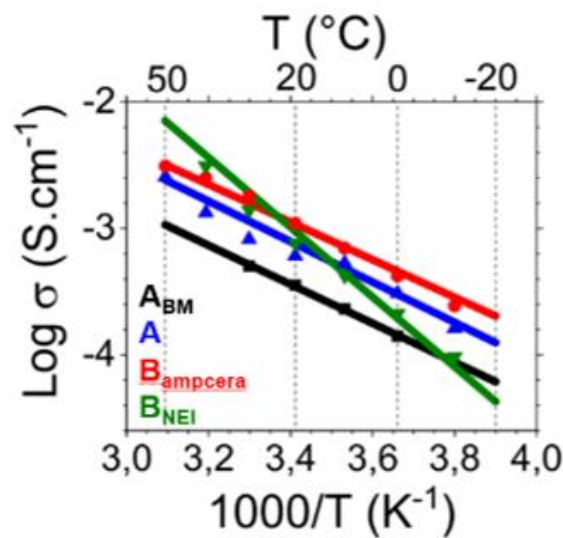


Figure 87 : Comparaison des conductivités ioniques de A<sub>BM</sub> (noir), A (bleu), B<sub>Ampcera</sub> (rouge) et B<sub>NEI</sub> (vert) avec le diagramme d'Arrhenius entre 50 °C et -20 °C tracé à partir de la régression linéaire des points expérimentaux.

Le Tableau 15 détaille les informations extraites pour chaque échantillon, avec la moyenne des conductivités ioniques à 20 °C et l'énergie d'activation.

Echantillon	Conductivité ionique à 20 °C (S.cm <sup>-1</sup> )	Energie d'activation (eV)
A <sub>BM</sub>	3,5 x 10 <sup>-4</sup>	0,19
A	6,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,19
B <sub>Ampcera</sub>	1,1 x 10 <sup>-3</sup>	0,18
B <sub>NEI</sub>	9,6 x 10 <sup>-4</sup>	0,33

Tableau 15 : Récapitulatif des informations extraites de l'étude par SIE.

On remarque encore une fois l'impact du traitement thermique avec la différence de conductivité ionique notable entre  $A_{\text{BM}}$  et A. Concernant les échantillons A,  $B_{\text{Ampcera}}$  et  $B_{\text{NEI}}$ , on observe une conductivité ionique similaire à 20 °C même si  $B_{\text{NEI}}$  présente une énergie d'activation bien supérieure à celles identifiées pour l'ensemble des autres échantillons. Cette valeur élevée de  $E_a$  peut s'expliquer par la présence de  $\text{S}_8$  au sein de la poudre  $B_{\text{NEI}}$ .

### 3.4. Etude en température

Ayant identifié le traitement thermique de 5 heures à 550 °C comme étant bénéfique pour la pureté de la phase  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  et ainsi pour la conductivité ionique, c'est logiquement que nous poursuivons par une étude en température. Nous nous concentrerons donc dans cette section sur une étude par analyses thermogravimétriques couplées à la spectrométrie de masse, dans le but d'identifier les températures clés du recuit, puis nous tâcherons de regarder l'effet de la température sur  $B_{\text{NEI}}$  particulièrement.

#### 3.4.1. ATG-MS

##### a. Protocole

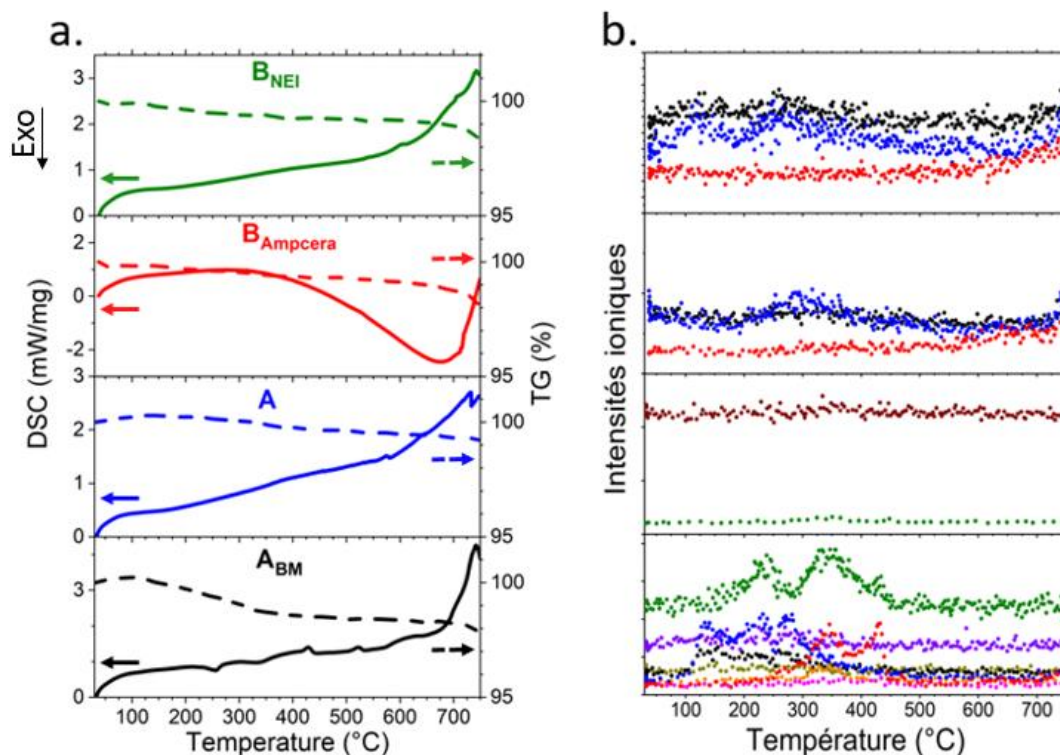
Les équipements utilisés sont un STA 449 F3 Jupiter® couplé à un QMS 403 Aëolos Quadro de NETZSCH, le tout installé dans une boîte à gants sous argon. L'expérience consiste en la montée en température de l'échantillon placé dans un creuset percé, à une vitesse de 10 °C.min<sup>-1</sup> jusqu'à la température maximale de 750 °C, et est réalisée en collaboration avec Matthieu Courty, ingénieur d'étude au LRCS.

##### b. Résultats

La **Figure 88** ci-dessous présente les résultats de calorimétrie, de gravimétrie et de spectrométrie de masse. La première observation est le peu de perte de masse pour l'ensemble des échantillons (**Figure 88a**). Toutefois, la calorimétrie nous indique la présence de composés différents avec des signatures particulières. En effet, l'échantillon  $A_{\text{BM}}$  montre la présence d'un double pic exothermique entre 250 °C et 350 °C (1), suivi par quatre pics endothermiques à 430 °C (2), à 520 °C (3), à 600 °C (4) et à 710 °C (5). D'après des expériences complémentaires, le pic (2) correspond à l'évaporation de  $\text{P}_2\text{S}_5$  (**Annexe 5**) et le pic (4) à la fusion de  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  (synthétisé section 4.1 et disponible en **Annexe 5**), ce qui est en accord avec les caractérisations Raman. Concernant le pic (1), une phase amorphe cristallisant dans cette gamme de température a été observée lors

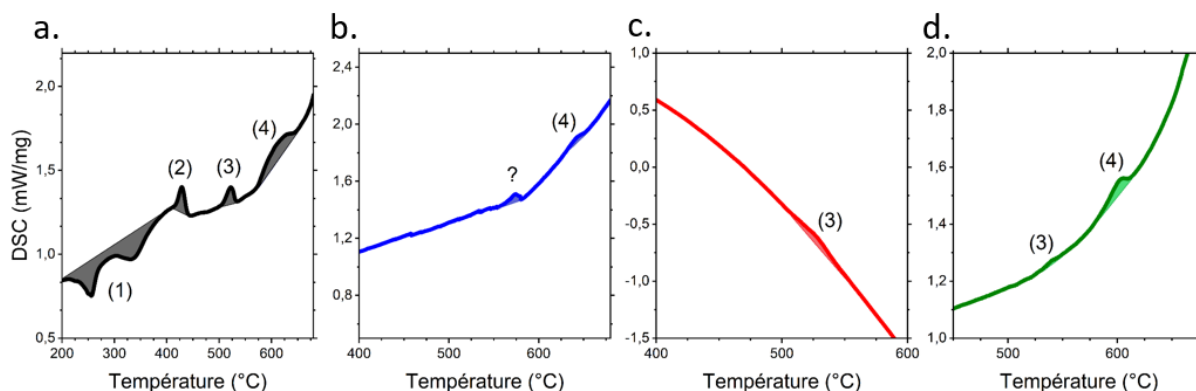
d'une étude sur Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, traduisant bien la difficulté d'obtenir une phase pure sans aucun autre polyèdre à base de phosphore [293]. Seuls restent les pics (3) et (5) qui ne sont pas identifiés. Dans la littérature, une étude supposait que le pic à 520 °C était lié à la fusion du Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl [294], mais cela paraît tout à fait exclu sachant que l'on récupère les propriétés mécaniques d'une pastille de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl après recuit à 550 °C, signifiant l'absence de fusion. Au contraire, nous proposons ici l'identification du pic de fusion de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl à 710 °C (5).

La spectroscopie de masse **Figure 88b** apporte elle aussi d'intéressantes informations au regard des fragments détectés, dont la liste est disponible en **Annexe 6**. On retiendra ici les fragments intenses avec un m/z égale à 48 (noir), 64 (bleu) et 76 (rouge) pour respectivement SO, SO<sub>2</sub> ou S<sub>2</sub> et CS<sub>2</sub>. D'après ces résultats, un dégagement soufré a donc lieu avant 400 °C, imputé à la cristallisation d'une phase amorphe, et ce même légèrement pour les poudres B<sub>Ampcera</sub> et B<sub>NEI</sub>. Pour A<sub>BM</sub>, on observe également un fort dégagement de CO<sub>2</sub> (vert), qui n'est plus présent dans l'analyse thermique de l'échantillon A. Enfin et en écho à la section **3.2.2** dans laquelle nous avons décelé la présence de S<sub>8</sub> pour B<sub>NEI</sub>, il semblerait que l'on assiste à l'expulsion de composés soufrés dès 110 °C pour cet échantillon, ce qui correspond à la température de fusion du soufre. Ce n'est cependant pas détectable avec la précision de la DSC associée à l'ATG.



**Figure 88** : Effet de la température entre 30 °C et 750 °C sur A<sub>BM</sub> (noir), A (bleu), B<sub>Ampcera</sub> (rouge) et B<sub>NEI</sub> (vert) avec a. Thermogramme à 10 °C.min<sup>-1</sup> comportant la DSC (trait plein) et l'ATG (pointillé) et b. Spectrométrie de masse correspondante avec m/z = 28 (marron), 33 (doré), 34 (violet), 44 (vert), 48 (noir), 60 (orange), 64 (bleu), 76 (rouge) et 78 (rose).

En complément des pics observés par calorimétrie différentielle, un zoom est proposé dans la **Figure 89** ci-dessous afin d'améliorer la visualisation et la désignation des pics numérotés ci-dessus. Il apparaît que A et B<sub>NEI</sub> contiennent tous les deux le pic (4), attribué à Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> même si aucune unité P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup> n'est détectée par Raman. De plus, les deux échantillons commerciaux montrent également le pic (3), restant encore non assigné.



**Figure 89** : Zoom des DSC de la **Figure 88a** avec a. A<sub>BM</sub> entre 200 °C et 680 °C, b. A entre 400 °C et 680 °C, c. B<sub>Ampcera</sub> entre 400 °C et 600 °C et d. B<sub>NEI</sub> entre 400 °C et 680 °C.

### c. Bilan

En conclusion de cette section, nous avons identifié une phase amorphe, possiblement présente dans tous les échantillons sauf A, et visible soit directement par DSC soit par les fragments obtenus par spectroscopie de masse. Ainsi, on peut avancer avec certitude qu'un phénomène se produit avant 400 °C, et ceci encore plus explicitement pour l'échantillon A<sub>BM</sub>. D'autre part, nous avons pu observer un pic à 520 °C commun à tous les échantillons sans pouvoir l'identifier. Enfin, nous avons aussi vu un dégagement de CO<sub>2</sub> pour l'échantillon A<sub>BM</sub>. En cherchant dans la littérature, nous avons trouvé une possible raison, attribuée à la teneur en carbone dans l'un des précurseurs [291]. Dans cette étude datant de 1982, un traitement thermique de 550 °C est appliqué au Li<sub>2</sub>S pour abaisser sa teneur en carbone de 0,7 à 0,3 %. Le CO<sub>2</sub> observé dans notre étude en température proviendrait donc de la qualité initiale des précurseurs.

#### 3.4.2. Cas particulier du produit NEI

L'expérience précédente nous a permis de confirmer la présence de l'impureté S<sub>8</sub> dans B<sub>NEI</sub> par spectroscopie Raman, ainsi que son éventuelle suppression autour de 110 °C par ATG-MS. Afin de pousser le raisonnement plus loin, nous avons réalisé un traitement thermique sur cette poudre B<sub>NEI</sub> afin de, premièrement, vérifier la disparition du pic du S<sub>8</sub> par spectroscopie Raman et, deuxièmement, observer l'impact sur la conductivité ionique qui devrait être positif sachant que le soufre est un isolant. Nous avons également vérifié la structure, avec l'étude du paramètre de maille et de la taille de cristallites par un affinement de Le Bail.

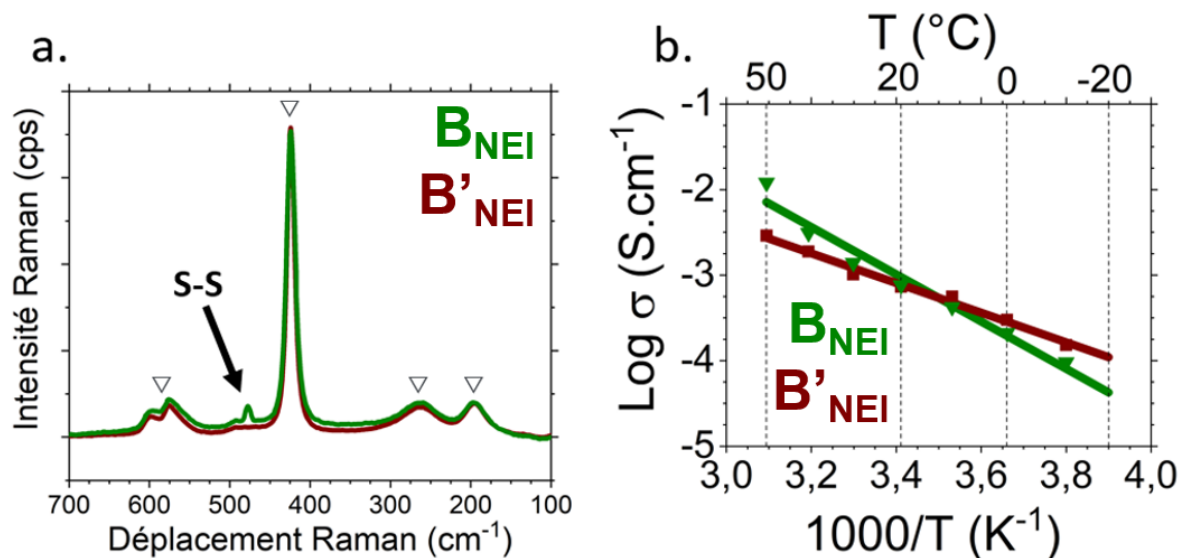
#### a. Traitement thermique

Le traitement thermique a consisté à appliquer une température de 130 °C pendant 10 heures dans un four à boules B-585 de Büchi, permettant la mise sous vide, afin de s'assurer d'enlever tout le S<sub>8</sub> observé par spectrométrie de masse dans la **Figure 88b**. La poudre résultante sera appelée B'<sub>NEI</sub> dans la suite de la section.

#### b. Résultats

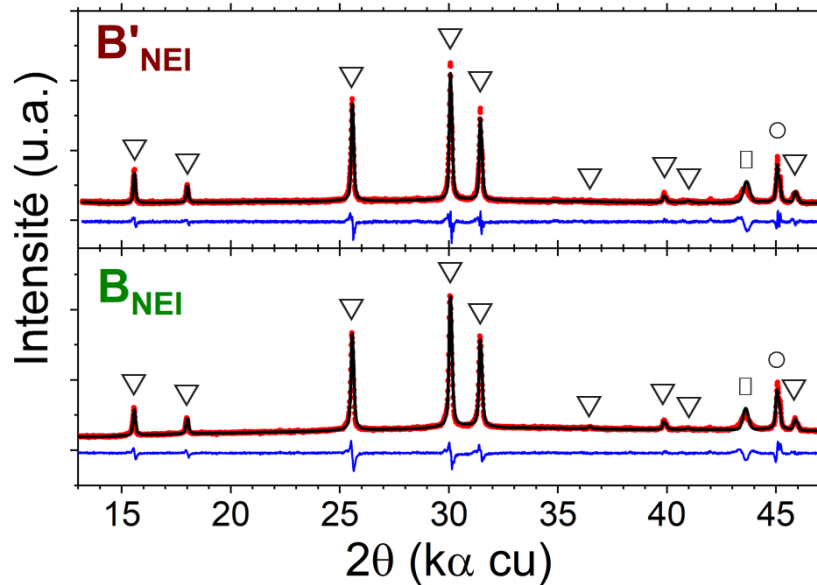
La **Figure 90** ci-dessous présente les caractérisations effectuées sur la poudre de B'<sub>NEI</sub> après recuit à 130 °C. La **Figure 90a** présente le résultat de la spectroscopie Raman, où l'on constate bien l'absence du pic des liaisons S-S à 490 cm<sup>-1</sup>, signifiant que l'impureté S<sub>8</sub> a été enlevée avec succès. La **Figure 90b** présente le diagramme d'Arrhenius de B<sub>NEI</sub>

ainsi que B'<sub>NEI</sub>, avec l'obtention d'une énergie d'activation cohérente avec la section 3.3, soit 0,21 eV.



**Figure 90** : Caractérisation de la poudre B<sub>NEI</sub> (vert) et de la poudre après traitement thermique à 130 °C (marron) avec a. la spectroscopie Raman dans la zone des thiophosphates comprenant les unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> (▽) et le composé S<sub>s</sub> et b. le diagramme d'Arrhenius entre 50 °C et - 20 °C tracé à partir de la régression linéaire des points expérimentaux.

Dans la section 3.1.2, nous avons montré que l'échantillon B<sub>NEI</sub> présentait un paramètre de maille plus élevé que tous les autres échantillons, et estimé à 9,853 Å. Afin d'expliquer le comportement de la conductivité ionique de B<sub>NEI</sub> et B'<sub>NEI</sub> en fonction de la température, nous nous sommes intéressés à calculer le paramètre de maille *a* de B'<sub>NEI</sub>. La Figure 91 montre le diffractogramme X de B'<sub>NEI</sub> ainsi que l'affinement du profil par la méthode Le Bail. On constate effectivement une différence, avec un paramètre de maille légèrement inférieur de 9,849 Å, et une taille de cristallites supérieure, aux environs de 85 nm. L'étrange valeur d'énergie d'activation de B<sub>NEI</sub> semblerait donc liée à un paramètre de maille supérieure, ce qui peut être modifié par un traitement thermique pour supprimer le soufre, diminuer le paramètre de maille et ainsi obtenir la valeur de E<sub>a</sub> conventionnelle.



**Figure 91** : Affinements selon la méthode Le Bail des diffractogrammes X des différents échantillons avec  $B_{\text{NEI}}$  (vert) et  $B'_{\text{NEI}}$  (marron). Les positions de Bragg sont représentées avec  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ( $\nabla$ ), Fe ( $\square$ ) et Be ( $\circ$ ).

Une autre conclusion plus probable est en lien avec la publication de Gautam *et al.* et n'implique pas la présence de soufre. En effet, cette étude démontre que la trempe d'une argyrodite bromée après un traitement thermique, entraîne une énergie d'activation supérieure à celle obtenue lors d'un refroidissement classique [203]. On peut donc supposer que l'échantillon  $B_{\text{NEI}}$  est trempé, afin d'augmenter le désordre dans la structure, pour améliorer la conductivité ionique. Dans notre cas, nous avons recuit la phase  $B_{\text{NEI}}$  en supprimant le soufre et ainsi augmenté l'ordre, d'où la diminution de l'énergie d'activation de  $B'_{\text{NEI}}$  et l'augmentation de la taille de cristallites.

### 3.4.3. Bilan

Nous avons vu dans cette section l'effet du traitement thermique sur les différentes poudres. Premièrement,  $A_{\text{BM}}$  a montré la cristallisation d'une phase amorphe entre 250 °C et 350 °C ainsi que la présence d'impuretés telles que  $\text{P}_2\text{S}_5$  et  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ . Deuxièmement, chaque échantillon a présenté deux pics endothermiques non identifiés, l'un à 520 °C, et l'autre à environ 700 °C finalement attribué à la fusion de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Troisièmement, le dégagement de fragments carbonés pour certains échantillons met en lumière l'attention à porter sur la pureté des précurseurs utilisés, qu'il faudra alors bien caractériser lors de prochaines synthèses. Enfin, la suppression du soufre dans l'échantillon  $B_{\text{NEI}}$  a permis de retrouver une énergie d'activation classique et en accord avec les autres échantillons de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ .



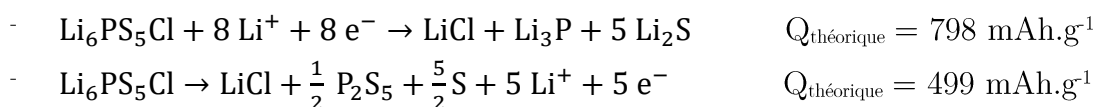
### 3.5. Etude de la stabilité électrochimique

#### 3.5.1. Protocole

Le but ultime étant l'utilisation des ces matériaux en batterie, nous présenterons dans cette section le comportement électrochimique de chacun d'entre eux. De manière identique au protocole du chapitre II section 2.3, nous soumettrons les échantillons à un cyclage galvanostatique dans un montage en pseudo-batterie, c'est-à-dire que l'électrolyte sera utilisé en lieu et place du matériau actif. Pour cela, nous utiliserons une électrode positive de 10 mg de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/C45 (7/3), 80 mg de séparateur Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl et un alliage Li<sub>0,5</sub>In formé *in situ* pendant 12 heures. L'expérience sera divisée en deux avec d'abord un intérêt spécifique à bas voltage (-0,6 V vs Li<sub>0,5</sub>In ou 0 V vs Li<sup>+</sup>/Li) puis à haut voltage (4,4 V vs Li<sub>0,5</sub>In ou 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li), le tout en imposant une densité de courant égale à 15 μA.cm<sup>-2</sup> et réalisé à température ambiante.

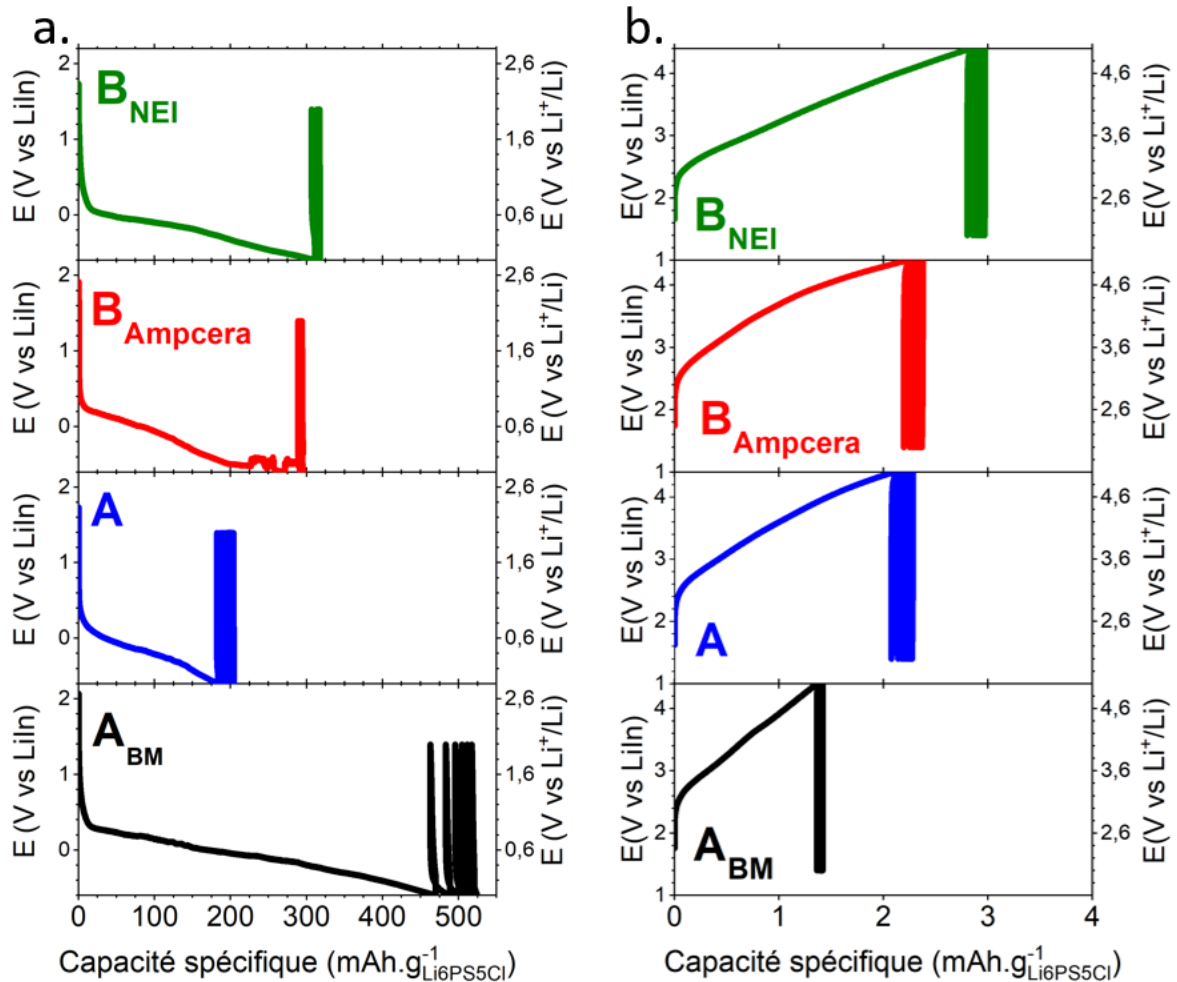
#### 3.5.2. Résultats

Il est important de rappeler les réactions se produisant lors de la réduction et lors de l'oxydation de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, comme vu au chapitre II :



La **Figure 92** présente les résultats électrochimiques obtenus pour chacun des échantillons. Plus précisément, la **Figure 92a** décrit les cyclages galvanostatiques entre 0 V et 2 V vs Li<sup>+</sup>/Li avec une capacité très importante pour A<sub>BM</sub>. Les trois autres échantillons présentent une capacité spécifique décroissante selon l'ordre suivant : B<sub>NEI</sub> puis B<sub>Ampcera</sub> et A. Concernant la **Figure 92b** avec des cyclages compris entre 2 V et 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li, on observe une très faible capacité, inférieure à 3 mAh.g<sup>-1</sup> et ce pour tous les échantillons. Pour les deux stabilités à bas et haut potentiels, il semble que la décomposition n'arrive qu'une seule et unique fois puisque la capacité n'apparaît qu'à la première décharge ou charge, selon le cas.

D'après ces résultats, on peut supposer que la capacité élevée de A<sub>BM</sub> découle de la présence des impuretés, notamment Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.



**Figure 92** : Cyclages galvanostatiques réalisés à  $15 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  et température ambiante pour ABM (noir), A (bleu), B<sub>Ampcera</sub> (rouge) et B<sub>NEI</sub> (vert) avec a. l'étude à bas potentiel entre 0 - 2 V vs Li<sup>+</sup>/Li et b. l'étude à haut potentiel entre 2 - 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

De la même manière qu'au chapitre II section 2.3, nous avons tracé les dérivées en fonction du potentiel, ceci pour une meilleure visualisation des bornes limitantes, en réduction et en oxydation (**Figure 93**). On constate très peu de différence entre les quatre échantillons, avec des potentiels limites similaires à plus ou moins 100 mV et une fenêtre comprise globalement entre 1 V et 2,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

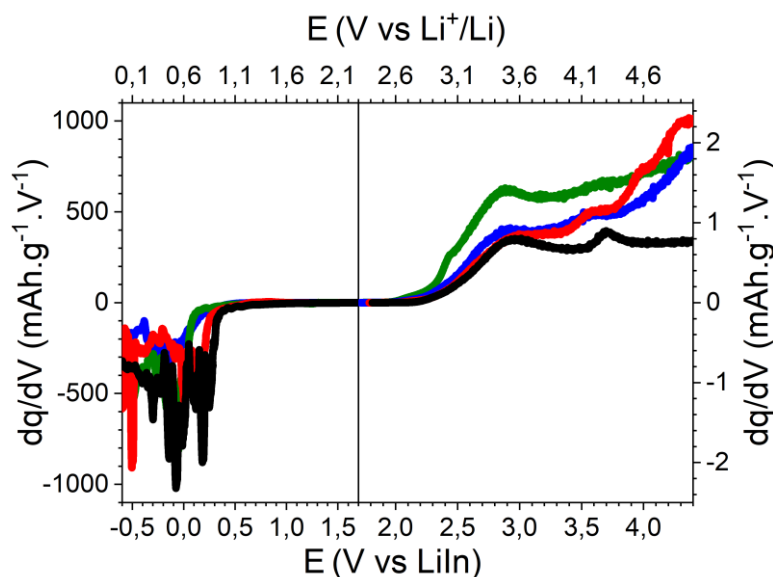


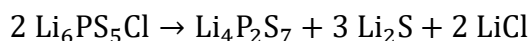
Figure 93 : Représentation pour chaque échantillon des dérivées du premier cycle galvanostatique issu de la Figure 92.

### 3.5.3. Bilan

Cette section nous a montré que l'électrochimie n'était pas impactée par les différences entre les échantillons. La dégradation la plus conséquente est attribuée à A<sub>BM</sub> mais nous n'avons pas pu démontrer un quelconque effet sur les bornes de stabilité, situées entre 1 V et 2,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li, ce qui semble logique puisque Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl est la phase majoritaire.

## 3.6. Conclusions

L'élément majeur de cette partie est l'importance du traitement thermique sur les poudres présentant des impuretés, notamment A<sub>BM</sub> avec la présence de Li<sub>2</sub>S, LiCl (DRX), Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> (Raman) et B<sub>NEI</sub> avec la présence de S<sub>8</sub> (Raman, DSC). Si l'on s'intéresse particulièrement à A<sub>BM</sub>, il apparaît que la mécanosynthèse n'est pas complète et qu'une partie du Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl attendu n'est en fait que la somme des produits suivants :



En parallèle, la présence d'une phase amorphe inconnue a déjà été rapportée dans la littérature, avec une cristallisation dans la gamme de température identique à celle présentée section 3.4 [293]. Le composé Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> tout juste découvert sera la base de notre prochaine partie, qui s'intéressera à la tentative de synthétiser du Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl pur, et ce sans l'aide d'un traitement thermique *a posteriori*.

Enfin et pour revenir à notre but premier qui reste l'application de matériaux en batterie tout-solide, nous n'avons pas vu de changement notable en termes de stabilité électrochimique hormis la dégradation supposée de Li<sub>4</sub>PS<sub>2</sub>S<sub>7</sub>.

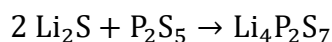
## 4. Vers une nouvelle voie de synthèse ?

Ayant observé la présence de Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> dans la poudre obtenue après mécanosynthèse, nous nous sommes intéressés à une nouvelle méthode de synthèse de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl dans le but d'en améliorer sa pureté. Cette partie présentera donc la synthèse du précurseur Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, jusqu'alors jamais réalisée, suivie de sa caractérisation. Puis, la synthèse de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl par le précurseur Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> sera détaillée, avec la caractérisation du produit final incluant sa stabilité électrochimique.

### 4.1. Synthèse de Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>

#### 4.1.1. Protocole

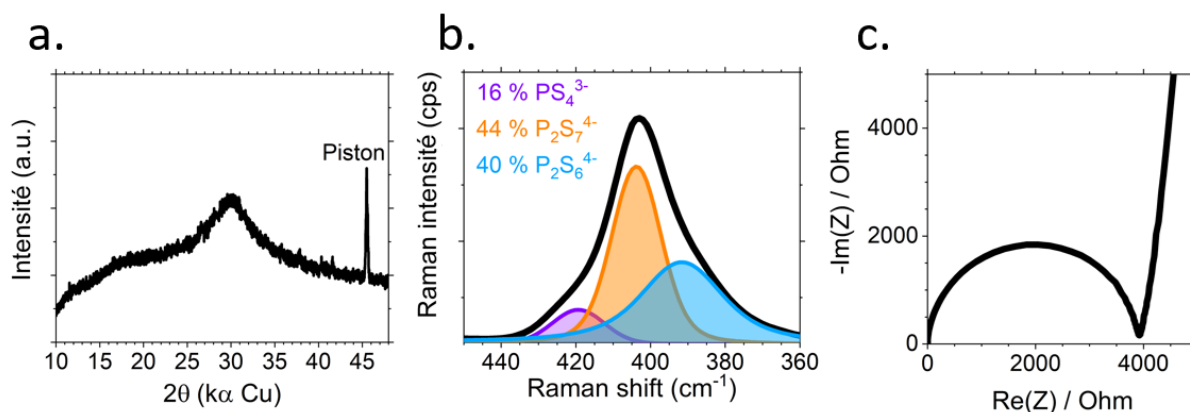
La synthèse de Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> est réalisée par mécanosynthèse à partir des précurseurs Li<sub>2</sub>S et P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> selon la réaction suivante :



Les réactifs sont introduits en boîte à gants selon les proportions stoechiométriques et placés dans une jarre de 45 mL avec 6 billes de 10 mm de diamètre, le tout en zircone. La synthèse, paramétrée à 600 rpm, dure 10 heures dans une Pulverisette 7 de Fritsch.

#### 4.1.2. Caractérisations

Le produit issu de la mécanosynthèse a été caractérisé sommairement afin de vérifier l'obtention de Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. La DRX a montré une phase amorphe, avec absolument aucune réflexion visible sur le diffractogramme (**Figure 94a**). La spectroscopie Raman a prouvé l'existence d'unités P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup> à hauteur de 44 % (**Figure 94b**). En dernier lieu, la SIE nous a permis de vérifier la conductivité ionique du produit (**Figure 94c**), égale à 4,4.10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup>.



**Figure 94** : Caractérisations du produit de synthèse avec a. XRD b. spectroscopie Raman incluant la déconvolution des pics correspondant aux unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> (violet), P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup> (orange) et P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> (bleu) et c. diagramme de Nyquist à température ambiante.

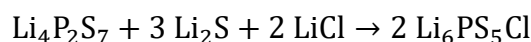
### 4.1.3. Conclusion

D'après ces résultats, on peut confirmer le succès de la synthèse d'un précurseur sans les impuretés Li<sub>2</sub>S ou S<sub>8</sub>, comportant une majorité d'unités P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup>, avec une conductivité ionique de l'ordre de 10<sup>-5</sup> S.cm<sup>-1</sup>. Néanmoins, envisager un traitement thermique sur ce mélange afin d'améliorer sa conductivité serait une fausse piste puisque l'on observerait une dévitrification du verre Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> au profit de la phase cristalline Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>, accompagnée d'un dégagement de soufre [291]. Or, le composé Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> seul ne présenterait que peu d'intérêt, avec une faible conductivité de l'ordre de 10<sup>-7</sup> S.cm<sup>-1</sup> [176].

## 4.2. Synthèse de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl

### 4.2.1. Protocole

La synthèse de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl est réalisée par mécanosynthèse à partir des précurseurs Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, Li<sub>2</sub>S et LiCl selon la réaction suivante :



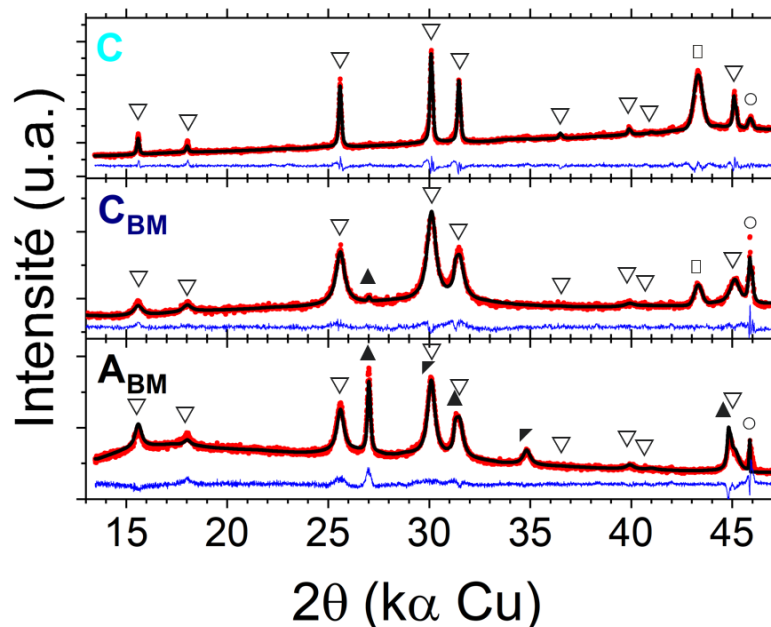
Les réactifs ont été introduits en boîte à gants selon les proportions stoechiométriques et placés dans une jarre de 45 mL avec 10 billes de 10 mm de diamètre, le tout en zircone. La synthèse, paramétrée à 600 rpm, dure 10 heures dans une Pulverisette 7 de Fritsch. Pour la suite du manuscrit, la poudre obtenue sera nommée C<sub>BM</sub> et nous caractériserons aussi son recuit à 550 °C pendant 5 heures, nommé C.

### 4.2.2. Caractérisations

Ci-après sont présentées les caractérisations des produits  $\text{C}_{\text{BM}}$  et C issus de la nouvelle voie de synthèse par le biais de l'intermédiaire amorphe  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ .

#### a. Etude par diffraction des rayons X

La **Figure 95** présente l'affinement des diffractogrammes des produit  $\text{C}_{\text{BM}}$  et C par la méthode Le Bail. Les réflexions attribuées à  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  sont clairement observables pour  $\text{C}_{\text{BM}}$ , ce qui vient confirmer le succès de la synthèse par l'intermédiaire  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ . On constate aussi la présence d'une faible quantité de  $\text{Li}_2\text{S}$ , néanmoins bien inférieure à la poudre  $\text{A}_{\text{BM}}$ . Pour  $\text{C}_{\text{BM}}$ , on trouve plus précisément un paramètre de maille cubique égale à  $9,843 (2) \text{ \AA}$  avec une taille de cristallites assez élevée, estimée à 12 nm. Concernant l'échantillon C recuit à  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ , on observe des pics plus fins avec une taille de cristallites supérieure à 150 nm. Egalement, on peut noter une légère asymétrie visible notamment sur les trois réflexions principales, avec un épaulement sur la partie gauche des pics. Ceci traduit donc l'apparition d'une seconde phase, dont les réflexions sont similaires à la structure de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , ou tout simplement une argyrodite avec un paramètre de maille légèrement différent. Le paramètre de maille extrait de cet affinement est égal à  $9,845 (2) \text{ \AA}$ , soit une maille identique à  $\text{C}_{\text{BM}}$ .



**Figure 95** : Affinements selon la méthode Le Bail des diffractogrammes X des différents échantillons avec un rappel du profil de l'échantillon  $\text{A}_{\text{BM}}$  (noir) puis  $\text{C}_{\text{BM}}$  (bleu foncé) et C (cyan). Les positions de Bragg sont représentées avec  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ( $\nabla$ ),  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{LiCl}$  ( $\blacktriangleleft$ ), Fe ( $\square$ ) et Be ( $\circ$ ).

En conclusion, cette nouvelle méthode de synthèse par l'utilisation du précurseur Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> permet l'obtention d'une poudre de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl affranchie de la présence des précurseurs, avec des cristallites de taille similaire à ceux obtenus par la mécanosynthèse classique. Toutefois, on peut se poser la question de la comparaison des synthèses, puisque A<sub>BM</sub> a été réalisée pour 100 g de produit au contraire de C<sub>BM</sub> avec seulement 1 g de produit. Il faut tout de même préciser que du Li<sub>2</sub>S est visible lors de synthèses de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl d'un gramme par mécanosynthèse des précurseurs LiCl, Li<sub>2</sub>S et P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> [271]. Ainsi, il est possible que ces restes de précurseurs visibles dans la poudre A<sub>BM</sub> soient une résultante d'un besoin d'optimisation de la synthèse pour une jarre de 500 mL.

### b. Etude par spectroscopie Raman

La Figure 96 présente les spectres Raman des poudres C<sub>BM</sub> et C. La Figure 96a montre les vibrations caractéristiques des liaisons P-S dans les unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> et la Figure 96b montre la déconvolution de la bande principale centrée aux alentours de 425 cm<sup>-1</sup>. Pour l'échantillon C<sub>BM</sub>, on constate bien la présence d'unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> signifiant que tous les pyrothiodiphosphates et donc plus largement que tout le Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> a réagi. Néanmoins, du soufre est présent et identifié par la vibration à 490 cm<sup>-1</sup>. Ceci se retrouve dans l'échantillon C après recuit, présentant du soufre et des unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Ces résultats mettent en évidence l'intérêt de faire un traitement thermique sous un flux d'argon, afin de s'assurer de l'expulsion du soufre lors de la chauffe, ce qui n'est pas possible dans un autoclave scellé.

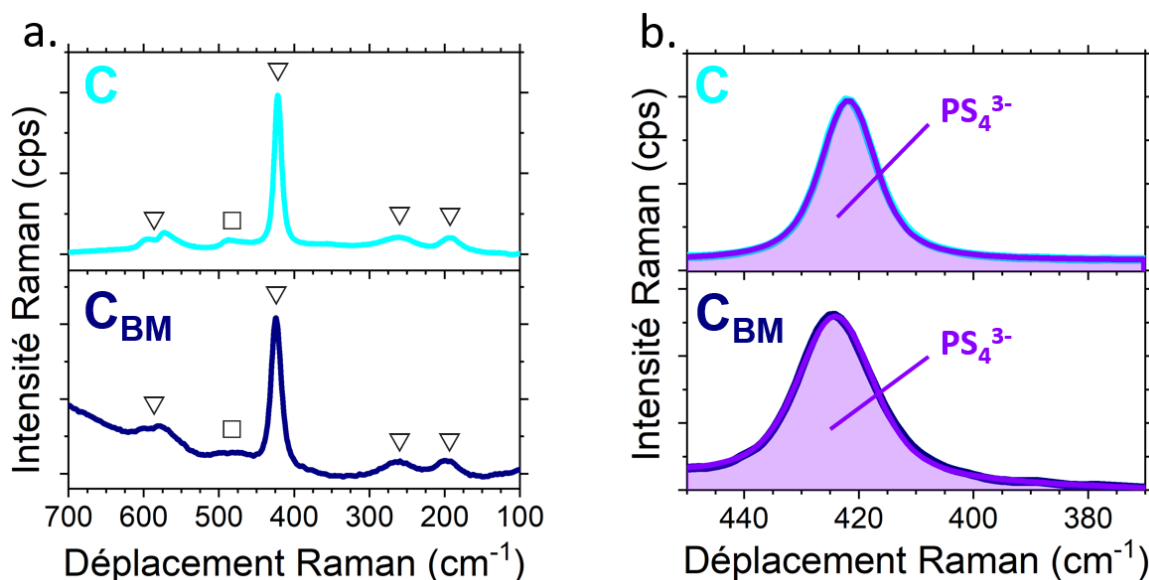


Figure 96 : Spectroscopie Raman des échantillons C<sub>BM</sub> (bleu foncé) et C (cyan) avec a. la zone d'intérêt des thiophosphates comportant les unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> (▽) et S<sub>8</sub> (□) et b. la déconvolution de la bande principale avec la mise en lumière de la seule présence d'unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> (violet).

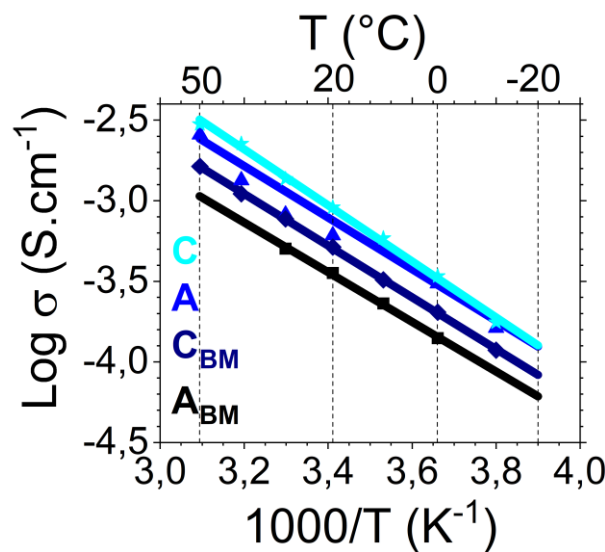
### c. Etude de la conductivité ionique

Nous nous sommes également intéressés à la conductivité ionique du produit issu de la nouvelle synthèse, but principal de la section puisque nous supposons que l'amélioration de la pureté permet d'avoir une conductivité plus élevée. Le **Tableau 16** donne les caractéristiques des pastilles fabriquées pour réaliser les mesures d'impédance, et l'on peut d'ailleurs remarquer que les compacités sont légèrement inférieures à celles présentées section 3.3.

Echantillon	Masse (mg)	Pression (MPa)	Epaisseur (cm)	Compacité (%)
C <sub>BM</sub>	204,5	625	0,187	74
C	92,6	375	0,082	76

**Tableau 16** : Caractéristiques des pastilles de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl utilisées pour l'étude par SIE.

La **Figure 97** montre le diagramme d'Arrhenius entre 50 °C et -20 °C basé sur les régressions linéaires des points expérimentaux. D'après ces résultats, on obtient effectivement une conductivité ionique plus élevée pour C<sub>BM</sub> mais celle-ci reste cependant moins élevée qu'après recuit de A<sub>BM</sub>, comme le montre l'échantillon A. Nous avons extrait pour C<sub>BM</sub> une conductivité moyenne à 20 °C de  $5.10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> et une énergie d'activation de 0,19 eV. Concernant l'échantillon recuit C, il présente une conductivité ionique légèrement supérieure à A avec une moyenne s'élevant à  $9.10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> à 20 °C et une énergie d'activation de 0,21 eV. On constate ainsi que l'énergie d'activation semble être légèrement impactée par la présence de soufre, puisque le Raman indique un pic de S<sub>8</sub> mieux défini pour l'échantillon C avec un valeur de E<sub>a</sub> plus élevée.



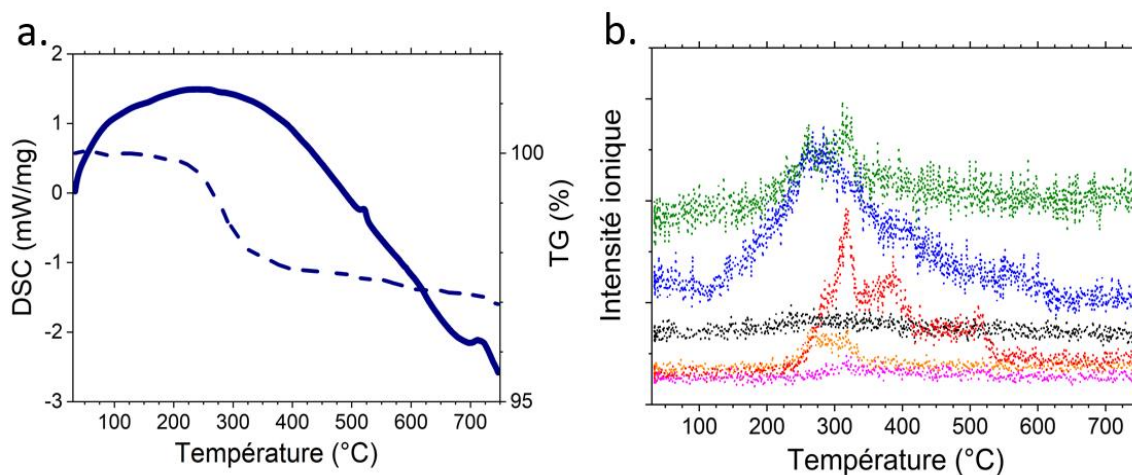
**Figure 97** : Diagramme d'Arrhenius entre 50°C et -20 °C basé sur la régression linéaire des points expérimentaux avec A<sub>BM</sub> (noir), A (bleu), C<sub>BM</sub> (bleu foncé) et C (cyan).



Ainsi, l'augmentation de la pureté par l'emploi d'une nouvelle voie de synthèse améliore la conductivité ionique d'un facteur 5. On retrouve également un effet notable du traitement thermique. Néanmoins, les deux synthèses n'étant pas réalisées à la même échelle (1 g vs 100 g), on peut se poser la question de l'optimisation des paramètres de la mécanosynthèse d'A<sub>BM</sub>.

#### d. Etude en température

La **Figure 98** présente les résultats de l'étude en température sur l'échantillon C<sub>BM</sub>. **Figure 98a** montre une perte de masse à 280 °C mais pas de pic notable par DSC. En revanche, le pic endothermique à 520 °C est de nouveau observé ainsi que le pic attribué à la fusion aux alentours de 710 °C. Concernant la spectrométrie de masse, la **Figure 98b** montre un fort dégagement de produits soufrés et de carbone à 300 °C, de manière identique à la section 3.4.1 c'est-à-dire SO, SO<sub>2</sub> ou S<sub>2</sub> et CS<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>.

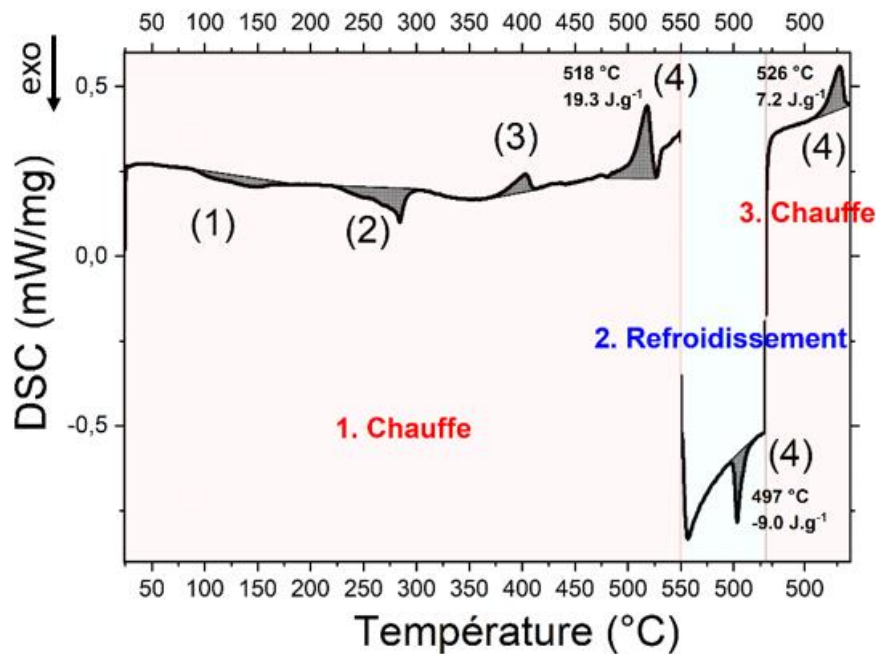


**Figure 98** : Effet de la température entre 30 °C et 750 °C sur C<sub>BM</sub> avec a. Thermogramme à 10 °C.min<sup>-1</sup> et b. Spectrométrie de masse correspondante avec m/z = 34 (violet), 44 (vert), 48 (noir), 60 (orange), 64 (bleu), 76 et (rouge).

Afin d'obtenir plus d'information sur ce produit, nous avons eu recours à un équipement exclusivement dédié à la DSC (DSC 204 F1 Phoenix® de NETZSCH). Plus sensible que l'équipement ATG, nous espérons l'observation de pics mieux définis avant 400 °C. De plus, le pic à 520 °C étant toujours présent, nous désirions étudier sa réversibilité.

La **Figure 99** montre les résultats de la DSC sur C<sub>BM</sub> constitués de trois zones : une première chauffe jusqu'à 550 °C, un refroidissement jusqu'à 470 °C puis un deuxième chauffe, finale à 550 °C, le tout à 10 °C.min<sup>-1</sup>. Dans la première zone, il apparaît que l'on

crystallise deux phases amorphes, et ce par l'observation de deux pics exothermiques à 100 °C (1) et 280 °C (2). La présence du pic endothermique (3) aux alentours de 400 °C signifie que du  $\text{P}_2\text{S}_5$  est encore présent en petite quantité. Enfin, la réversibilité du pic (4) est démontrée puisqu'on le retrouve en refroidissement et également à la deuxième chauffe. Nous sommes donc en présence d'une transition de phase, jusqu'à présent jamais rapportée, et en cours d'analyse par DRX à haute température en collaboration avec Théodosios Famprikis (Storage of Electrochemical Energy, TU Delft) et Robert Dinnebier (Max Planck Institute).



**Figure 99** : Résultats par DSC sur la poudre  $\text{CBM}$  avec une première chauffe à  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , un refroidissement jusqu'à  $470\text{ }^\circ\text{C}$  et une seconde chauffe jusqu'à  $550\text{ }^\circ\text{C}$  à  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

D'après ces résultats, deux conclusions peuvent être tirées. Premièrement, une cristallisation d'une phase amorphe a toujours lieu en dessous de  $400\text{ }^\circ\text{C}$  mais celle-ci est difficilement détectable. On peut supposer qu'elle a eu lieu pour  $A$ ,  $B_{\text{Ampeera}}$  et  $B_{\text{NEI}}$  et est marquée par le dégagement de soufre observé par spectroscopie de masse. Deuxièmement, le pic à  $520\text{ }^\circ\text{C}$  est réversible mais ne correspond pas à la fusion de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . La prochaine étape serait donc la diffraction des rayons X à  $550\text{ }^\circ\text{C}$  pour observer directement cette transition de phase et résoudre cette possible nouvelle structure.

### 4.2.3. Etude de la stabilité électrochimique

La Figure 100 présente les résultats de stabilité électrochimique obtenus sur C<sub>BM</sub>, l'échantillon C n'ayant pas pu être mesuré par manque de temps. En réduction, on observe Figure 100a une capacité d'environ 420 mAh.g, ce qui est inférieur à A<sub>BM</sub>. Néanmoins, la dégradation semble se prolonger sur les autres cycles puisque l'on échange 80 mAh.g au deuxième cycle, avec une diminution assez rapide à partir du quatrième cycle. En oxydation, la Figure 100b montre très peu de capacité, conformément aux précédents résultats. On trouve une fenêtre de stabilité équivalente à celle avancée section 3.5, comprise entre 1 V et 2,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

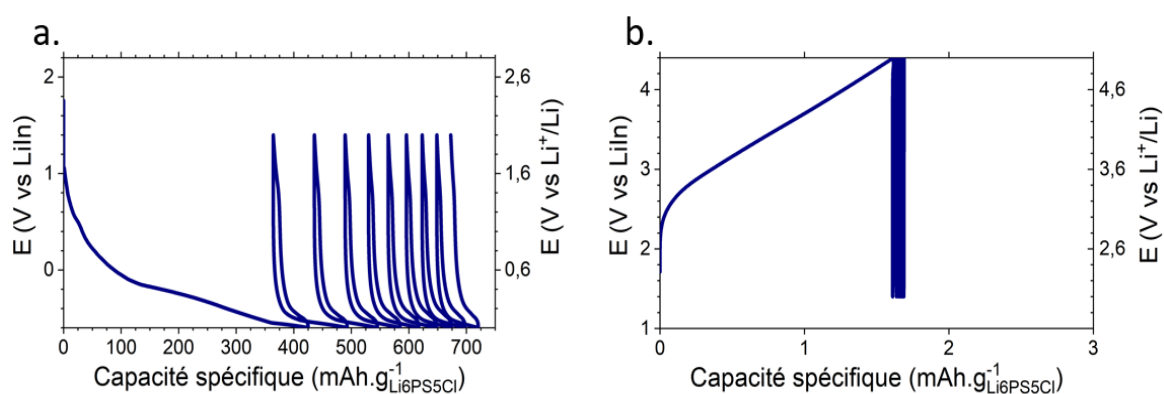


Figure 100 : Cyclages galvanostatiques réalisés à 15  $\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$  et température ambiante pour C<sub>BM</sub> (bleu foncé) et C (cyan) avec a. l'étude à bas potentiel entre 0 - 2 V vs Li<sup>+</sup>/Li et b. l'étude à haut potentiel entre 2 - 5 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

### 4.3. Conclusion

Dans cette partie, nous avons pour la première fois réalisé la synthèse du Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> par mécanosynthèse de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> et Li<sub>2</sub>S. A partir de ce composé à la conductivité toutefois intéressante, nous avons montré la possibilité de faire la synthèse de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl. Les caractérisations menées sur ce produit nous ont montré une pureté supérieure à l'électrolyte synthétisé au chapitre II, avec néanmoins une faible quantité de Li<sub>2</sub>S (DRX), de P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (DSC) mais aussi d'un mélange amorphe soufré (Raman) cristallisant en dessous de 400 °C. La connaissance de cette phase est nécessaire car celle-ci pourrait être un obstacle quant aux différents procédés de fabrication, notamment le procédé d'enduction d'électrode passant par une voie en solution. De plus, nous avons également mis en lumière le point de fusion de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl situé à 710 °C ainsi qu'une transition de phase à 520 °C, jusqu'alors non discutée dans la littérature. Enfin, ces efforts sur la pureté du matériau auront permis d'améliorer la conductivité ionique mais pas la stabilité électrochimique qui reste similaire aux résultats décrits section 3.5.

## 5. Conclusions

Ce chapitre III a donc insisté sur l'importance de connaître le matériau utilisé comme électrolyte solide. En effet, nous avons montré des matériaux commerciaux et synthétisés globalement similaires, avec néanmoins la présence subtile d'impuretés influençant la conductivité ionique et justifiant parfois l'application d'un traitement thermique. Malgré le nombre impressionnant de publications sur  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , il semblerait qu'un effort de compréhension, notamment sur la phase amorphe cristallisant avant  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , soit nécessaire ainsi qu'un travail d'amélioration de la synthèse pour éviter la présence d'impureté comme par exemple la présence de carbone dans les précurseurs.

Nous avons également développé une nouvelle voie de synthèse, avec peu de précurseur  $\text{Li}_2\text{S}$  dans la poudre obtenue après mécanosynthèse, signifiant que celui-ci a bien réagi, non pas au profit de la phase  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  mais bien au profit de la phase argyrodite. L'amélioration de la pureté a entraîné une élévation de la conductivité ionique d'un facteur 5, sans toutefois montrer de changement concernant les bornes de stabilité électrochimique vérifiées par cyclage galvanostatique.

Ce chapitre, orienté sur les relations entre structure et propriétés du composé  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , sera donc la base du chapitre IV suivant, dans lequel nous essayerons d'opter pour une approche plus industrielle par l'emploi de procédé liquide pour la fabrication d'électrodes positives, impliquant donc la mise en solution de l'électrolyte solide. Autrement dit, ce chapitre III était finalement le point névralgique du manuscrit, car il nous permet d'entamer la mise en solution de différents grades d'électrolytes solides en connaissant exactement les phases initiales en présence.



# Chapitre IV : Mise en solution de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ pour un développement industriel

1. Introduction .....	- 151 -
2. Mise en solution de l'électrolyte solide.....	- 152 -
2.1. Paire solvant/liant .....	- 152 -
2.1.1. Contexte.....	- 152 -
2.1.2. Paire ethanol/éthyle cellulose.....	- 153 -
2.1.3. Vers le développement industriel.....	- 154 -
2.2. Dissolution de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ .....	- 155 -
2.2.1. Contexte.....	- 155 -
2.2.2. Des impuretés bénéfiques ? .....	- 156 -
2.2.3. Déprotonation de l'éthanol.....	- 171 -
2.2.4. Conclusion.....	- 172 -
2.3. Protection de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ .....	- 173 -
2.3.1. Protocole .....	- 173 -
2.3.2. Etude par diffraction des rayons X .....	- 173 -
2.3.3. Etude de la conductivité ionique.....	- 175 -
2.4. Enduction d'électrodes .....	- 178 -
2.4.1. Protocole .....	- 178 -
2.4.2. Résultats électrochimiques.....	- 179 -
2.4.3. Conclusion.....	- 180 -
2.5. Conclusions.....	- 180 -
3. Impact sur le réseau de percolation ionique.....	- 181 -
3.1. Enrobage du matériau actif.....	- 181 -
3.1.1. Protocole et caractérisation de l'enrobage.....	- 181 -
3.1.2. Cyclage galvanostatique .....	- 184 -
3.1.3. Conclusions.....	- 185 -

3.2.	Combinaison enrobage/enduction.....	- 186 -
3.2.1.	Intérêt.....	- 186 -
3.2.2.	Enduction dans le THF .....	- 186 -

## 1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous tenterons de faciliter l'industrialisation de la fabrication de la technologie batteries tout-solide grâce à une approche par enduction des électrodes (anode/cathode). En effet, les bases développées précédemment, telles que le fonctionnement du  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  en batteries assemblées par voie sèche au chapitre II et la caractérisation poussée effectuée au chapitre III nous seront utiles pour comprendre le processus de mise en solution de cet électrolyte.

Dans un premier temps, nous aborderons la paire liant/solvant la moins toxique possible afin de réaliser des enductions d'électrodes sur collecteur de courant en aluminium. Pour cela, nous étudierons plus particulièrement le mélange entre le solvant EtOH et le  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , qui résulte en la dissolution de l'électrolyte. Comme l'objectif de ce chapitre était de faire un pas vers un procédé industriel, nous souhaitions utiliser de l'argyrodite commerciale pour développer ce procédé de fabrication par voie liquide. Nous montrerons ainsi en détail que la pureté de l'électrolyte initial est un critère déterminant sur la conductivité et la nature du produit obtenu après évaporation du solvant. Une méthode de protection de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  sera également proposée afin d'éviter une réaction chimique avec le solvant, dans le but d'assurer la cristallisation de la phase et de préserver au maximum la conductivité ionique du matériau après son passage en solution. Dans un deuxième temps, nous présenterons le protocole d'enrobage du matériau actif par une solution de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ainsi que les performances électrochimiques en batteries assemblées par voie sèche, ceci dans le but d'améliorer la formulation de l'électrode composite positive et d'augmenter le pourcentage de matière active. Enfin, la dernière section présentera les essais d'enduction d'électrodes positives avec le liant.



## 2. Mise en solution de l'électrolyte solide

Cette partie sera consacrée à la mise en solution de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Nous commencerons par rappeler l'importance de la paire solvant/liant et nous présenterons la mise en solution des composés : le liant éthyle cellulose et l'électrolyte commerciale  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ( $\text{B}_{\text{Ampcera}}$ ) dans l'éthanol. Ce dernier ayant dissout l'argyrodite, nous nous concentrerons sur l'impact de cette étape sur la structure et la conductivité ionique du composé résultant (c'est-à-dire après évaporation du solvant) et nous tâcherons de corrélérer ces résultats avec les caractéristiques du matériau initial, déterminées au chapitre III. Nous proposerons également un moyen de réduire la réactivité entre le  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  et l'éthanol en substituant le proton de ce dernier par du lithium, et nous évaluerons les caractéristiques structurales du produit obtenu. Puis, dans l'optique de développer un procédé industriel nécessitant donc de grandes quantités de matériau, nous présenterons l'usage de deux composés additionnels sacrificiels lors de la dissolution, permettant la cristallisation de la structure et le maintien de la conductivité ionique du produit  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  pur après évaporation du solvant et traitement thermique. En dernier lieu, nous développerons la partie initialement prévue, c'est-à-dire l'enduction d'électrode à base d'éthanol.

### 2.1. Paire solvant/liant

#### 2.1.1. Contexte

Comme abordé dans le chapitre I section 4.3.2, l'intérêt pour le procédé de fabrication par enduction est grandissant, notamment chez les industriels asiatiques tels que Fujifilm [295][296], Toyota [297][298], Samsung [299], LG [300] ou encore Hyundai [301][302]. En effet, si l'assemblage de batteries par voie sèche, sous entendu par compression uniaxiale, est possible et utilisé par exemple dans le cas des piles thermiques [208], la technologie Li-ion classique repose de fait sur le dépôt d'une encre composite sur un collecteur de courant suivi par un calandrage le tout selon un procédé rouleau à rouleau [111]. Pour l'adapter au tout-solide, il est donc nécessaire de trouver un solvant adéquat, c'est-à-dire qui n'altère pas les propriétés de l'électrolyte après évaporation, et également le liant correspondant. Si la littérature abonde de publications présentant des solvants apolaires toxiques comme le toluène ou le xylène avec un liant NBR [28], nous utiliserons ici l'éthanol, non toxique, avec l'éthyle cellulose, qui ont déjà fait leurs preuves [212].

### 2.1.2. Paire ethanol/éthyle cellulose

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé les produits suivants : de l'éthanol absolu ( $T_{\text{éb}} = 78 \text{ °C}$ ) de Sigma-Aldrich, de l'argyrodite commerciale B<sub>Ampcera</sub>, de l'éthyle cellulose et du p-xylène ( $T_{\text{éb}} = 139 \text{ °C}$ ) de Sigma-Aldrich pour la comparaison.

#### a. Confirmation de la paire utilisée

Dans un premier temps, l'éthyle cellulose a été mis dans une solution d'éthanol à hauteur de 3 % en masse. L'agitation du mélange au barreau aimanté a permis d'obtenir la dissolution du polymère. Dans un deuxième temps, nous avons mis l'échantillon B<sub>Ampcera</sub> dans de l'éthanol à hauteur de 10 % en masse, et nous avons observé une dissolution. Pour s'assurer de celle-ci, nous avons comparé la solution à une solution de 10 % en masse de B<sub>Ampcera</sub> dans le p-xylène (**Figure 101**). D'après cette photographie, le p-xylène assure la suspension des particules de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl puisqu'elles sont encore visibles, par l'aspect trouble de la solution.

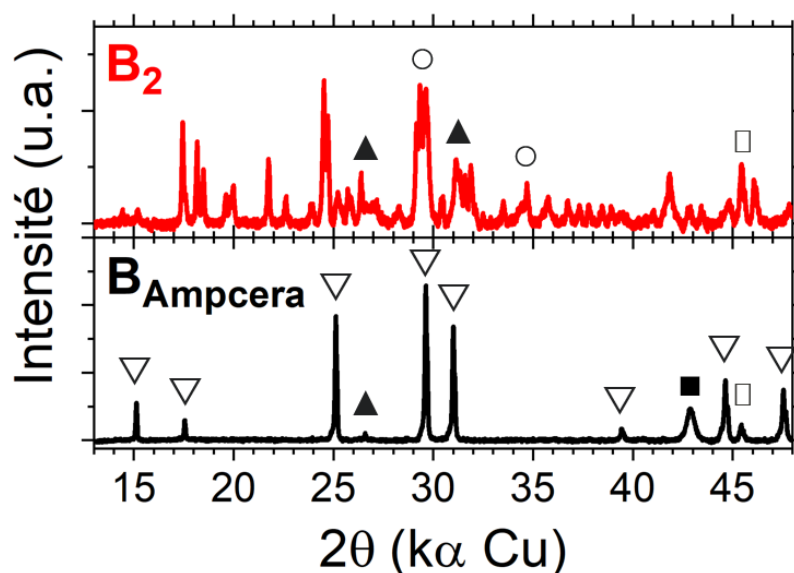
En conséquence, la littérature présentée au chapitre I section 4.3.2b repose sur deux phénomènes différents qui sont une simple suspension de l'électrolyte dans un solvant apolaire aprotique, et une dissolution de l'électrolyte dans un solvant polaire protique, ce dernier offrant plus de choix sur le liant utilisable. Etant intéressés par les composés les moins nocifs, nous poursuivrons ci-après avec le solvant EtOH, et nous vérifierons l'impact du solvant sur la structure de la phase recristallisée grâce au procédé nommé « dissolution - précipitation » dans l'article d'enduction d'électrodes de Zhang et *al.* [212].



**Figure 101** : Photographie de mise en solution de l'argyrodite B<sub>Ampcera</sub> en suspension dans le p-xylène et dissoute dans l'éthanol.

### b. Etude par diffraction des rayons X

Afin de confirmer les résultats issus de la publication de Zhang et *al.*, nous avons effectué la DRX de la poudre obtenue après dissolution - précipitation de l'argyrodite  $\text{B}_{\text{Ampcera}}$  selon le protocole présenté section 2.2.2a. Le diffractogramme X est présenté **Figure 102**, et l'on constate l'absence de la phase  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  avec néanmoins la présence des pics des précurseurs  $\text{LiCl}$  et  $\text{Li}_2\text{S}$ , les pics restants sont attribués à une phase non identifiée. Ceci est problématique, premièrement car nous ne savons pas encore si cette nouvelle phase conduit les cations lithium aussi bien que le  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , et deuxièmement, car ces expériences d'enduction nécessitent une grande quantité d'électrolyte solide et donc, l'utilisation de l'argyrodite commerciale  $\text{B}_{\text{Ampcera}}$  à disposition.



**Figure 102** : Diffractogrammes X des différents échantillons avec  $\text{B}_{\text{Ampcera}}$  (noir) et  $\text{B}_2$  (rouge). On retrouve les phases  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ( $\nabla$ ),  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{LiCl}$  ( $\circ$ ), Fe ( $\blacksquare$ ) et Be ( $\square$ ).

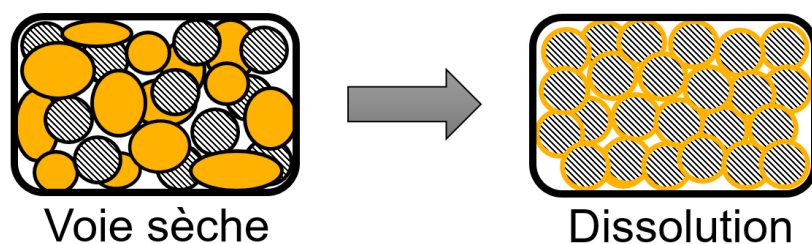
#### 2.1.3. Vers le développement industriel

Le procédé d'enduction que nous avons choisi à base de solvant (éthanol) et de liant (éthyle cellulose) non toxique pose des difficultés, notamment sur l'étape de dissolution de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Afin de rendre possible la fabrication de ce système d'électrodes positives par, à terme, un procédé dit de rouleau à rouleau, nous étudierons plus en profondeur ce mécanisme de dissolution - précipitation brièvement abordé par Zhang et *al.* pour réaliser leurs enductions.

## 2.2. Dissolution de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

### 2.2.1. Contexte

Nous nous concentrerons dans cette partie sur la compréhension de la mise en solution du  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  dans l'EtOH. En effet, ce processus, ci-après appelé dissolution - précipitation, pourrait permettre en principe de contrôler les tailles de particules si l'on maîtrise les étapes de germination et de croissance en solution, qui peuvent être contrôlées en particulier par la température et la vitesse d'évaporation. Une fois maîtrisé, ce procédé récemment mis au point dans le cas des électrolytes sulfures peut permettre de réaliser des enrobages de matériaux actifs, facilitant le transfert ionique au sein de la microstructure de l'électrode composite. La **Figure 103** illustre l'intérêt de l'enrobage, avec le dépôt d'une fine couche d'électrolyte solide autour des particules de matière active, permettant l'optimisation de la formulation de l'électrode positive et ainsi l'augmentation de la densité d'énergie



**Figure 103** : Différence de microstructure d'une électrode composite positive suivant le procédé employé, avec les particules de matériau actif (noir) et les particules d'électrolyte solide (orange).

Ce procédé de dissolution – précipitation a été étudié pour la première fois en 2015 sur des particules de LCO avec une solution de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  dans l'éthanol [287]. Cet essai a été reproduit avec une solution de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  dans l'éthanol [303] et d'autres essais ont été conduits, encore sur des particules de LCO, avec une solution de  $\text{LiI-Li}_4\text{SnS}_4$  dans le méthanol [304]. Chacune des études a pu montrer un effet positif sur l'impédance et sur la rétention de capacité des batteries assemblées à partir de ces particules enrobées. Néanmoins, un inconvénient majeur de la technique de dissolution est l'altération de l'électrolyte solide, visible par la présence d'autres espèces par DRX ( $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{LiCl}$ ) [305] ou spectroscopie Raman (possiblement  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ ) [287], ce qui affecte alors la conductivité ionique avec une diminution de sa valeur initiale d'un facteur environ égal à cent. Tout récemment, une étude systématique s'est intéressée à l'impact de différents solvants sur le  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  et a démontré l'effet négatif sur la conductivité ionique mais aussi sur la

cyclabilité des batteries [288]. L'interaction entre les solvants et l'électrolyte n'a cependant pas encore été expliquée.

Concernant la qualité du  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  initial utilisé, on constate que la poudre n'est pas pure, et l'on peut déceler la présence des précurseurs  $\text{LiCl}$  et  $\text{Li}_2\text{S}$  par DRX [287][288]. De plus, les réflexions de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  sont très larges dans certains cas [287][303][305], avec par ailleurs une bande Raman asymétrique centrée à  $423\text{ cm}^{-1}$  laissant supposer que la poudre initiale se rapproche de notre grade  $A_{\text{BM}}$  contenant la phase amorphe  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  et les précurseurs. Il n'y a cependant aucune mention au sujet de la qualité de la poudre utilisée pour ces études de dissolution, c'est pourquoi nous tenterons de regarder l'effet de l'éthanol sur deux grades de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  dans ce chapitre IV.

D'autre part, nous avons abordé l'anticipation du recyclage des batteries tout-solide au chapitre I, envisageable par le recouvrement de l'électrolyte solide par dissolution de celui-ci [224]. L'importance de travailler sur la dissolution prend donc tout son sens puisque les perspectives finales du développement de ce procédé seront également intéressantes pour la fin de vie des batteries.

Dans la suite de cette section 2.2, nous nous intéresserons plus amplement au phénomène de dissolution en fonction du  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  utilisé. En effet, deux grades de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  seront ici étudiés : l'échantillon  $A_{\text{BM}}$  provenant de la synthèse du laboratoire, et l'échantillon commercial  $B_{\text{Ampcera}}$  disponible en quantité importante. Rappelons que le premier contient une phase amorphe  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  ainsi que les précurseurs cristallisés  $\text{Li}_2\text{S}$  et  $\text{LiCl}$ , et que le deuxième contient une faible quantité de  $\text{Li}_2\text{S}$ . Nous mettrons ici en évidence l'impact des impuretés sur la recristallisation de l'argyrodite après évaporation du solvant. Nous tenterons également de changer la nature du solvant par réaction avec du lithium métallique, afin d'éviter une interaction avec l'électrolyte. Enfin, nous proposerons une solution à la perte de conductivité ionique associée à cette étape de mise en solution, par l'utilisation de composés sacrificiels ajoutés lors de la dissolution.

### 2.2.2. Des impuretés bénéfiques ?

#### a. Protocole

La mise en solution des deux échantillons de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ( $A_{\text{BM}}$  et  $B_{\text{Ampcera}}$ ) est réalisée en boîte à gants, à hauteur de 10 % en masse dans l'éthanol soit une concentration égale à  $0,3\text{ mol.l}^{-1}$  (Annexe 7). Le mélange est agité au barreau aimanté pendant 30 minutes.

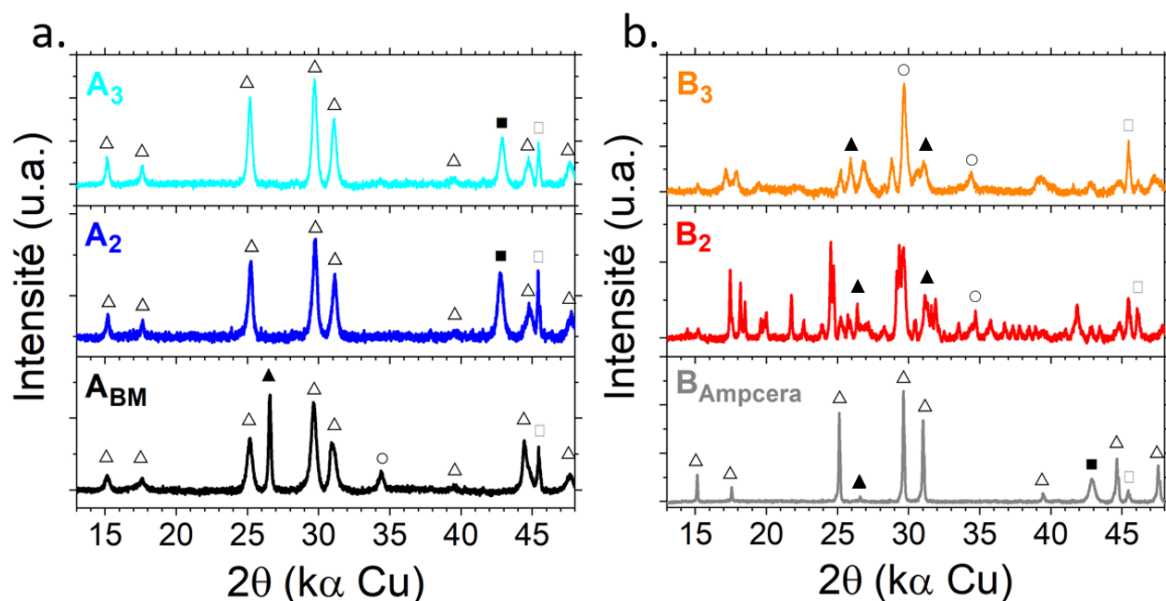
Puis, une étape d'évaporation est effectuée durant 10 heures à 40 °C sous vide grâce à un four à boules Büchi B-585 introduit en boîte à gants. Enfin, un traitement thermique à 150 °C durant 10 heures sous vide vient finaliser l'expérience. L'ensemble des échantillons est listé dans le **Tableau 17** ci-dessous.

Echantillon	Description	Code couleur
A <sub>BM</sub>	Synthèse laboratoire	Noir
A <sub>2</sub>	A <sub>BM</sub> après évaporation à 40 °C	Bleu
A <sub>3</sub>	A <sub>2</sub> après traitement thermique à 150 °C	Cyan
B <sub>Ampcera</sub>	Produit Ampcera	Gris
B <sub>2</sub>	B <sub>Ampcera</sub> après évaporation à 40 °C	Rouge
B <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> après traitement thermique à 150 °C	Orange

**Tableau 17** : Récapitulatif des échantillons Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl étudiés.

### b. Etude par diffraction des rayons X

La **Figure 104** présente les diffractogrammes X des échantillons étudiés. La **Figure 104a** montre plus particulièrement les phases identifiées dans les composées A<sub>BM</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>, où l'on constate que la phase initiale est obtenue après l'étape de dissolution. En effet, les pics de l'argyrodite sont tous présents, et ce dès l'évaporation à 40 °C (A<sub>2</sub>). On peut également noter l'absence de réflexions associées aux précurseurs, c'est-à-dire la disparition du pic à 27,5 ° pour Li<sub>2</sub>S et du pic à 34,5 ° pour LiCl après évaporation du solvant. Au contraire, la **Figure 104b** montre l'absence de la phase argyrodite après évaporation de l'EtOH à 40 °C (B<sub>2</sub>) ainsi que l'inefficacité du traitement thermique à 150 °C (B<sub>3</sub>), avec semble-t-il l'apparition plus marquée des pics des précurseurs Li<sub>2</sub>S et LiCl.



**Figure 104** : Diffractogrammes X des différents échantillons avec a.  $A_{BM}$  (noir),  $A_2$  (bleu) et  $A_3$  (cyan) et b.  $B_{Ampera}$  (gris),  $B_2$  (rouge) et  $B_3$  (orange). On retrouve les phases  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ( $\Delta$ ),  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{LiCl}$  ( $\circ$ ),  $\text{Fe}$  ( $\blacksquare$ ) et  $\text{Be}$  ( $\square$ ).

D'après ces résultats, le  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  du laboratoire ( $A_{BM}$ ) recristallise pur après dissolution dans l'EtOH, tandis que le  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  commercial ( $B_{Ampera}$ ) forme les précurseurs ainsi qu'une phase mal cristallisée présentant des similitudes avec le diffractogramme de  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  synthétisé par voie liquide dans le THF [306] pour  $B_2$ , et une seconde phase pour l'échantillon recuit  $B_3$ .

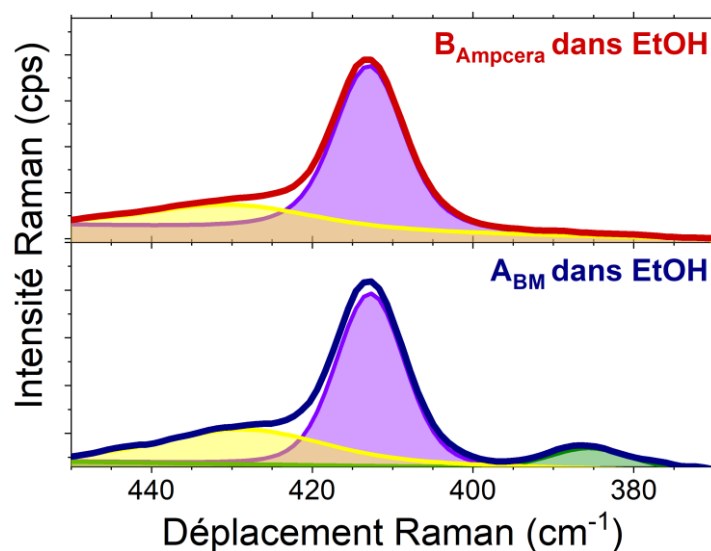
### c. Etude par spectroscopie Raman

En nous appuyant sur le chapitre IV dans lequel nous avons détaillé l'origine des assignations Raman des unités ortho-thiophosphates ( $\text{PS}_4^{3-}$ ), pyro-thiophosphates ( $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$ ) et hypo-thiodiphosphates ( $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$ ), nous discuterons les bandes obtenues sur chacun des échantillons de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  après dissolution - précipitation et traitement thermique. Il est important de rappeler ici les différents phonons observés pour les unités d'intérêt :

- $199\text{ cm}^{-1}$ ,  $272\text{ cm}^{-1}$ ,  $425\text{ cm}^{-1}$  et  $573\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{PS}_4^{3-}$  dans le composé  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  [233],
- $382\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  dans le composé  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$  [177],
- $406\text{ cm}^{-1}$  pour  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  dans le composé  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  [177],
- $473\text{ cm}^{-1}$  pour la liaison S-S dans  $\text{S}_8$  [233].

Dans un premier temps, nous avons étudié les solutions de  $A_{BM}$  et  $B_{Ampera}$  dans l'éthanol. L'Annexe 8a présente les spectres de l'éthanol seul, ainsi que  $A_{BM}$  et  $B_{Ampera}$  en solution. On retrouve bien dans chaque échantillon les trois bandes caractéristiques du solvant à  $2880\text{ cm}^{-1}$ ,  $2929\text{ cm}^{-1}$  et  $2974\text{ cm}^{-1}$  pour respectivement l'élongation des liaisons C-H dans

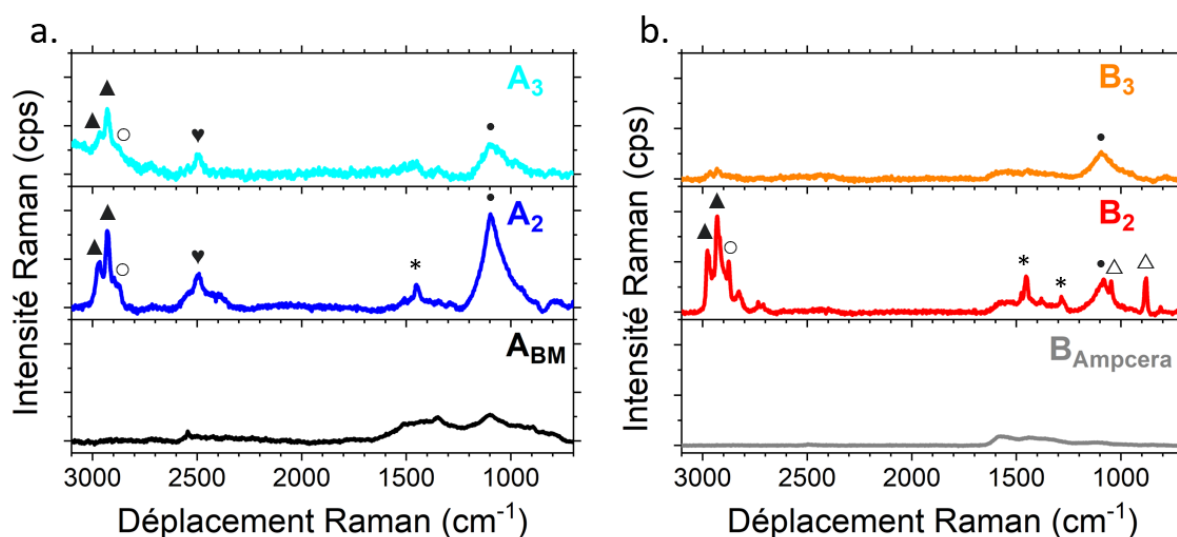
CH<sub>2</sub> ( $\nu$  CH<sub>2</sub>), l'élongation symétrique des liaisons C-H dans CH<sub>3</sub> ( $\nu_s$  CH<sub>3</sub>) et l'élongation asymétrique des liaisons C-H dans CH<sub>3</sub> ( $\nu_a$  CH<sub>3</sub>) [307]. Egalement, les vibrations d'autres liaisons caractéristiques de l'éthanol sont présentes telles que l'élongation à 884 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  CCO) et la déformation à 1053 cm<sup>-1</sup> ( $\delta$  CCO) du squelette CCO, l'élongation de CO à 1095 cm<sup>-1</sup> ( $\nu$  CO) ou encore l'agitation observable à 1279 cm<sup>-1</sup> ( $\omega_1$ ) et à 1455 cm<sup>-1</sup> ( $\omega_2$ ) [307]. L'unique différence entre l'éthanol et les solutions à base de A<sub>BM</sub> et B<sub>Ampcera</sub> est la bande dans la région de 2500 cm<sup>-1</sup>, semblant correspondre aux liaisons thiol (RSH) [308][309][310]. L'Annexe 8b et l'Annexe 8c montrent les spectres Raman dans la zone d'intérêt des thiophosphates avec les cas respectifs de A<sub>BM</sub> et A<sub>BM</sub> en solution dans l'éthanol ainsi que B<sub>Ampcera</sub> et B<sub>Ampcera</sub> en solution dans l'éthanol. On constate la présence d'un épaulement à 435 cm<sup>-1</sup> pour les deux argyrodites en solution, et la présence de soufre à 475 cm<sup>-1</sup> et de P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> à 382 cm<sup>-1</sup> dans le cas de l'échantillon A<sub>BM</sub> en solution. Afin d'être plus précis sur l'analyse, nous avons effectué une déconvolution de la bande principale aux environs de 415 cm<sup>-1</sup> afin d'associer les vibrations aux différentes unités en présence (Figure 105) : les ortho-thiophosphates (PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>) quoique légèrement décalés par rapport au chapitre IV, les meta-thiodiphosphate (P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>2-</sup>) mais aussi les meta-thiophosphates (PS<sub>3</sub><sup>-</sup>) à 435 cm<sup>-1</sup> comme rapportés par Dietrich et al. [177]. Il apparaît ainsi que le Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl en solution se présente sous la forme d'unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> et de chaînes de PS<sub>3</sub><sup>-</sup> et que l'impureté Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> contenue dans A<sub>BM</sub> se présente en solution sous les espèces P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> et S<sub>8</sub>.



**Figure 105** : Déconvolution du pic principal centré à 414 cm<sup>-1</sup> pour les deux solutions A<sub>BM</sub> dans EtOH (bleu foncé) et B<sub>Ampcera</sub> dans EtOH (rouge foncé). Les unités en présence sont les PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> en violet, les unités P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> en vert et les unités PS<sub>3</sub><sup>-</sup> en jaune.

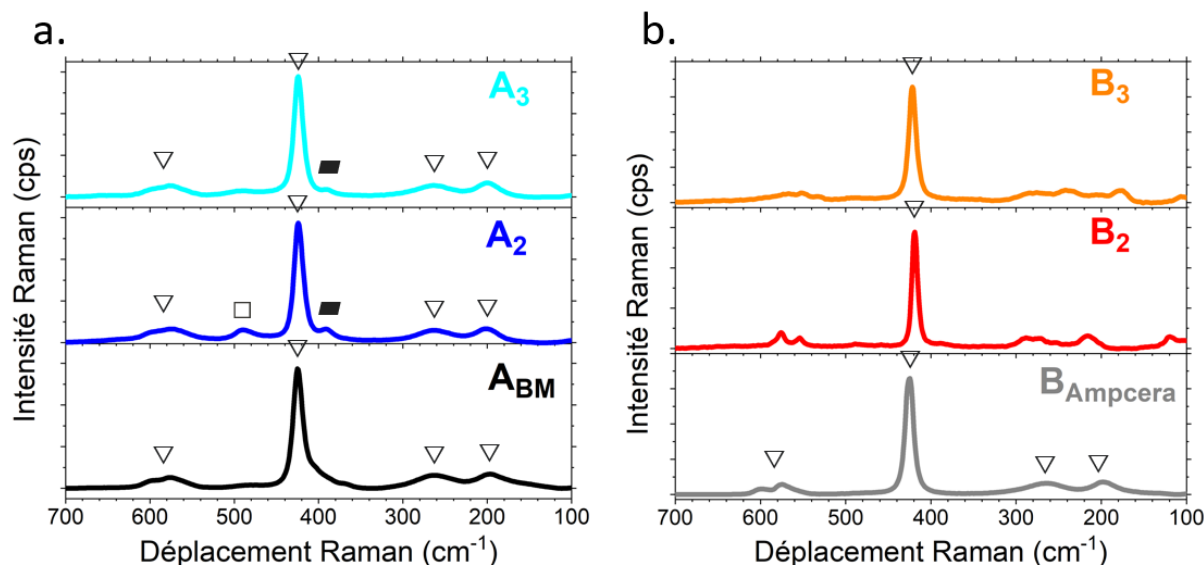


Les **Figure 106a** et **Figure 106b** présentent les spectres Raman des poudres obtenues après évaporation de l'éthanol et montrent la présence de phonons imputés au solvant pour A<sub>2</sub> et B<sub>2</sub>, malgré l'évaporation à 40 °C sous vide d'une durée de 10 heures. En effet, on observe les trois bandes du solvant aux environs de 3000 cm<sup>-1</sup> soient les vibrations  $\nu_{\text{CH}_2}$ ,  $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$  et  $\nu_{\text{a}} \text{CH}_3$ . Néanmoins, les autres liaisons caractéristiques de l'éthanol attribuées au squelette CCO ou à CO sont visibles pour l'échantillon B<sub>2</sub> mais beaucoup moins pour A<sub>2</sub>. De plus, A<sub>2</sub> présente la bande dans la région de 2500 cm<sup>-1</sup> assignée précédemment aux liaisons thiol. Enfin, le traitement thermique apparaît être efficace puisque l'éthanol est supprimé dans les cas de B<sub>3</sub> et A<sub>3</sub> avec toutefois la persistance du pic assigné aux thiols à 2500 cm<sup>-1</sup> pour A<sub>3</sub>.



**Figure 106** : Spectres Raman dans la zone d'intérêt de l'éthanol entre 3100 cm<sup>-1</sup> et 700 cm<sup>-1</sup> avec a. A<sub>BM</sub> (noir), A<sub>2</sub> (bleu) et A<sub>3</sub> (cyan) et b. B<sub>Ampcera</sub> (gris), B<sub>2</sub> (rouge) et B<sub>3</sub> (orange). Les unités en présence sont signalées, avec les vibrations de CH<sub>3</sub> (▲), de CH<sub>2</sub> (○), de R-SH (♥), de  $\omega$  (\*), de CO (•) et de CCO (Δ).

La **Figure 107** montre plus particulièrement la zone d'intérêt des thiophosphates, où l'on détecte la bande caractéristique de vibration des liaisons S-S dans S<sub>8</sub> à 490 cm<sup>-1</sup> mais également celle attribuée à P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> aux alentours de 380 cm<sup>-1</sup> [177] pour l'échantillon A<sub>2</sub> (**Figure 107a**). Concernant B<sub>2</sub> et B<sub>3</sub>, les phonons à 200 cm<sup>-1</sup>, 280 cm<sup>-1</sup> et 600 cm<sup>-1</sup> ne semblent pas être identiques à ceux attendus pour des unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup>, posant donc la question de la nature des vibrations de liaisons observées (**Figure 107b**).



**Figure 107** : Spectres Raman dans la zone d'intérêt des thiophosphates entre 700  $\text{cm}^{-1}$  et 100  $\text{cm}^{-1}$  avec a. A<sub>BM</sub> (noir), A<sub>2</sub> (bleu) et A<sub>3</sub> (cyan) et b. B<sub>Ampcera</sub> (gris), B<sub>2</sub> (rouge) et B<sub>3</sub> (orange). Les unités en présence sont signalées, avec PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> (▽), S<sub>8</sub> (□) et P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> (■).

La **Figure 108** présente la déconvolution du pic centré à 423  $\text{cm}^{-1}$  pour chacun des échantillons avec A<sub>BM</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> sur la **Figure 108a** et B<sub>Ampcera</sub>, B<sub>2</sub> et B<sub>3</sub> sur la **Figure 108b**. Ces résultats confirment l'observation précédente des polyèdres P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> pour A<sub>2</sub>, mais également en faible quantité pour A<sub>3</sub>. Concernant B<sub>2</sub> et B<sub>3</sub>, il semblerait que seules les unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> soient présentes alors que la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl est absente par DRX. D'après la littérature, le composé Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> contient des polyèdres PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> [176] et peut exister sous de nombreux polymorphes dont certains mal cristallisés, ce qui serait cohérent avec nos résultats.

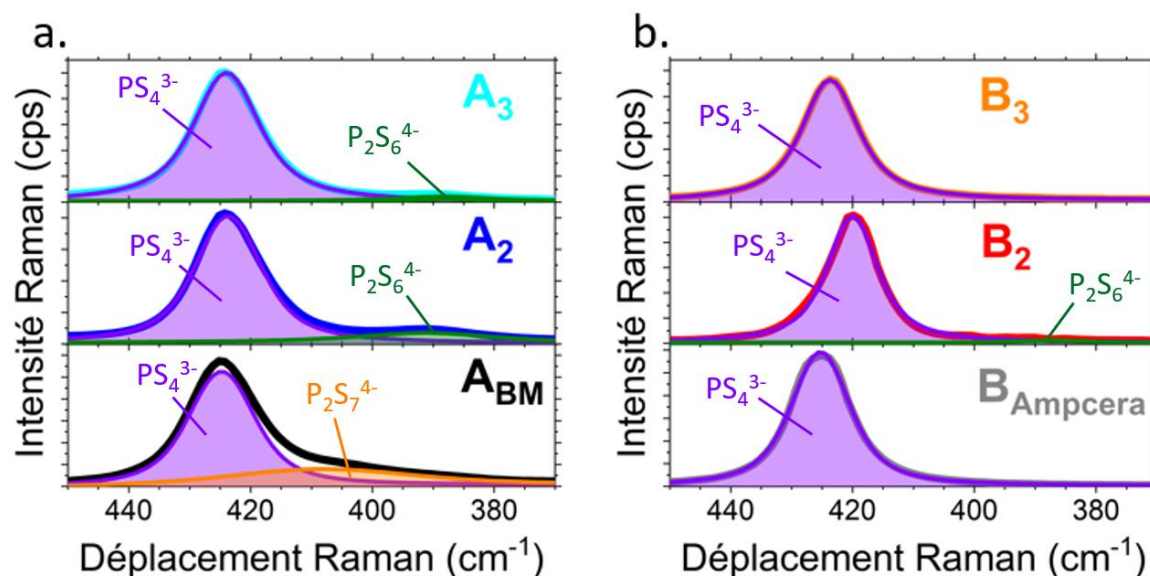


Figure 108 : Déconvolution du pic principal centré à  $423 \text{ cm}^{-1}$  pour les différents échantillons avec a.  $A_{\text{BM}}$  (noir),  $A_2$  (bleu) et  $A_3$  (cyan) et b.  $B_{\text{Ampcera}}$  (gris),  $B_2$  (rouge) et  $B_3$  (orange). Les unités en présence sont les  $\text{PS}_4^{3-}$  en violet, les unités  $\text{P}_2\text{S}_7^{4-}$  en orange et les unités  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  en vert.

En résumé, l'impureté amorphe  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  contenue dans la poudre  $A_{\text{BM}}$  synthétisée au laboratoire disparaît après dissolution – précipitation de l'éthanol, et donne lieu à l'observation de soufre et d'unités  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  dans l'échantillon  $A_2$ . La quantité de ces unités est diminuée par le traitement thermique à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Nous avons aussi constaté que les bandes caractéristiques de l'éthanol à basse énergie n'étaient presque pas présentes, menant à la supposition que l'éthanol réagit avec  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  pour former un thiol impliquant donc la formation de liaisons entre les atomes de carbone et de soufre, et expliquant ainsi l'absence des phonons imputés au squelette CCO pour  $A_2$  et  $A_3$ . Concernant les échantillons basés sur l'argyrodite commerciale  $B_{\text{Ampcera}}$ , on ne constate aucun changement avec toujours une quasi-totalité d'unités ortho-thiophosphates dans la bande principale, avec néanmoins des bandes secondaires de  $\text{PS}_4^{3-}$  moins bien définies laissant supposer que l'éthanol réagit avec le  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ .

#### d. Etude de la conductivité ionique

En nous appuyant sur le chapitre IV dans lequel nous avons traité la conductivité ionique des différents grades de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , nous présenterons ici les valeurs obtenues à température ambiante pour les échantillons après dissolution - évaporation. Un protocole identique est utilisé pour la fabrication des pastilles de  $10 \text{ mm}$  de diamètre, c'est-à-dire que le matériau est pressé entre deux électrodes de Papyex®. Les fréquences balayées

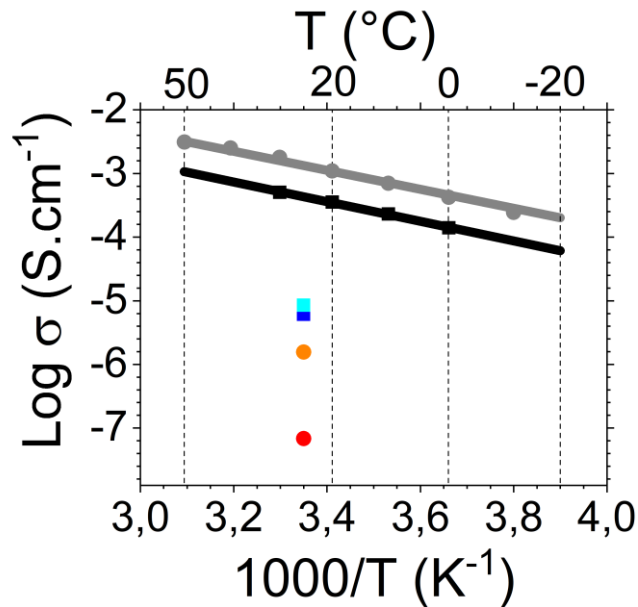
s'étendent de 30 MHz à 10 mHz avec un voltage égale à +/- 50 mV. Les caractéristiques des pastilles sont listées dans le **Tableau 18** suivant :

Echantillon	Masse (mg)	Pression (MPa)	Epaisseur (cm)	Compacité (%)
A <sub>BM</sub>	200	675	0,164	82
A <sub>2</sub>	70	250	0,154	30
A <sub>3</sub>	70	250	0,144	33
B <sub>Ampcera</sub>	200	675	0,158	85
B <sub>2</sub>	70	250	0,166	28
B <sub>3</sub>	70	250	0,142	33

**Tableau 18** : Caractéristiques des pastilles de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl utilisées pour l'étude par SIE.

On constate que les valeurs de compacité pour les échantillons obtenus après dissolution - précipitation dans l'éthanol sont très faibles. Celles-ci sont en effet calculées par rapport à la densité théorique de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, soit une valeur égale à 1,89 g.cm<sup>-3</sup>. Or, en appliquant des pressions plus élevées, nous n'avons pas réussi à diminuer l'épaisseur de ces pastilles. Ainsi, le calcul de compacité n'est pas approprié car la poudre contient d'autres composés moins denses que le Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl. Ceci sera d'ailleurs confirmé par l'étude en température présentée section 2.2.2f.i avec notamment l'ATG (**Figure 113**) qui prouve la présence d'autres composés avec une importante perte de masse dès 120 °C. En somme, il paraît donc difficile d'estimer une réelle compacité de pastille sans connaître la densité de la poudre obtenue après la mise en solution, ce que nous n'avons malheureusement pas pu effectuer par manque de temps.

La **Figure 109** présente la conductivité ionique à température ambiante des échantillons A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> et B<sub>3</sub>. Pour une meilleure observation, nous avons superposé ces points sur le diagramme d'Arrhenius comportant les points expérimentaux et la régression linéaire des matériaux initiaux soient A<sub>BM</sub> et B<sub>Ampcera</sub>. Les valeurs de conductivité à température ambiante pour A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>, B<sub>2</sub> et B<sub>3</sub> sont respectivement de 6,1.10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>, 8,6.10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>, 6,8.10<sup>-8</sup> cm<sup>-1</sup> et 1,6.10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>. Si l'on pouvait effectivement présager une conductivité très basse pour B<sub>2</sub> et B<sub>3</sub> après les résultats DRX précédents, il n'en était pas de même pour A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> puisque la structure de l'argyrodite était préservée. Néanmoins, cette perte d'environ deux ordres de grandeur est cohérente avec la littérature rappelée à la section 2.2.1.



**Figure 109** : Superposition des conductivités ioniques de  $A_{BM}$  (noir) et  $B_{Ampcera}$  (gris) avec les valeurs obtenues pour  $A_2$  (bleu),  $A_3$  (cyan),  $B_2$  (rouge) et  $B_3$  (orange) à température ambiante.

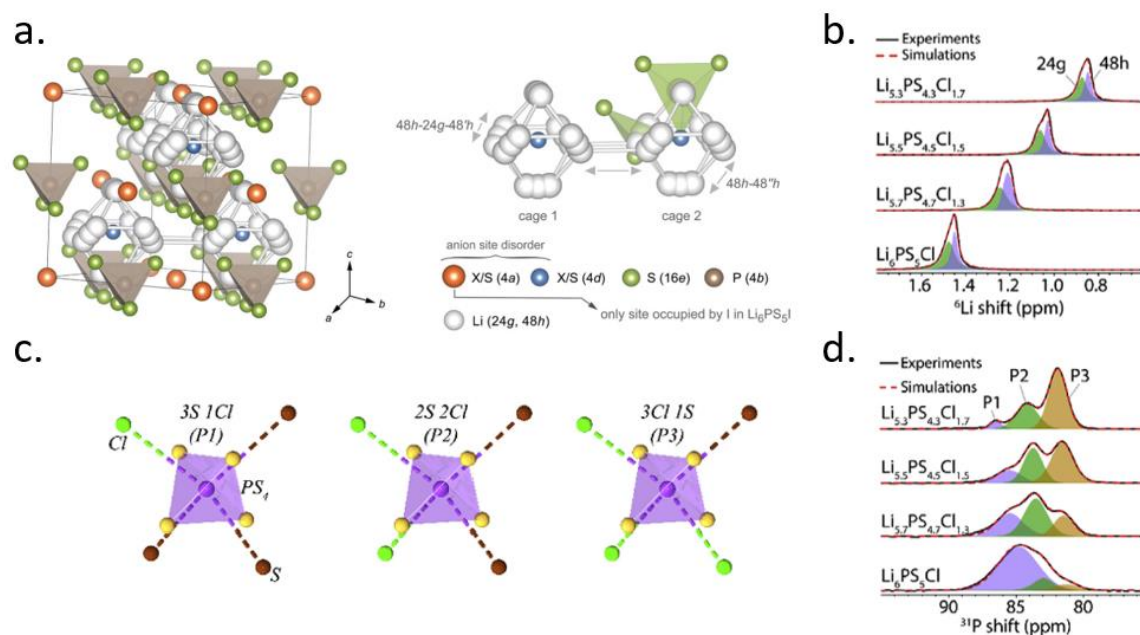
Ainsi, les deux composés  $B_2$  et  $B_3$  montrent une très faible conductivité qui confirme l'absence de la phase  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  mise en lumière par DRX. Les composés  $A_2$  et  $A_3$  présentent une conductivité 100 fois inférieure à la conductivité ionique initiale ( $A_{BM}$ ) comme rapporté dans la littérature. On peut toutefois se poser la question de la fiabilité des mesures puisque la compacité des pastilles des poudres obtenues après dissolution dans l'éthanol et précipitation n'est pas connue, même si l'application de pression supplémentaire pour augmenter la compacité n'a eu que peu d'influence, laissant donc supposer des valeurs proches des 90 %. Les mesures de densité des poudres pourraient aider à interpréter ces faibles compacités.

### e. Etude par Résonance Magnétique Nucléaire

Nous avons jugé utile de recourir à l'analyse par Résonance magnétique Nucléaire (RMN) du solide, en collaboration avec E. Salager et B. Porcheron localisés au Laboratoire des Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) à Orléans qui ont réalisé les expériences. La RMN permet d'avoir une information locale sur l'élément choisi, ainsi que sur son environnement c'est-à-dire sur ses plus proches voisins. Les échantillons ont été introduits dans un rotor en zircone de 1,3 mm de diamètre en boîte à gants, et mesurés à une fréquence de 10 kHz sur un spectromètre de 750 MHz à température ambiante.

### i. Contexte

La famille des argyrodite halogénées de type  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  a été étudiée par RMN dès sa découverte par Deiseroth et *al.* en 2008 [191]. Plus récemment, Hanghofer et *al.* s'y sont également intéressés [311], en mettant en évidence les différentes positions de Wyckoff du lithium (**Figure 110a**). Dans cette lignée, Feng et *al.* ont étudié la stœchiométrie du composé  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  et son influence sur les pics obtenus par RMN du  $^{35}\text{Cl}$ , du  $^6\text{Li}$  et du  $^{31}\text{P}$  [312]. Ils ont également réussi à déconvoluer ces pics selon l'environnement de l'élément étudié, c'est-à-dire selon l'une des deux positions de Wyckoff du lithium (**Figure 110b**) et selon le nombre de chlore autour du phosphore (**Figure 110c** et **Figure 110d**). Rappelons que l'augmentation du désordre dans la structure, donc la substitution du soufre par le chlore, permet l'amélioration de la conductivité ionique [197]. Nous utiliserons donc les **Figure 110b** et **Figure 110d** pour l'interprétation de nos résultats RMN.

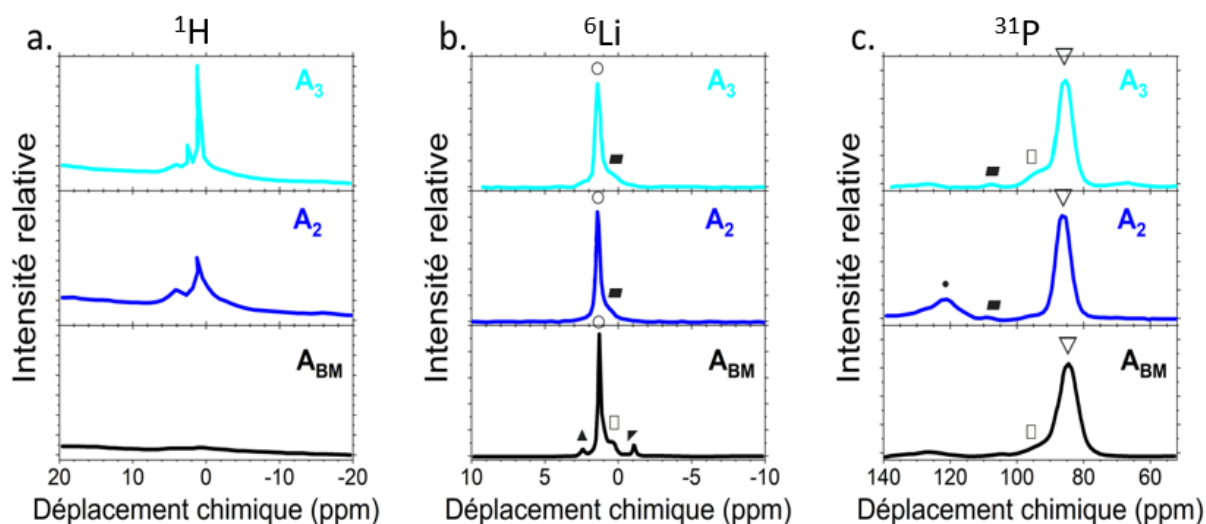


**Figure 110** : Rappels de RMN sur le composé  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  avec a. sa structure cubique face centrée (groupe d'espace  $F\bar{4}3m$ ) et les positions de Wyckoff de ses éléments [311], b. la position du pic visible par  $^6\text{Li}$  selon la stœchiométrie de la phase [312], c. l'environnement du phosphore selon la stœchiométrie de la phase [312] et d. la position du pic visible par  $^{31}\text{P}$  selon la stœchiométrie de la phase [312].

### ii. Résultats

La **Figure 111** présente les résultats obtenus par RMN sur chacun des échantillons. D'après la RMN du  $^1\text{H}$  (**Figure 111a**), l'argyrodite synthétisée par le laboratoire ne contient pas de proton à l'inverse des échantillons dissous dans l'éthanol A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>, et ce

malgré le traitement thermique de 150 °C. La RMN du <sup>6</sup>Li (**Figure 111b**) vient confirmer la présence des impuretés visibles en DRX pour l'échantillon initial A<sub>BM</sub>, avec le pic de Li<sub>2</sub>S à 2,6 ppm et le pic de LiCl à -1,3 ppm [271]. On retrouve également un pic principal majoritaire à 1,4 ppm, attestant la présence du lithium dans l'argyrodite [312][177]. De manière identique aux résultats DRX, on observe une purification de l'échantillon après dissolution – précipitation, puisque les pics de précurseurs sont absents pour A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub>. Néanmoins, un pic non identifié apparaît à 0,6 ppm, qui pourrait être lié à la présence d'unités P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> mises en évidence par Raman, et donc possiblement attribuables aux lithium dans l'espèce Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub> comme déjà montré dans la littérature [313]. En dernier lieu, la RMN du <sup>31</sup>P (**Figure 111c**) montre le pic majoritaire des PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> à environ 85 ppm pour l'ensemble des échantillons, mais également beaucoup d'impuretés pour A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> telles que PS<sub>3</sub><sup>-</sup>, P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> et P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup> [177], qui n'étaient pas détectables par spectroscopie Raman.



**Figure 111** : RMN des échantillons A<sub>BM</sub> (noir), A<sub>2</sub> (bleu) et A<sub>3</sub> (cyan) avec a. la RMN du <sup>1</sup>H b. la RMN du <sup>6</sup>Li et c. la RMN du <sup>31</sup>P. Les unités en présence sont signalées, avec le lithium de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (○), Li<sub>2</sub>S (▲), LiCl (▼), PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> (▽), P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup> (□), P<sub>2</sub>S<sub>6</sub><sup>4-</sup> (■) et PS<sub>3</sub><sup>-</sup> (•).

En ce qui concerne l'argyrodite commerciale, celle-ci ne comporte aucun proton à l'état initial, au contraire des échantillons B<sub>2</sub> et B<sub>3</sub> dissous dans l'éthanol qui ne présentent d'ailleurs pas les mêmes déplacements que pour A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> (**Figure 112a**). La RMN du <sup>6</sup>Li du produit issu de la dissolution de la phase commerciale pure (**Figure 112b**) montre le pic majoritaire d'argyrodite centré à 1,4 ppm mais révèle la présence des précurseurs Li<sub>2</sub>S et LiCl. Le produit B<sub>3</sub> issu du traitement thermique montre un pic principal non identifié à 0,6 ppm et les précurseurs LiCl et Li<sub>2</sub>S, comme suggérés par le diffractogramme X présenté section 2.2.2b. La présence de protons liés aux différentes unités sulfurées

pourrait empêcher l'incorporation du chlore dans le produit qui précipite, rendant la synthèse en solution impossible d'où la présence des précurseurs LiCl et Li<sub>2</sub>S. La RMN du <sup>31</sup>P (Figure 112c) vient confirmer les spectres Raman présentés Figure 108b, attestant la présence d'unités PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> pour B<sub>Ampcera</sub>, mais également d'unités P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup> à 89 ppm [313] pour l'échantillon B<sub>3</sub>, invisibles par Raman.

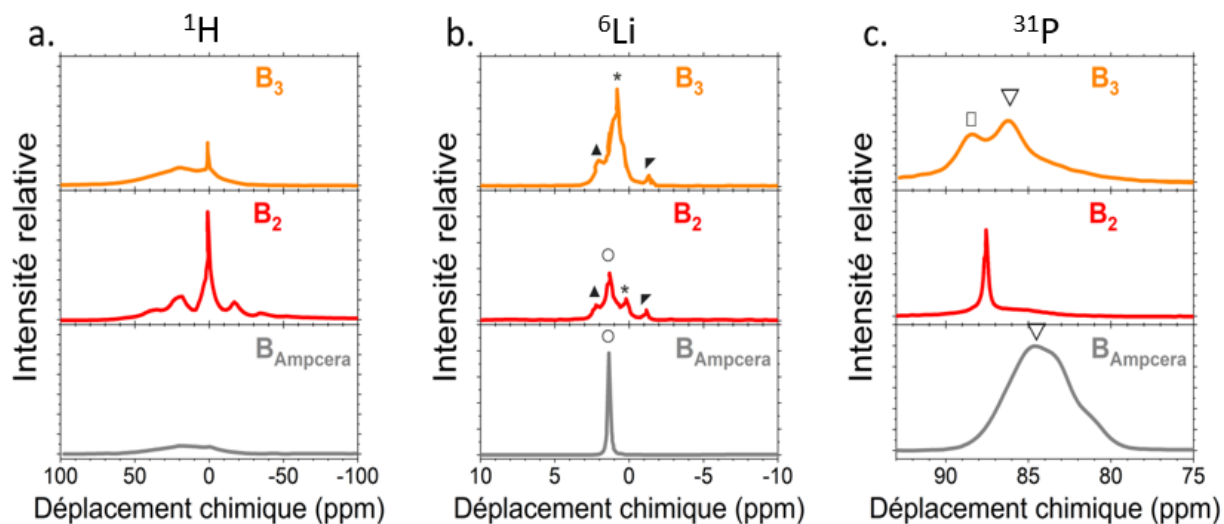


Figure 112 : RMN des échantillons B<sub>Ampcera</sub> (gris), B<sub>2</sub> (rouge) et B<sub>3</sub> (orange) avec a. RMN du <sup>1</sup>H b. RMN du <sup>6</sup>Li et c. RMN du <sup>31</sup>P. Les unités en présence sont signalées, avec le lithium de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (○), Li<sub>2</sub>S (▲), LiCl (▼), PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> (▽), P<sub>2</sub>S<sub>7</sub><sup>4-</sup> (□) et un pic non-assigné (\*).

Si l'on compare maintenant ces données à celles publiées dans l'article de Feng et *al.* présenté section 2.2.2e.i [312], on constate que les pics obtenus par RMN du <sup>6</sup>Li (1,5 ppm) correspondent à la stœchiométrie Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl pour les échantillons A<sub>BM</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> et B<sub>Ampcera</sub>, ce qui est confirmé par la RMN du <sup>31</sup>P avec la présence d'un mélange de pics à 85 ppm. Concernant les échantillons B<sub>2</sub> et B<sub>3</sub>, on assiste à l'apparition d'autres pics secondaires et le pic de l'argyrodite attendu par RMN du <sup>6</sup>Li pour B<sub>3</sub> ne correspond pas à la stœchiométrie Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl mais possiblement à une composition délithiée telle que Li<sub>5,3</sub>PS<sub>4,3</sub>Cl<sub>1,7</sub> néanmoins visible par DRX dans la publication.

### f. Etude en température

Nous nous intéresserons dans cette section à l'étude, par ATG couplée à la spectrométrie de masse, des produits issus de la synthèse en solution étant donné qu'ils contiennent de l'hydrogène et que l'on obtient ou non la phase argyrodite selon la nature des composés dissous. Nous aurons ainsi accès à la température des changements d'états des impuretés présentes, mais également à leur nature grâce à l'étude des fragments



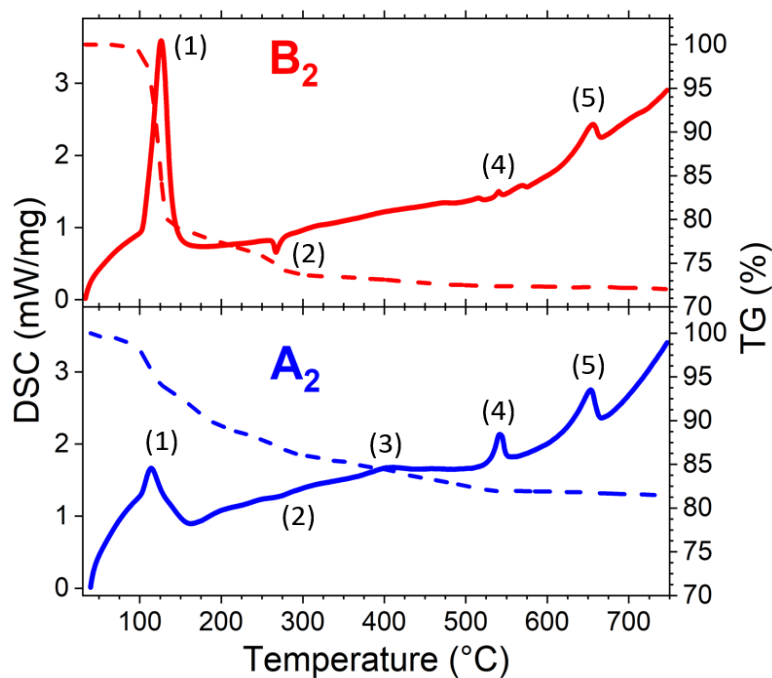
ionisés par spectrométrie de masse. De manière identique à précédemment, nous utiliserons une rampe de température de  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à la valeur maximale de  $750\text{ }^\circ\text{C}$ .

### i. DSC-ATG

La **Figure 113** présente les thermogrammes de  $\text{A}_2$  et  $\text{B}_2$  incluant les signaux DSC et ATG. On remarque premièrement un pic endothermique intense associé à une perte de masse à environ  $114\text{ }^\circ\text{C}$  et  $126\text{ }^\circ\text{C}$  pour  $\text{A}_2$  et  $\text{B}_2$  respectivement. On peut relier la compacité incorrecte des pastilles utilisées pour l'impédance (section 2.2.2d), avec l'évaporation de ce composé léger. Le deuxième point marquant est le pic exothermique situé à  $270\text{ }^\circ\text{C}$ , faisant écho à la cristallisation de la phase amorphe abordée dans le chapitre III. Une assignation de chacun des pics est proposée ci-dessous :

- (1) : Evaporation de l'éthanol
- (2) : Cristallisation d'une phase amorphe
- (3) : Evaporation de  $\text{P}_2\text{S}_5$  suggérée au chapitre III section 3.4.1
- (4) : Transition de phase suggérée au chapitre III section 4.2.2d
- (5) : Fusion de  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  (voir Annexe 5)

Afin de vérifier les hypothèses avancées et surtout celle concernant l'évaporation de l'éthanol, nous nous intéresserons ci-après à l'étude des fragments résultants, par spectrométrie de masse.



**Figure 113** : Effet de la température entre  $30\text{ }^\circ\text{C}$  et  $750\text{ }^\circ\text{C}$  sur  $\text{A}_2$  (bleu) et  $\text{B}_2$  (rouge) avec les thermogrammes à  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  comportant la DSC (trait plein) et l'ATG (pointillé). On observe une perte de masse importante au-dessus

de 110 °C. Les valeurs de compacité calculées par rapport à la densité de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl ne sont donc adéquates puisqu'une partie de la poudre n'est pas du Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl.

## ii. Spectrométrie de masse

La **Figure 114** présente la spectrométrie de masse associée à la DSC-ATG précédemment discutée. Afin de visualiser toutes les espèces, trois diagrammes ont été tracés selon les valeurs d'intensité ionique, respectivement **Figure 114a**, **Figure 114b** et **Figure 114c** pour A<sub>2</sub> et **Figure 114d**, **Figure 114e** et **Figure 114f** pour B<sub>2</sub>. On observe un pic endothermique important aux alentours de 115 °C pour chacun des échantillons. D'après les fragments m/z mieux détaillés en **Annexe 9**, on assiste à l'évaporation de l'éthanol, bien que 36 °C au-dessus de sa température d'ébullition. Ceci pourrait donc indiquer que le solvant est lié à un autre composé, ou que la rampe de 10 °C/min est trop rapide. Par ailleurs, les autres fragments sont difficiles à analyser mais il semblerait que l'on retrouve une partie des fragments liés à la cristallisation de la phase amorphe déjà abordée chapitre III section 3.4.1. Enfin, il est important de noter la présence des fragments 127 et 142 dans le cas de B<sub>2</sub> (**Figure 114f**), correspondant respectivement à I et CH<sub>3</sub>I. Ainsi, l'échantillon B<sub>Ampcera</sub> contient de l'iode en faible quantité, jusqu'à présent non-détectée. N'ayant pas connaissance du procédé de synthèse utilisé par Ampcera, nous ne pourrions pas développer plus cette information.

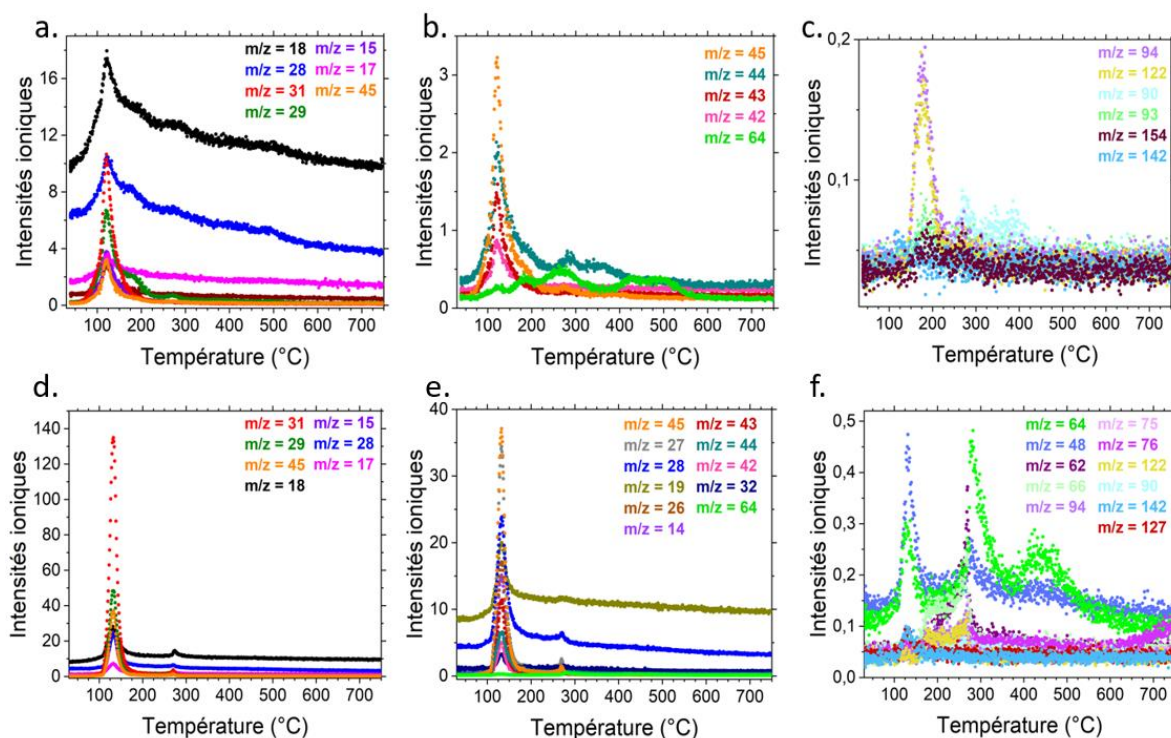
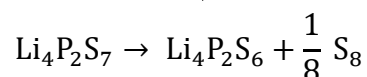


Figure 114 : Spectrométrie de masse avec a. b. et c. les résultats obtenus pour A<sub>2</sub> de forte, moyenne et faible intensités ioniques et d. e. et f. les résultats obtenus pour B<sub>2</sub> de forte, moyenne et faible intensités ioniques.

### g. Conclusion

En conclusion de cette partie, la présence de composés autres que l'argyrodite est un facteur décisif quant à la recristallisation de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl lors du procédé de dissolution - précipitation. En effet, nous avons vu que l'échantillon A<sub>BM</sub> synthétisé au laboratoire a pu être recristallisé et nous avons également identifié la réaction de décomposition de l'impureté Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> par spectroscopie Raman (section 2.2.2c) :



Si la phase argyrodite a bien été recouverte, la RMN et l'ATG-MS ont montré la présence d'impureté composée d'un complexe organosoufré, amenant une incertitude sur l'étude par SIE avec des valeurs de compacités de pastilles supposées supérieures à 90 %. Ceci soulève la question du mécanisme intervenant dans le processus de dissolution, non identifié jusqu'à présent. A l'inverse, l'argyrodite commerciale B<sub>Ampcera</sub> considérée comme sans impureté n'a pas montré de recristallisation après dissolution – précipitation dans l'éthanol. Nous avons étrangement retrouvé les précurseurs ainsi qu'une phase mal cristallisée d'un mélange Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>, pour une conductivité ionique résultante extrêmement faible.

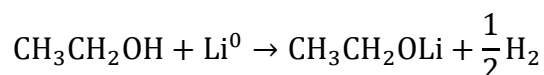
Si l'on s'intéresse de plus près à la littérature sur la réactivité des thiophosphates, on constate que les composés soufrés réagissent généralement avec OH pour former des mercaptans [314], c'est-à-dire des liaisons S-H comme celles observées par spectroscopie Raman pour les échantillons relatifs au grade A<sub>BM</sub>. Ainsi, il est probable que l'on assiste à une nouvelle synthèse en solution de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl lors de la dissolution, et que les impuretés soufrées en excès (Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>) permettent la réalisation de cette synthèse. Ceci soulève donc parallèlement une question sur la stoechiométrie des phases initiales de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl dans A<sub>BM</sub> et B<sub>Ampcera</sub>.

### 2.2.3. Déprotonation de l'éthanol

D'après la littérature et nos résultats par RMN du <sup>1</sup>H, le proton de l'éthanol réagit avec Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl et plus particulièrement le soufre, ce qui semble être préjudiciable pour le matériau résultant. Nous tenterons dans cette section de supprimer le proton de l'éthanol et d'utiliser ce nouveau solvant pour dissoudre le grade de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl commercial B<sub>Ampcera</sub>, c'est-à-dire sans impureté, afin de constater la présence ou non de la phase après dissolution et évaporation.

#### a. Protocole

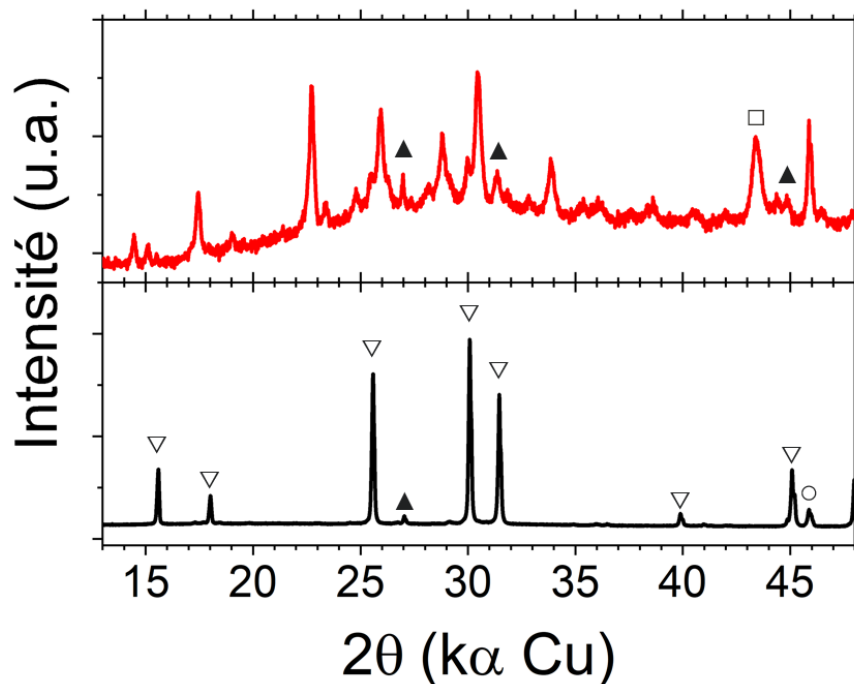
Pour supprimer le proton de l'EtOH, nous avons fait réagir celui-ci avec du lithium métallique pour former de l'éthanolate de lithium selon la réaction décrite dans la littérature [315] et ci-après :



Le lithium est mis en excès et la réaction est complète à l'arrêt du dégagement de H<sub>2</sub>, soit de manière pratique, lors de l'absence de bulle à la surface du lithium. Après addition de B<sub>Ampcera</sub> à hauteur de 10 % massique dans l'éthanolate de lithium, on observe un mélange blanc et très épais, signe que l'interaction avec ce solvant n'est pas identique à celle avec l'éthanol, où une solution plus translucide était observée. Deux options sont envisagées à savoir la réaction de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl dans l'éthanolate de lithium ou la simple suspension des particules de l'électrolyte.

### b. Caractérisations

La **Figure 115** présente le diffractogramme de la poudre obtenue après évaporation de l'éthanolate de lithium. On constate l'absence de la phase argyrodite mais on obtient toutefois des réflexions, attribuables pour certaines au précurseur  $\text{Li}_2\text{S}$ .



**Figure 115** : Diffractogrammes X de la phase initiale  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (noir) et de la poudre obtenue après évaporation de l'éthanolate de lithium (rouge). Sont assignées les phases  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ( $\nabla$ ),  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $\blacktriangle$ ), Be ( $\circ$ ) et le piston Fe ( $\square$ ).

### c. Conclusion

Il apparaît que la substitution du proton de l'éthanol par un lithium ne permet pas d'empêcher une réaction avec  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Une recherche bibliographique additionnelle a également montré le cas d'une réaction entre le  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  dispersé dans le diméthoxyéthane (DME) et le  $\text{LiI}$ , menant à la formation d'un précurseur  $\text{Li}_3\text{PS}_4\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_2$  cristallisé dans le groupe d'espace  $I41/amd$  [316]. Ainsi, la phase présente nécessiterait une étude plus poussée afin de comprendre le mécanisme de mise en solution dans l'éthanolate de lithium.

#### 2.2.4. Conclusion

En conclusion de cette section, nous avons montré que différents grades de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ne recristalisaient pas systématiquement après dissolution – précipitation dans l'éthanol, mais aussi que la modification du solvant n'entraînait pas d'amélioration sur la structure cristalline du composé résultant, possiblement à cause d'une réaction chimique lors de la mise en solution. Pour revenir plus particulièrement aux différents grades d'électrolytes

solides, les impuretés semblent piloter la recristallisation de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl puisque l'unique différence entre A<sub>BM</sub> et B<sub>Ampcera</sub> est la présence de Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. Dans la section suivante 2.3, nous nous intéresserons donc à la recristallisation de l'argyrodite commerciale B<sub>Ampcera</sub> en ajoutant la phase amorphe Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> lors de la dissolution.

## 2.3. Protection de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl

Afin de préserver la structure cristalline et la conductivité ionique d'un grade de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl quasi pur tel que le produit B<sub>Ampcera</sub>, nous nous intéresserons dans cette partie à l'ajout de deux composés sacrificiels lors de la dissolution : Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> et P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. En effet, cette idée découle directement de la partie précédente, où l'on a clairement identifié la recristallisation d'une argyrodite grâce à ces impuretés à base de soufre. En introduisant volontairement celles-ci lors de la dissolution d'une argyrodite pure, nous espérons recristalliser la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl et récupérer ainsi une conductivité ionique intéressante.

### 2.3.1. Protocole

Les deux additifs Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> et P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> sont ajoutés chacun à hauteur de 10 % en masse à la poudre B<sub>Ampcera</sub>. Le mélange est réalisé au mortier pendant 5 minutes pour s'assurer de l'homogénéité de la poudre. Ce dernier est dissout de manière identique à la section 2.1 et deux traitements thermiques sont effectués. Le **Tableau 19** ci-dessous récapitule les échantillons et leurs dénominations.

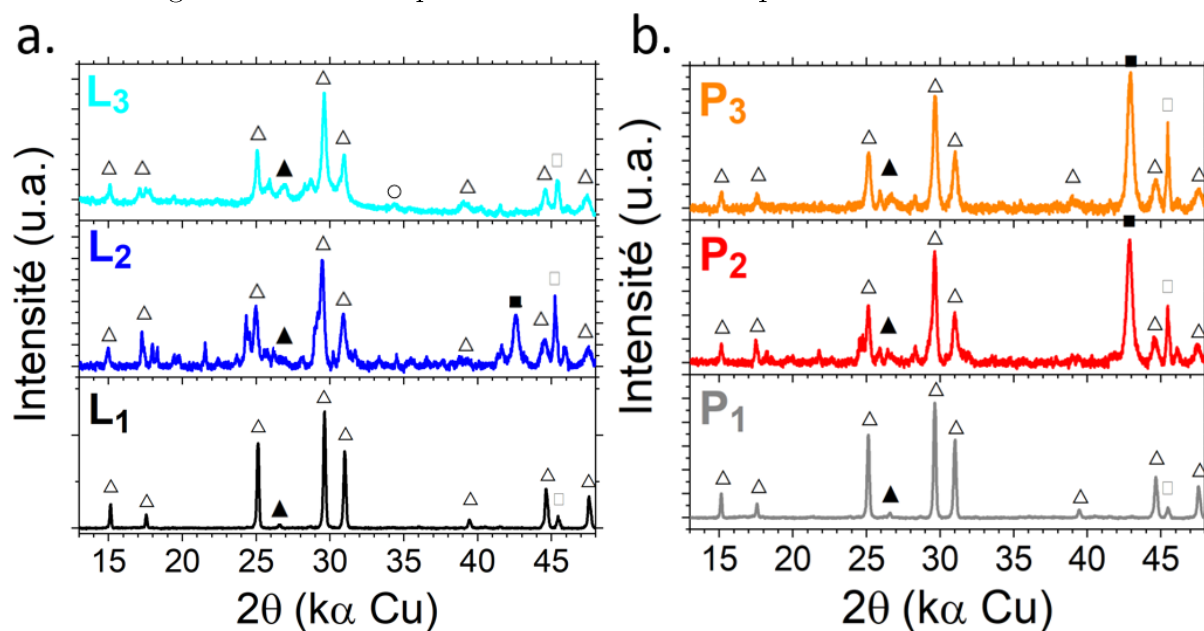
Echantillon	Description	Code couleur
L <sub>1</sub>	B <sub>Ampcera</sub> + Li <sub>4</sub> P <sub>2</sub> S <sub>7</sub> (9/1) initial	Noir
L <sub>2</sub>	L <sub>1</sub> après évaporation à 40 °C	Bleu
L <sub>3</sub>	L <sub>2</sub> après traitement thermique à 100 °C	Cyan
P <sub>1</sub>	B <sub>Ampcera</sub> + P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (9/1) initial	Gris
P <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> après évaporation à 40 °C	Rouge
P <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> après traitement thermique 100 °C	Orange

**Tableau 19** : Récapitulatif des échantillons de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl et additifs étudiés.

### 2.3.2. Etude par diffraction des rayons X

La **Figure 116** présente les diffractogrammes obtenus sur chacun des échantillons. Plus précisément, **Figure 116a** montre les trois poudres relatives à l'ajout de Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> où l'on constate que L<sub>1</sub> correspond bien à la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl seule, Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> étant amorphe. Après dissolution – précipitation à 40 °C (L<sub>2</sub>), on observe les pics de l'argyrodite avec des pics

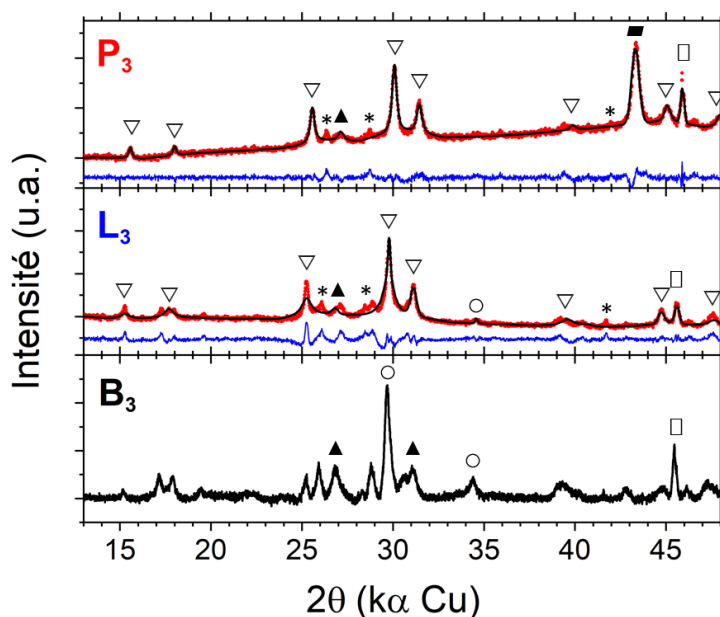
supplémentaires, mais le diffractogramme est toutefois plus encourageant quant à la présence de la phase argyrodite que celui présenté **Figure 104b**. Après  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , on retrouve un diffractogramme X qu'on peut indexer dans le groupe d'espace  $F\bar{4}3m$  avec une faible amélioration concernant la disparition des pics secondaires. La **Figure 116b** relative à la poudre contenant 10 % de  $\text{P}_2\text{S}_5$  présente la même tendance avec l'absence de pic de  $\text{P}_2\text{S}_5$  pour l'échantillon  $\text{P}_1$ , la présence de la phase  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  après évaporation de l'EtOH à  $40\text{ }^\circ\text{C}$  et une légère amélioration par le traitement thermique à  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figure 116** : Diffractogrammes des différents échantillons avec a.  $\text{L}_1$  (noir),  $\text{L}_2$  (bleu) et  $\text{L}_3$  (cyan) et b.  $\text{P}_1$  (gris),  $\text{P}_2$  (rouge) et  $\text{P}_3$  (orange). On retrouve les phases  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ( $\Delta$ ),  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $\blacktriangle$ ), Fe ( $\blacksquare$ ) et Be ( $\square$ ).

D'après ces résultats, l'addition d'un autre composé à base de soufre tel que  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  ou  $\text{P}_2\text{S}_5$  permet la recristallisation de la phase  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , alors que celle-ci ne recristallisait pas quand elle était dissoute seule (section 2.2.2.b). L'hypothèse de l'utilisation d'un composé sacrificiel amorphe avancée au début de cette partie est donc validée ici puisque l'on récupère la structure de l'argyrodite. Ainsi, on peut supposer que le composé sacrificiel à base de soufre est dissout par l'éthanol, comme constaté par l'observation des liaisons R-SH par Raman dans la section 2.2.2c. Sans ce composé additionnel subissant une décomposition avec notamment la dissolution de soufre, l'éthanol attaquera le soufre de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  en modifiant ainsi la stoechiométrie du composé, entraînant l'impossibilité de recristalliser la phase ce qui sera préjudiciable sur la conductivité ionique du composé résultant.

La **Figure 117** montre un résumé des diffractogrammes X des échantillons après traitement thermique, avec la poudre sans additif sacrificiel ( $\text{B}_3$ ), la poudre avec 10 % de  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  ( $\text{L}_3$ ) et la poudre avec 10 % de  $\text{P}_2\text{S}_5$  ( $\text{P}_3$ ). Par ailleurs, les deux échantillons  $\text{L}_3$  et  $\text{P}_3$  présentant la phase argyrodite ont été affinés par la méthode Le Bail afin d'extraire les paramètres de maille et la taille de cristallite de la phase résultante après dissolution (**Tableau 20**). L'ensemble de ces informations affiche clairement l'utilité et l'efficacité de la protection du produit  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  commercial par un composé sacrificiel soufré, déduit de la partie précédente grâce au grade d'électrolyte solide de faible pureté synthétisé par le laboratoire.



**Figure 117** : Récapitulatif avec affinements selon la méthode LeBail des différents échantillons avec  $\text{B}_3$  (noir),  $\text{L}_3$  (bleu) et  $\text{P}_3$  (rouge). Les positions de Bragg sont représentées avec  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ( $\nabla$ ),  $\text{Li}_2\text{S}$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{LiCl}$  ( $\circ$ ),  $\text{Fe}$  ( $\blacksquare$ ) et  $\text{Be}$  ( $\square$ ).

Echantillon	Paramètre de maille ( $\text{\AA}$ )	Taille de cristallite (nm)
$\text{L}_3$	9,858 (2)	11
$\text{P}_3$	9,853 (2)	64

**Tableau 20** : Récapitulatif des données extraites des affinements par la méthode LeBail de la phase  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  dans les échantillons  $\text{L}_3$  et  $\text{P}_3$ .

### 2.3.3. Etude de la conductivité ionique

De manière identique à la section 2.2.2d, nous présenterons ici les valeurs de conductivités ioniques obtenues à température ambiante sur les échantillons après dissolution - évaporation. Le même protocole est utilisé pour la fabrication des pastilles

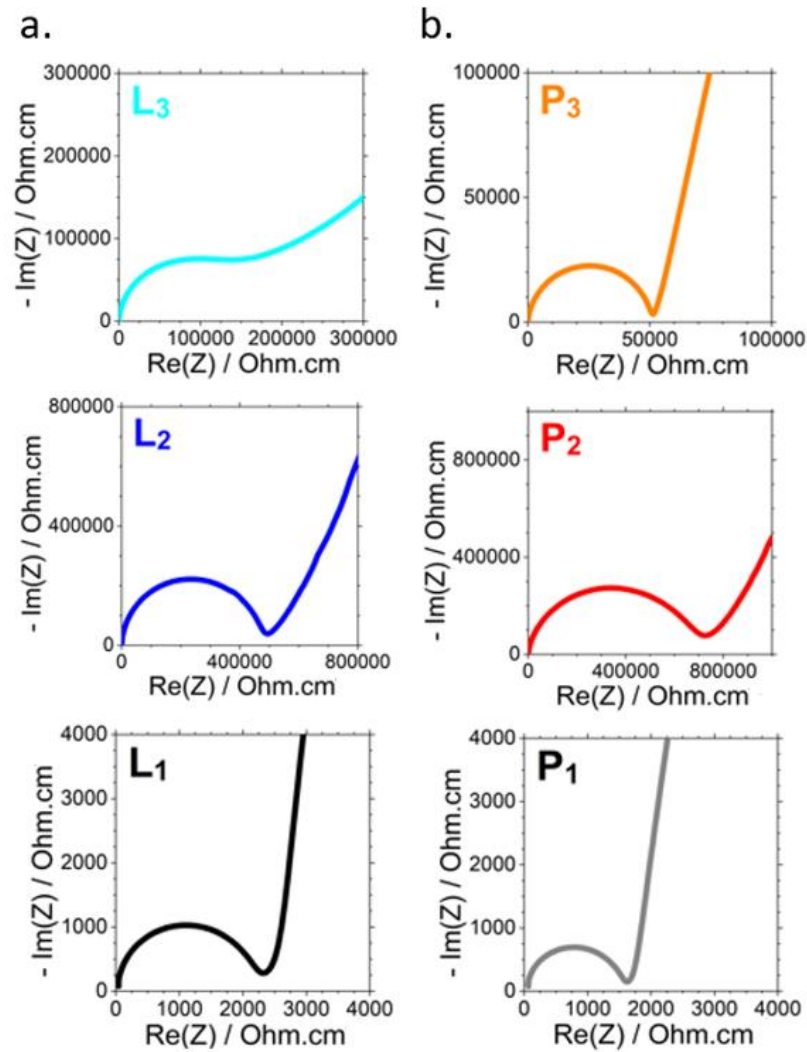


de 10 mm de diamètre, avec la densification du matériau entre deux électrodes de Papyex®. Les fréquences balayées s'étendent de 30 MHz à 10 mHz avec un voltage égale à +/- 50 mV. Les caractéristiques des pastilles sont listées dans le **Tableau 21** suivant :

Echantillon	Masse (mg)	Pression (MPa)	Épaisseur (cm)	Compacité (%)
L <sub>1</sub>	200	675	0,166	81
L <sub>2</sub>	200	675	0,194	70
L <sub>3</sub>	70	250	0,144	33
P <sub>1</sub>	200	675	0,163	83
P <sub>2</sub>	52	675	0,064	55
P <sub>3</sub>	52	675	0,064	55

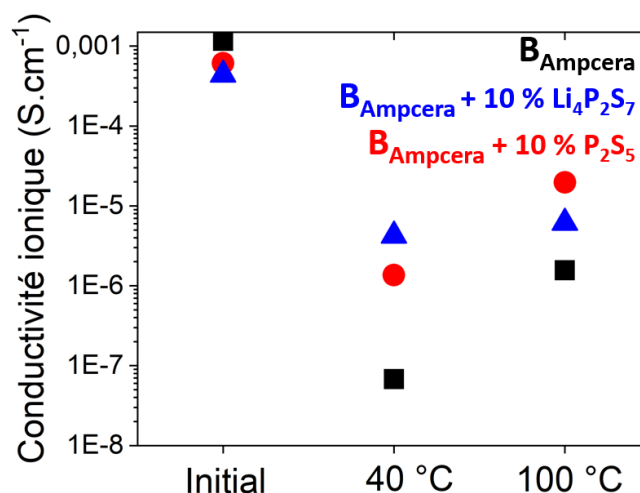
**Tableau 21** : Caractéristiques des pastilles composées de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  et d'additifs utilisées pour l'étude par SIE.

La **Figure 118** montre les diagrammes de Nyquist normés par les dimensions des pastilles, c'est-à-dire présentés par Ohm.cm pour chacun des échantillons. La **Figure 118a** montre l'évolution des impédances pour les échantillons contenant  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  selon l'étape du procédé, c'est-à-dire après dissolution - précipitation pour L<sub>2</sub> et après traitement thermique pour L<sub>3</sub>. On constate que la référence L<sub>1</sub> délivre une conductivité tout à fait valable même si celle-ci diminue après dissolution – précipitation (L<sub>2</sub>) puis augmente finalement grâce au traitement thermique à 100 °C (L<sub>3</sub>). De la même manière, la **Figure 118b** traite des échantillons à base de  $\text{P}_2\text{S}_5$  et démontre une tendance similaire avec une amélioration de la conductivité ionique grâce au traitement thermique.



**Figure 118** : Diagrammes de Nyquist des différents échantillons avec dans la première colonne a. L<sub>1</sub> (noir), L<sub>2</sub> (bleu) et L<sub>3</sub> (cyan) et dans la deuxième colonne b. P<sub>1</sub> (gris), P<sub>2</sub> (rouge) et P<sub>3</sub> (orange).

Afin de faciliter la visualisation de l'impact des ajouts de Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>7</sub> et P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> sur les conductivités ioniques, nous avons regroupé l'ensemble des valeurs dans le diagramme de la **Figure 119** suivante. On voit ici clairement l'effet bénéfique des deux additifs, mais également l'importance du traitement thermique.



**Figure 119** : Récapitulatif des conductivités ioniques obtenues en fonction du traitement appliqué avec B<sub>Ampcera</sub> (noir), le mélange à base de  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  (bleu) et le mélange à base de  $\text{P}_2\text{S}_5$  (rouge).

## 2.4. Enduction d'électrodes

Nous nous intéresserons dans cette partie à l'enduction d'électrode positive à base de NMC dans l'EtOH.

### 2.4.1. Protocole

La **Figure 120** présente les étapes de réalisation de l'électrode. L'étape 1 consiste à préparer deux solutions, l'une d'éthyle cellulose concentrée à hauteur de 5,5 % en masse dans l'EtOH et l'autre de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  concentrée à hauteur de 10 % dans l'EtOH. Ensuite, l'étape 2 consiste à mélanger 20 minutes ces deux solutions au barreau aimanté, puis d'ajouter la NMC et le C45 avec une agitation 30 minutes et 1 heures 30 dans un bain à ultra-sons. L'enduction est réalisée sur aluminium en boîte à gants sous argon, à l'aide d'un couteau dont l'épaisseur est fixée à 100  $\mu\text{m}$ . Le séchage est effectué sous vide pendant une nuit, et on constate l'apparition de fissures à la surface de l'électrode. Pour l'étude électrochimique, on découpe une électrode de 10 mm de diamètre dont l'épaisseur est mesurée à 85  $\mu\text{m}$  avec un loading de 2,53  $\text{mg.cm}^{-2}$ . Une batterie est assemblée par voie solide selon le protocole du chapitre II section 3.1.2a, avec comme électrode positive l'électrode enduite. Les bornes de cyclages sont fixées entre 2,7 V et 4,3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , à C/50 et à une température de 50 °C.

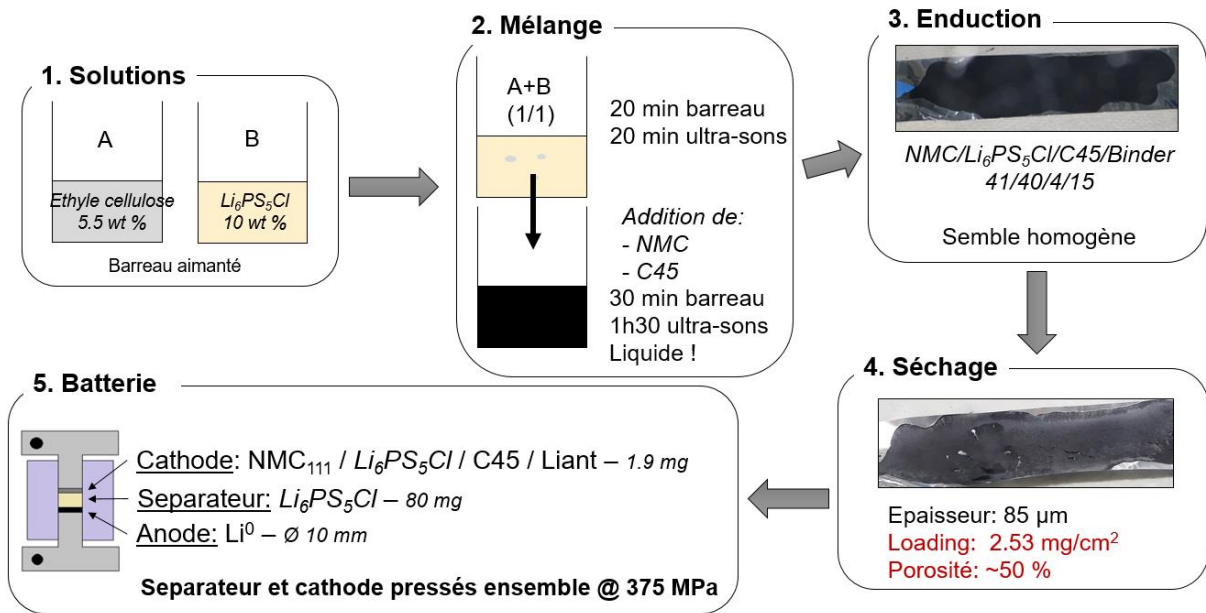


Figure 120 : Procédé d'enduction dans l'éthanol.

### 2.4.2. Résultats électrochimiques

La Figure 121 présente le cyclage galvanostatique de l'électrode enduite et assemblée en batterie par voie solide. On observe un premier plateau électrochimique à 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , et une capacité supérieure de 40  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{NMC}}$  à la capacité attendue pour la NMC. Ce phénomène pourrait être imputé à la dégradation de l'éthanol, toujours présent dans l'électrode comme constaté section 2.2.2e par la présence des protons. Concernant les cycles suivants, on constate une faible réversibilité de la capacité, soit moins de 50  $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{NMC}}$  en décharge.

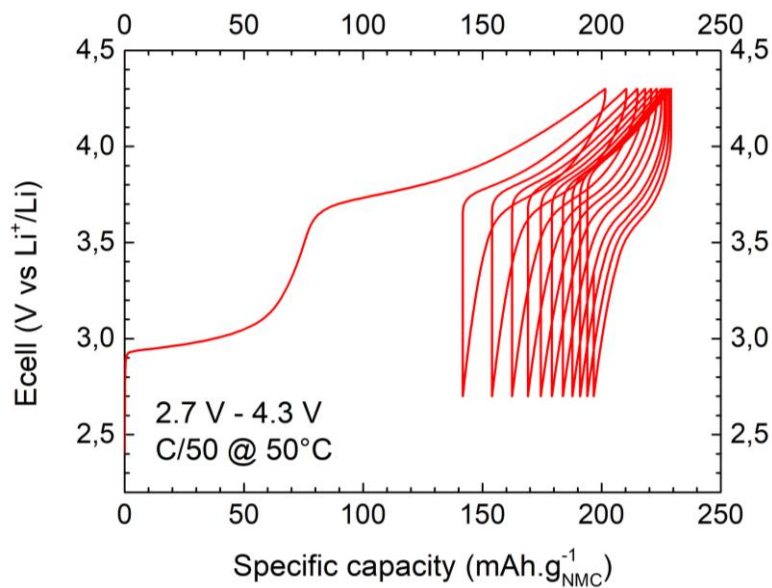


Figure 121 : Cyclage galvanostatique d'une demi-cellule assemblée par voie sèche avec une cathode obtenue par enduction dans l'éthanol.

### 2.4.3. Conclusion

Ces résultats sont encourageants pour le développement industriel des batteries tout-solide. De plus amples caractérisations sont nécessaires sur les électrodes enduites, comme du MEB pour s'assurer de la qualité de la microstructure. Un effort devra être mené sur les paramètres d'enduction, à savoir la formulation choisie, l'épaisseur du couteau, la vitesse d'enduction mais également des paramètres post-dépôt comme la température de séchage ou la pression pour le calandrage.

L'étape de dissolution de l'électrolyte implique un intérêt plus particulier, notamment sur l'optimisation de la phase résultante, autant sur ses propriétés de conduction ionique que sur sa répartition au sein de l'électrode. Pour cela, et également dans l'optique de mettre le moins possible de conducteur ionique dans la formulation, nous nous intéresserons dans la partie suivante à une optimisation de la microstructure d'une électrode positive, rendue possible par cette dissolution de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ .

## 2.5. Conclusions

Nous avons montré dans cette partie l'importance de la compréhension du mécanisme de dissolution – précipitation de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  pour la réalisation d'enduction d'électrodes positives à base d'éthanol et d'éthyle cellulose. A l'aide des connaissances acquises au chapitre IV sur nos différents échantillons, nous avons pu identifier un facteur de succès quant à la recristallisation de l'argyrodite, à savoir la présence de la phase amorphe  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ . Nous avons d'ailleurs vérifié ceci par l'ajout de composé sacrificiel à la phase commerciale pure, et avons pu constater une amélioration de la structure et de la conductivité de la phase résultante, ce qui a d'ailleurs fait l'objet d'un dépôt de brevet. Néanmoins, le mécanisme n'a pas encore été déterminé, oscillant entre l'idée du composé sacrificiel ou de la synthèse en solution, ceci pouvant être vérifié en s'intéressant à la stoechiométrie des phases  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  initiales et finales. De plus, la perte de conductivité ionique n'a également pas pu être expliquée. Enfin, nous sommes venus au bout de l'idée initiale qui était l'enduction d'électrode, avec un mélange réalisé dans l'EtOH à partir d'une solution de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ( $A_{\text{BM}}$ ) et d'une solution d'éthyle cellulose. Une optimisation importante reste à faire concernant la formulation et le dépôt de l'encre sur le collecteur de courant, mais nous sommes parvenus à incorporer une électrode dans un assemblage de batterie par voie sèche. Les résultats sont encourageants puisque nous avons obtenu une cinquantaine de  $\text{mAh.g}^{-1}_{\text{NMC}}$  réversibles, manifestant la présence d'un minimum de percolation ionique et ceci sans traitement thermique de l'électrode.

Après avoir détaillé le mécanisme de dissolution de l'électrolyte solide, nous allons développer dans la partie suivante, un des avantages d'avoir une solution affranchie de la taille des particules de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , à savoir l'enrobage de matériaux actifs (voir section 2.2.1).

### 3. Impact sur le réseau de percolation ionique

Cette section sera consacrée à l'amélioration du réseau de percolation ionique grâce au dépôt d'électrolyte solide dissous à la surface de particules de matière active. Dans un premier temps, nous présenterons le protocole d'enrobage suivi de sa caractérisation avec l'étude des performances électrochimiques des matériaux enrobés, dans les batteries assemblées par voie sèche, et permettant ainsi la comparaison avec les résultats issus du chapitre II. Dans un deuxième temps, nous présenterons les résultats préliminaires d'une démarche de combinaison de l'enrobage de particules et du procédé rouleau à rouleau, en choisissant pour cela un non-solvant du  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  pour conserver la structure cristalline conductrice ionique afin d'optimiser la microstructure de l'électrode avec un mélange en solution plus efficace comparé à la voie solide.

#### 3.1. Enrobage du matériau actif

Nous nous intéresserons dans cette section à l'étude de l'enrobage de  $\text{NMC}_{111}$  par l'électrolyte dissous. D'après les résultats précédents, nous utiliserons la poudre de  $\text{A}_{\text{BM}}$ , puisqu'elle autorise une recristallisation de la phase argyrodite après dissolution dans l'éthanol et évaporation de celui-ci. Le protocole d'enrobage sera présenté en premier lieu, suivi des caractérisations par DRX et MET afin de vérifier l'efficacité de la méthode.

##### 3.1.1. Protocole et caractérisation de l'enrobage

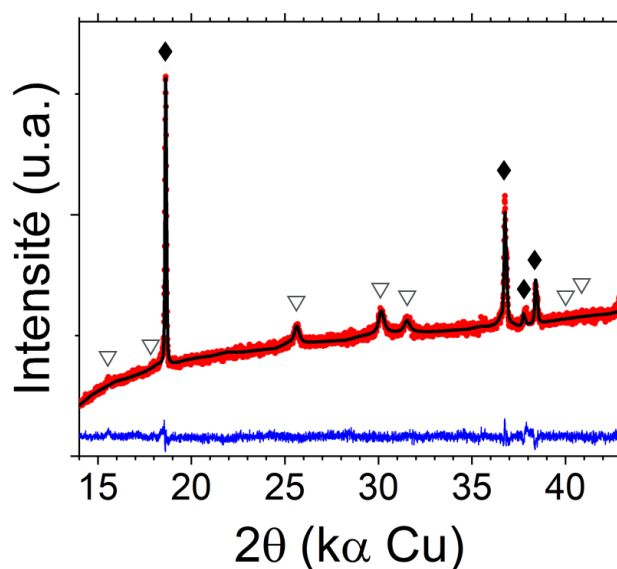
###### a. Protocole

L'enrobage est réalisé par la suspension de particules de  $\text{NMC}_{111}$  dans une solution de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (grade  $\text{A}_{\text{BM}}$ ) concentrée à hauteur de 10 % en masse dans l'éthanol. Le mélange est formulé en proportion  $\text{NMC}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (7/3) et évaporé sous vide au four à boules B-585 de Büchi à 40 °C pendant 10 heures.

## b. Caractérisations

### i. Etude par diffraction des rayons X

La **Figure 122** présente l'affinement par la méthode de Le Bail de la poudre de  $\text{NMC}_{111}$  supposément enrobée par  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . On observe effectivement les réflexions intenses du composé lamellaire, notamment la réflexion (003) à  $18,6^\circ$  et la réflexion (101) à  $36,7^\circ$ . De plus, les pics de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  sont également présents dont les trois réflexions majoritaires pour des valeurs en  $2\theta$  égales à  $25,6^\circ$ ,  $30,1^\circ$  et  $31,5^\circ$ . Les paramètres de maille extraits par l'affinement de Le Bail sont  $a = 2,864(2) \text{ \AA}$  et  $c = 14,289(2) \text{ \AA}$  pour NMC, et  $a = 9,829(2) \text{ \AA}$  pour  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Ce dernier est d'ailleurs très inférieur au paramètre de  $A_{\text{BM}}$  rapporté chapitre III section 3.1.2. On peut donc affirmer que le procédé de dissolution – précipitation fonctionne avec succès car la structure de l'électrolyte solide est bien retrouvée. Néanmoins, une analyse par microscopie est nécessaire pour s'assurer de la présence d'un enrobage, et non pas de ce qui pourrait être un simple mélange.

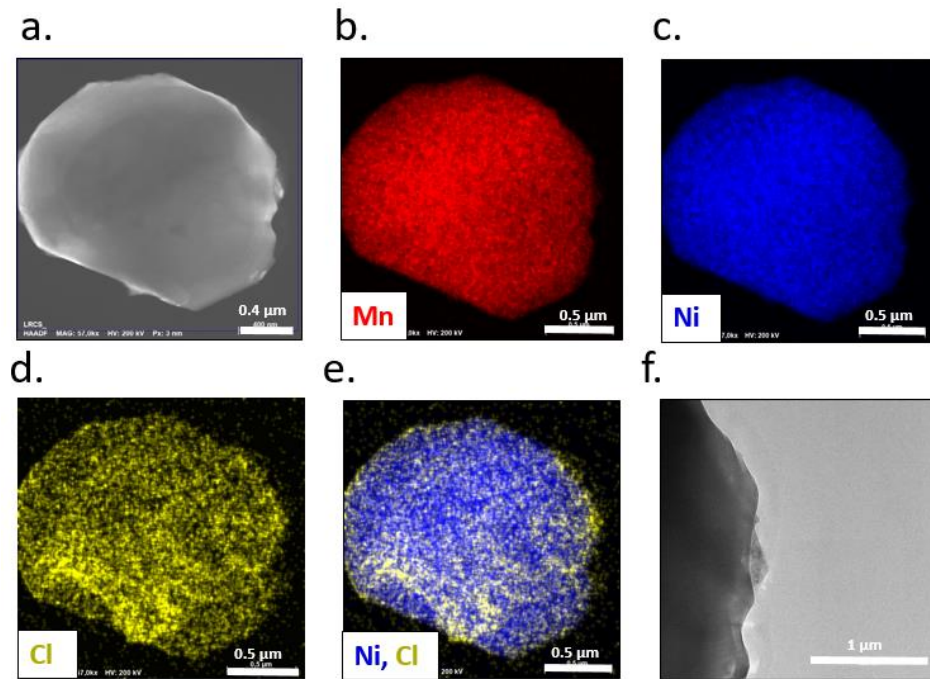


**Figure 122** : Affinement par la méthode Le Bail de la poudre supposée enrobée selon la méthode Le Bail. Les positions de Bragg sont représentées avec  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  ( $\nabla$ ) et NMC ( $\blacklozenge$ ).

### ii. Microscopie

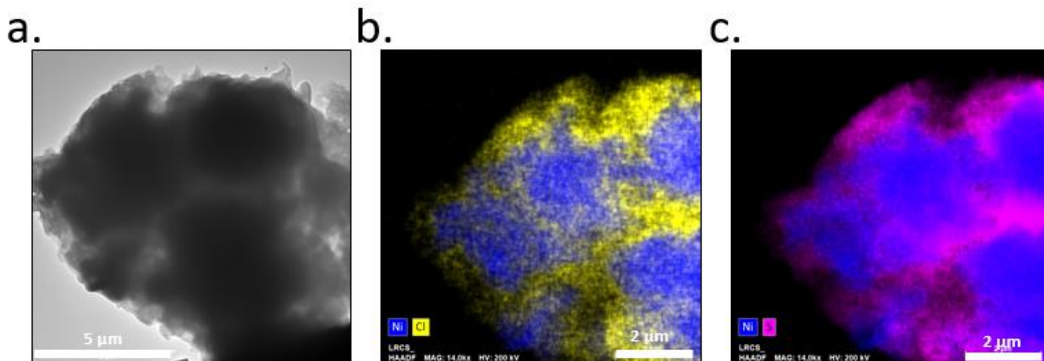
La **Figure 123** présente les clichés obtenus par MET sur le mélange  $\text{NMC}_{111} / \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . D'après ces images, la présence de l'enrobage est confirmée sur une particule isolée avec **Figure 123a** la morphologie de la particule et **Figure 123b, c, et d** les observations de NMC et de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  par les cartographies EDX des éléments Mn, Ni et Cl. La **Figure 123e** présente la superposition des éléments Ni et Cl avec un enrobage à l'aspect plutôt

homogène et la **Figure 123f** montre un grossissement de celui-ci, avec une épaisseur inférieure à 500 nm.



**Figure 123** : Images MET d'une particule de  $\text{NMC}_{111}$  enrobée par  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  avec a. morphologie de la particule par HAADF, b. cartographie EDX du Mn, c. cartographie EDX du Ni, d. cartographie EDX du Cl, e. cartographie EDX de Ni et Cl superposés et f. agrandissement sur l'épaisseur d'une zone enrobée.

Nous avons également recherché d'autres endroits pour confirmer un enrobage sur l'ensemble des particules. La **Figure 124** présente les images intéressantes d'un amas de particules de NMC enrobées par  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . En effet, la **Figure 124a** montre une agglomération de particules et les **Figure 124b** et **c** qualifient la nature des éléments en présence, avec des particules de NMC au centre et une couche de Cl et S en surface, soit le composé  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  en accord avec les résultats DRX.



**Figure 124** : Images MET d'un agglomérat de particules de NMC enrobées par  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  avec a. morphologie de l'agglomérat par HAADF, b. cartographie des éléments Ni et Cl et c. cartographie des éléments Ni et S.



### 3.1.2. Cyclage galvanostatique

Ci-après sera discutée l'incorporation de la poudre composite en électrode positive pour batterie tout-solide assemblée par voie sèche. Nous détaillerons d'abord le protocole de formulation de l'électrode puis nous discuterons ensuite les résultats électrochimiques que nous comparerons à une formulation équivalente sans enrobage.

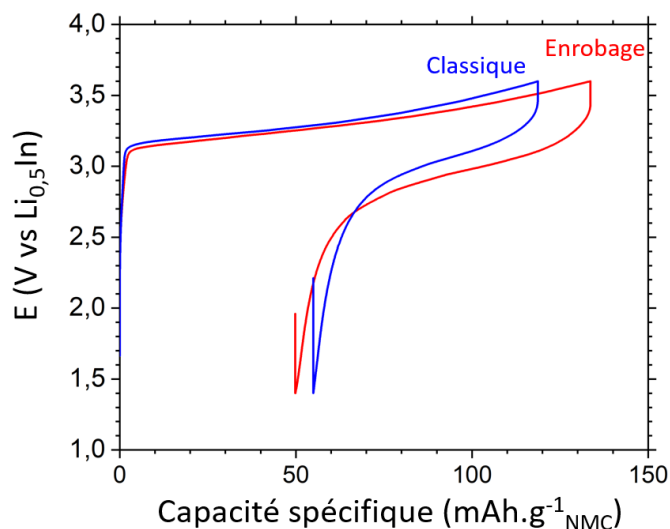
#### a. Préparation de l'électrode positive

La préparation de la composite positive est effectuée selon le protocole du chapitre II section 3.1.2a. A l'aide d'un mortier, les particules enrobées de  $\text{NMC}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (7/3) sont mélangées aux additifs carbonés VGCF et C45 selon le ratio  $\text{NMC}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{VGCF}/\text{C45}$  suivant : 66/29/2,5/2,5.

Afin de comparer cette formulation à base de matériaux composites enrobés, nous avons également préparé au mortier une électrode aux proportions identiques de 66/29/2,5/2,5 par voie sèche uniquement. En d'autres mots, la quantité de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  introduite dans la formulation est entièrement sous forme de poudre.

#### b. Résultats

La **Figure 125** présente les cyclages galvanostatiques des deux électrodes positives composites (8,4 mg de  $\text{NMC}_{111}$  par  $\text{cm}^2$ ), réalisés entre 1,4 - 3,6 V vs  $\text{Li}_{0,5}\text{In}$  à température ambiante avec les cellules maintenues sous une pression de 100 MPa durant cyclage. On constate que la batterie basée sur les matériaux enrobés autorise une capacité élevée, soit 132  $\text{mAh.g}^{-1}_{\text{NMC}}$  alors que la batterie comportant l'électrode classique formulée par voie sèche présente une valeur inférieure de 118  $\text{mAh.g}^{-1}_{\text{NMC}}$ . La réversibilité est également plus intéressante avec la technique d'enrobage puisque l'on obtient 62 % contre seulement 53 % pour le procédé classique.



**Figure 125** : Cyclage galvanostatique de l'enrobage NMC/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (7/3) en rouge comparé à un simple mélange par voie solide en bleu dans les mêmes proportions de NMC/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ /VGCF/C45 (66/29/2,5/2,5).

D'après ces résultats, la diminution de la conductivité ionique après dissolution – précipitation de l'éthanol n'empêche pas des propriétés de cyclage intéressantes. Grâce à cette méthode, il est donc possible d'augmenter la proportion de matériau actif au sein de l'électrolyte positive et ainsi améliorer la densité d'énergie.

### 3.1.3. Conclusions

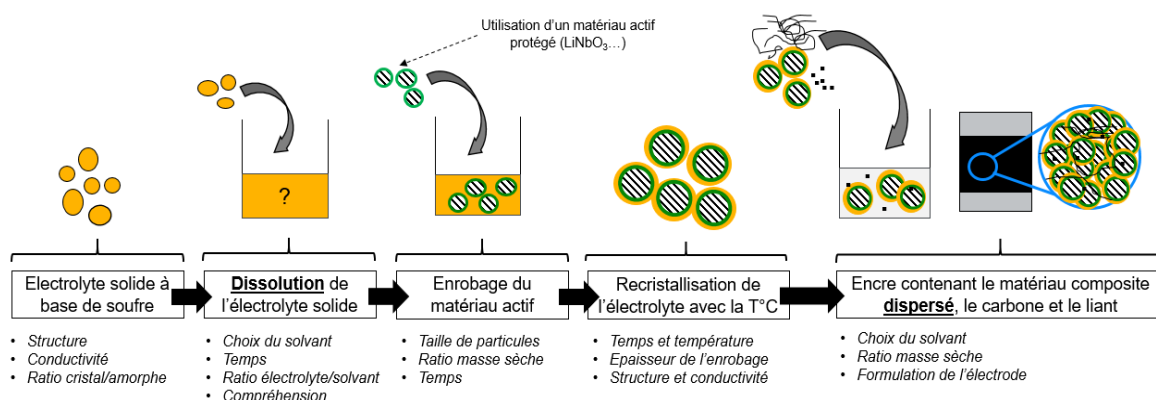
Cette section a permis de mettre en pratique le procédé de dissolution préalablement testé au début du chapitre. Nous avons développé et montré la maîtrise de l'enrobage, avec l'obtention de la phase  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  cristallisée de manière homogène autour des particules de NMC et l'effet positif sur les propriétés de cyclage a été démontré en comparaison d'un procédé par voie sèche classique. Néanmoins, de plus amples études sont nécessaires, avec évidemment la compréhension de la perte de conductivité ionique mais aussi l'étude de la microstructure d'une électrode composite basée sur de la NMC enrobée. Des études d'impédance seraient la suite logique à nos expériences, en faisant varier l'épaisseur du dépôt de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . On pourrait aussi envisager le mélange de ces particules enrobées avec une faible quantité de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  non dissout, pour pallier la diminution de la conductivité ionique de l'enrobage.

En somme, ces résultats sont prometteurs et laisse supposer une marge importante de progression quant à l'amélioration des contacts et plus généralement à l'amélioration de la microstructure des électrodes composites positives.

## 3.2. Combinaison enrobage/enduction

### 3.2.1. Intérêt

En dépit de la preuve de fonctionnalité de l'enrobage réalisé dans une batterie assemblée par voie sèche, la finalité industrielle du procédé est une utilisation des ces particules composites dans une encre, c'est-à-dire dans un mélange par voie liquide. En effet, si nous avons jusqu'à présent utilisé un solvant permettant la dissolution des particules d'électrolyte solide, il est tout à fait possible de combiner ceci avec un autre solvant n'autorisant que la suspension de l'électrolyte. Ainsi, les particules de NMC restent enrobées, mais sont mieux dispersées puisque mélangées en solution, et le procédé est adaptable sur les lignes de production de batteries Li-ion à électrolyte liquide. La **Figure 126** résume l'ensemble des étapes et des paramètres à contrôler pour réaliser la combinaison du procédé par dissolution suivi du procédé par dispersion.



**Figure 126** : Résumé d'une utilisation industrielle des matériaux composites. Etape d'enrobage de la matière active dans un premier solvant, suivie de la dispersion des particules enrobées dans un second solvant pour la formulation et l'enduction d'une encre sur un collecteur de courant.

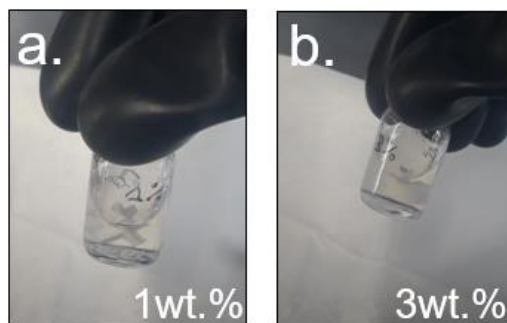
### 3.2.2. Enduction dans le THF

#### a. Interaction liant/THF/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

Dans un premier temps, nous étudierons l'interaction THF/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Nous présenterons en premier lieu la dissolution du liant dans le solvant et nous montrerons deuxièmement que le THF ne semble pas interagir sur la phase résultante de l'étape d'évaporation, par une étude de sa structure par DRX et une étude de sa conductivité ionique par SIE.

### i. Liant

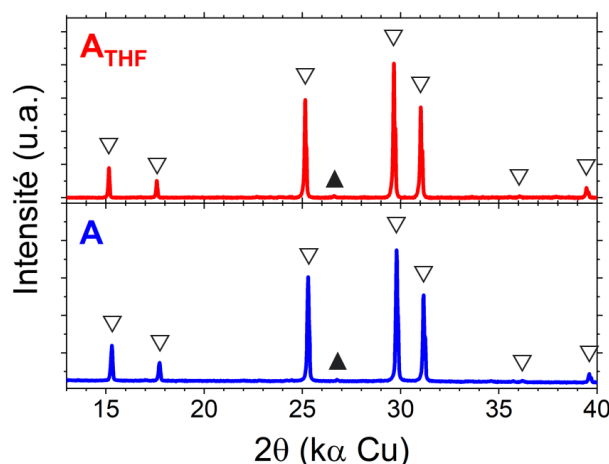
La **Figure 127** présente les photographies de la dissolution de l'éthyle cellulose dans le THF au barreau aimanté. Cette paire peut donc être utilisée, au contraire de la paire p-xylène/NBR largement rapportée dans la littérature. Nous utiliserons donc par la suite le solvant THF avec le liant éthyle cellulose.



**Figure 127** : Dissolution de l'éthyle cellulose dans le THF avec a. 1 % en masse de liant dans la solution et b. 3 % en masse de liant dans la solution.

### ii. Etude par diffraction des rayons X

La **Figure 128** présente les diffractogrammes X de la phase pure Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (grade A) avant et après mise en solution dans le THF (30 minutes en solution avec mélange au barreau aimanté et évaporation sous vide à 40 °C toute la nuit). D'après ces résultats, il apparaît que la structure n'est pas modifiée ce qui signifie qu'il n'y a pas d'interaction apparente entre le solvant et l'argyrodite.



**Figure 128** : Diffractogrammes X de A-Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl avec a. le matériau initial et b. le matériau obtenu après évaporation du THF. Les réflexions de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl sont représentées (▽) et celles de Li<sub>2</sub>S en (▲).

### iii. Etude de la conductivité ionique

La **Figure 129** présente les diagrammes d'Arrhenius sur la phase Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (grade A) avant et après mise en solution dans le THF (30 minutes en solution avec mélange au barreau aimanté et évaporation sous vide à 40 °C toute la nuit). A noter que le protocole

employé pour la mesure diffère légèrement de celui énoncé chapitre II section 2.2.2a car le matériau et les électrodes de Papyex® ont été pressés en deux étapes, ce qui diminue la qualité des interfaces électrodes/électrolyte, entraînant des valeurs d'impédance supérieures de par une imprécision sur le demi-cercle attribué à la conductivité ionique.

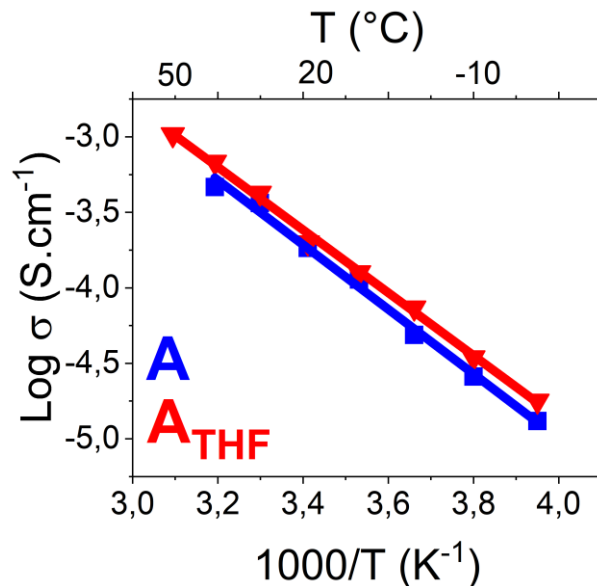
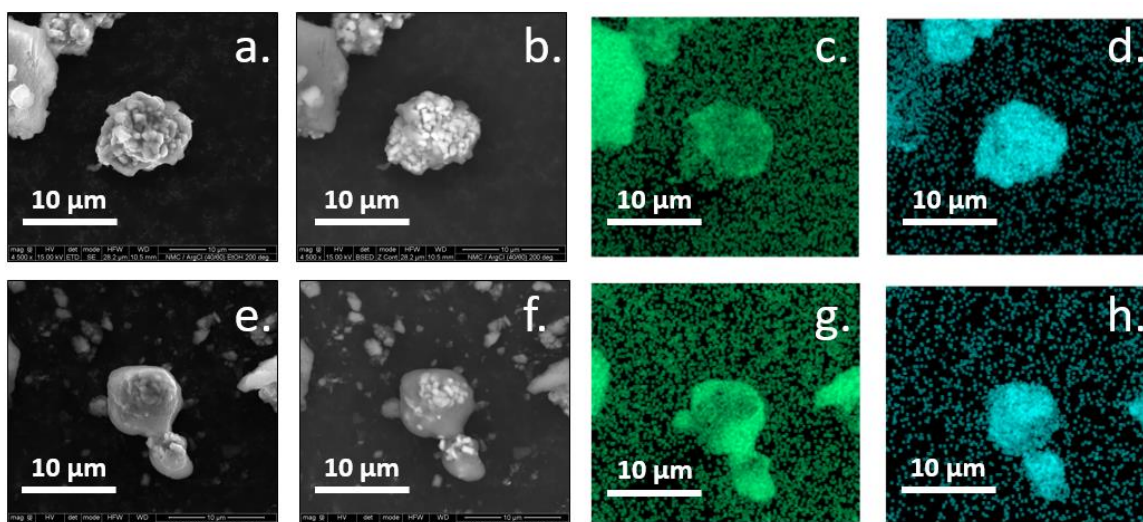


Figure 129 : Diagrammes d'Arrhenius entre 50 °C et -20 °C tracés à partir de la régression linéaire des points expérimentaux.

#### iv. Intégrité de l'enrobage de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ sur la NMC

Afin de vérifier le maintien de l'enrobage de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  à la surface des particules de NMC dans l'optique de développer le procédé d'enduction complet, nous avons mis en solution les particules composites NMC/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (protocole section 3.1.1a) dans du THF. La Figure 130 montre que l'enrobage de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  est conservé après dispersion des particules composites et évaporation du THF, confirmant donc que ce dernier ne dissout pas la phase comme avancé dans la partie Erreur ! Source du renvoi introuvable. Erreur ! Source du renvoi introuvable.. La prochaine étape sera donc de réaliser la formulation d'une électrode à base de ces particules composites et de carbone le tout dans le THF.



**Figure 130** : Particules de NMC enrobées par Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl avant suspension dans le THF avec a. observation par électrons secondaires, b. observation par électrons rétrodiffusés, c. cartographie EDX du phosphore (vert), d. cartographie EDX du manganèse (bleu) et après suspension dans le THF et évaporation avec e. observation par électrons secondaires, f. observation par électrons rétrodiffusés, g. cartographie EDX du phosphore (vert), h. cartographie EDX du manganèse (bleu).

## b. Enduction de l'électrode

### i. Protocole

La **Figure 131** présente les étapes de réalisation de l'électrode, de l'enrobage jusqu'à la batterie. L'étape 1 consiste à déposer de l'argyrodite sur les particules de NMC via une solution concentrée à 8 % en masse dans l'éthanol. Ensuite, l'étape 2 est relative au mélange des particules composites avec du C45 dans le THF pendant 30 minutes. L'enduction est réalisée sur aluminium en boîte à gants sous argon, à l'aide d'un couteau dont l'épaisseur est fixée à 100 μm. Cependant, le séchage est quasi instantané, et l'on observe rapidement des fissures à la surface de l'électrode ainsi que des pertes d'adhésion sur le collecteur de courant. Pour réaliser l'étude électrochimique, on récupère environ 45 mg de morceaux d'électrode sans collecteur de courant. Une batterie est assemblée par pressage à chaud selon le protocole du chapitre II section 4.1.1c, En appliquant une pression sur l'électrode positive et le séparateur de 375 MPa pendant 5 minutes à 80 °C. Les bornes de cyclages sont fixées entre 2,7 V et 4,3 V vs Li<sup>+</sup>/Li, à C/50 et à une température de 50 °C.

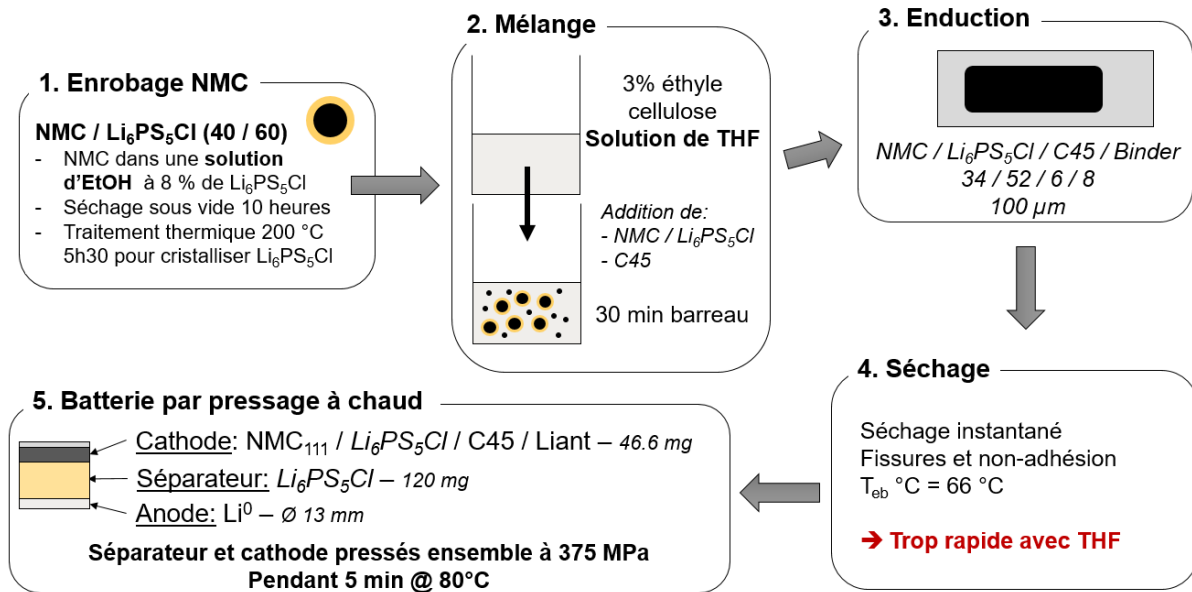
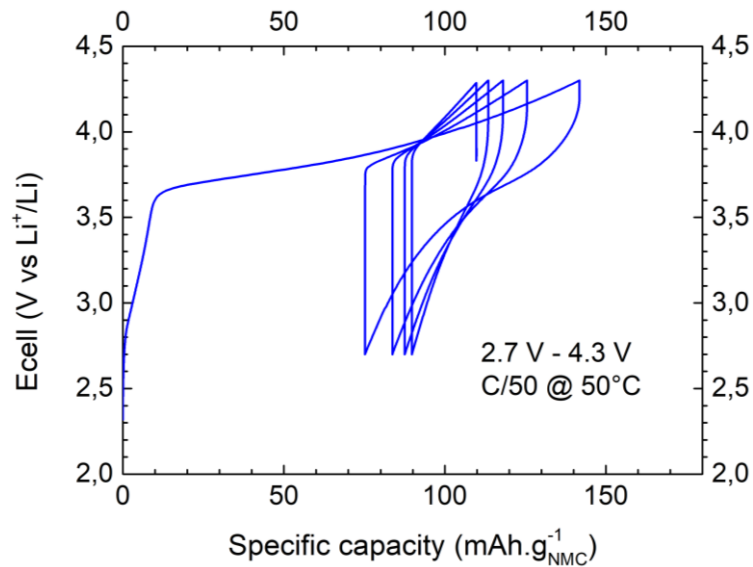


Figure 131 : Combinaison de l'enrobage de particules de NMC par  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  et de l'enduction d'une encre à base de THF.

## ii. Résultats

### ▪ Cyclage galvanostatique

La Figure 132 présente le cyclage galvanostatique de la batterie à base de l'encre formulée dans le THF. Contrairement à la partie 2.4.2, on ne constate ici pas de plateau à 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , confirmant donc l'impact du traitement thermique lors de l'enrobage de particules de NMC. Toutefois, la première charge montre une pente avant 3,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , de toute évidence attribuable à une dégradation. Les cycles suivants montrent une polarisation élevée avec quelques 50  $\text{mAh.g}^{-1}_{\text{NMC}}$  échangés. Ce procédé de combinaison entre enrobage et enduction est donc tout à fait envisageable mais une grande optimisation est nécessaire notamment sur la formulation de l'encre utilisée.



**Figure 132** : Cyclage galvanostatique d'une demi-cellule assemblée par par pressage à chaud avec une cathode obtenue par enduction de particules composites NMC/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl dans le THF.

### c. Conclusion

L'association de particules de matériau actif enrobées par l'électrolyte solide avec un mélange par voie liquide dans un non solvant de l'argyrodite semble être le procédé le plus viable pour l'industrie, avec normalement une optimisation de la microstructure grâce à un pourcentage de Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl plus faible mais une meilleure répartition de l'électrolyte. Les résultats présentés sont encourageants même si de nombreux efforts sont nécessaires pour arriver à terme de ce procédé. Part ailleurs, nous n'avons pas ici confirmé un réel avantage de l'enrobage en enduction, car le protocole de dépôt n'était pas bien maîtrisé. Une étude de la capacité réversible en fonction du régime serait tout à fait pertinente, en comparant des formulations sans enrobage et avec différentes épaisseurs. On pourra également envisager de déposer une fine couche d'argyrodite sur la NMC, avec la conductivité ionique de ce dépôt évidemment réduite par le passage dans l'éthanol, puis d'ajouter une faible quantité de particules d'électrolyte en suspension dans le THF pour améliorer la conductivité de l'électrode.







## Conclusions générales

Les travaux de ce mémoire s'inscrivent dans la dynamique de développement de la technologie Tout-Solide, portée récemment par l'ensemble du vivier industriel et particulièrement des constructeurs automobiles. Dans ce contexte, le but était de choisir un électrolyte solide industrialisable, avec une conductivité ionique intéressante, et de vérifier son fonctionnement dans un système électrochimique.

Dans un premier temps, nous avons sélectionné un électrolyte à base de soufre, le  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , et maîtrisé sa mécanosynthèse à l'échelle de 100 grammes grâce à l'effort de la zone prototypage au sein du laboratoire. A l'aide d'un recuit, nous avons obtenu une phase pure, présentant une conductivité ionique de  $0,9 \text{ mS.cm}^{-1}$ , à température ambiante en densification par simple pressage à froid, et une stabilité électrochimique cohérente avec celle avancée dans la littérature ( $1 \text{ V} - 2,7 \text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). La décomposition hors de cette fenêtre de potentiel ne semble pas être visible dans sa structure, ce qui signifie que l'emploi de la diffraction des rayons X n'était pas la technique la plus adaptée pour étudier les produits de dégradation. Puis, nous avons étudié le comportement de demi-cellules à base de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  avec les matériaux actifs LNMO et NMC en utilisant le procédé d'assemblage par voie solide. En effet, nous souhaitions initialement supprimer l'utilisation du cobalt c'est pourquoi nous nous sommes dirigés vers la synthèse du LNMO réalisée par la zone prototypage. Le plateau de (dé)lithiation de ce matériau avoisinant  $4,7 \text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , nous nous sommes également intéressés à son enrobage par atomisation d'une couche d'oxyde de niobium  $\text{LiNbO}_3$ . Une incertitude réside dans la composition de cette enrobage, et nous n'avons pas pu conclure de son efficacité. Nous sommes donc retournés à un système plus aisé à base de  $\text{NMC}_{111}$ , et nous avons essayé plusieurs formulations, très peu chargées en matériau actif pour assurer la réversibilité de la capacité. L'électrode négative à base de graphite a également été investiguée, dans laquelle la réduction de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  a été observée aux alentours de  $0,9 \text{ V}$  vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Par ailleurs, nous avons montré que l'emploi de pression élevée lors de la fabrication de demi-cellule impactait positivement la capacité réversible. Enfin, nous avons montré la possibilité de réaliser des cellules complètes NMC/graphite ainsi qu'une cellule bipolaire NMC/LTO à base de deux cellules unitaires, soit un voltage d'environ  $4,3 \text{ V}$ . Ces résultats démontrent l'intérêt de la technologie tout-solide, c'est-à-dire de contrôler le voltage d'une cellule et également de disposer d'une énergie importante avec l'utilisation

de courants plus faibles comparé à un montage de cellules en parallèle, entraînant un gain de masse sur le système.

Avant d'entamer nos recherches sur le développement de la voie en solution, nous avons choisi de caractériser plus finement  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , en nous intéressant notamment à l'effet du traitement thermique mais également à des grades d'électrolytes commerciaux. Par une panoplie de techniques de caractérisations, nous avons mis en évidence la présence d'une phase amorphe résiduelle, identifiée comme  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  et cristallisant lors du recuit avant 400 °C. Une nouvelle synthèse a par ailleurs été mise au point à partir de ce composé non pur  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$ , permettant de s'affranchir des précurseurs  $\text{LiCl}$  et  $\text{Li}_2\text{S}$  après la mécanosynthèse tout en conservant des nanocristallites de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , ceci dans l'optique d'obtenir une meilleure homogénéité lors du mélange en électrode composite. De plus, une transition de phase de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  a été observée par DSC à 520 °C, et est en cours d'investigation par une étude de diffraction en température. Enfin, nous avons montré que la fenêtre électrochimique de chacun des grades testés n'était pas modifiée. En revanche, nous avons effectivement observé une dégradation supérieure pour les poudres présentant des impuretés, ce qui invite à réellement s'intéresser aux conditions de la synthèse de l'électrolyte.

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'assemblage de batterie par enduction d'électrodes sur un collecteur de courant. En premier lieu, nous avons réalisé des électrodes basées sur la dispersion de  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  mais nous avons constaté une inefficacité du mélange, obligeant un faible pourcentage de masse sèche. Pour pallier ce problème, nous nous sommes repliés sur la dissolution de l'électrolyte dans l'éthanol, dans le but d'enrober la matière active pour favoriser un contact intime entre les deux. L'importance de la pureté du matériau initial sur la cristallisation de la phase argyrodite après évaporation du solvant a été mise en évidence. Une proposition de brevet sur l'utilisation de composés sacrificiels, ici  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  ou  $\text{P}_2\text{S}_5$ , permettant la cristallisation du composé  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  a été déposée. Enfin, nous avons étudié l'emploi de ces particules enrobées dans une formulation d'électrode positive au sein de batteries assemblées par voie sèche et comparées à une formulation obtenue par un simple mélange au mortier. Les résultats ont montré une amélioration de la capacité réversible, et cette démarche d'amélioration du réseau de percolation ionique est un point majeur à travailler dans le défi de l'augmentation de la densité d'énergie des batteries.

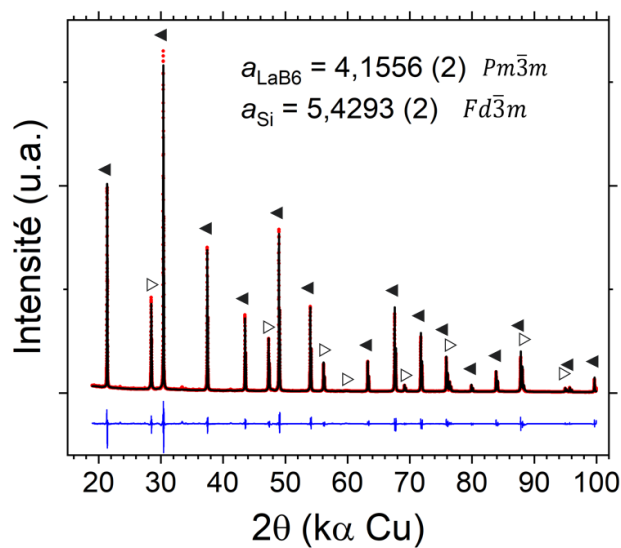
Le travail de cette thèse est né d'une collaboration entre le LRCS, l'entreprise Renault et l'ANRT, qui ont chacun pris en charge une partie du financement du projet. Durant ces trois années, les travaux réalisés se sont concentrés sur le  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  et la mise en lumière des difficultés intrinsèques à la fabrication d'une batterie tout-solide, d'abord par un procédé en voie solide puis par un procédé en voie liquide. La suite sera donc principalement axée sur la compréhension de la mise en solution de l'électrolyte solide, avec l'identification du mécanisme de réaction avec le solvant. On peut également imaginer tester d'autres électrolytes prometteurs dans le binaire  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  avec des substitutions. Une fois cette partie résolue, l'achèvement de ces travaux se fera par la démonstration d'un prototype de batterie tout-solide fabriqué par enduction, et donc éventuellement industrialisable rapidement puisque adapté aux infrastructures de production des batteries Li-ion.



# Annexes

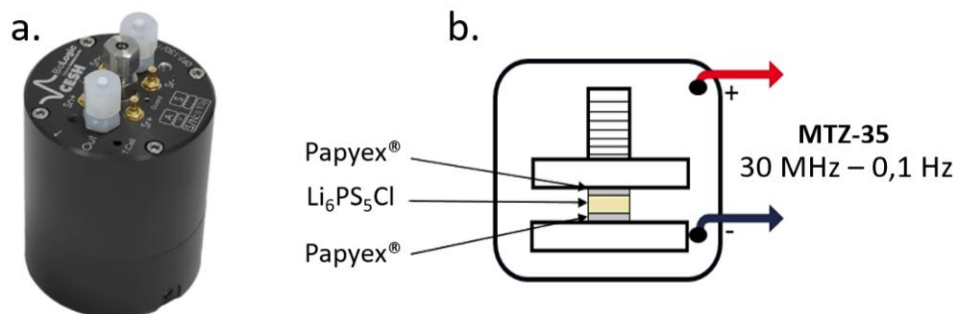
## Annexe 1

Affinement selon la méthode Le Bail du diffractogramme X de la poudre étalon  $\text{LaB}_6\text{-Si}$  de NIST. Les positions de Bragg sont représentées, avec  $\text{LaB}_6$  ( $\blacktriangleleft$ ) et  $\text{Si}$  ( $\blacktriangleright$ ). Les paramètres obtenus par l'affinement (U, V et W) seront utilisés par la suite dans un fichier IRF (fichier de résolution de l'instrument) pour calculer les tailles de cristallites.



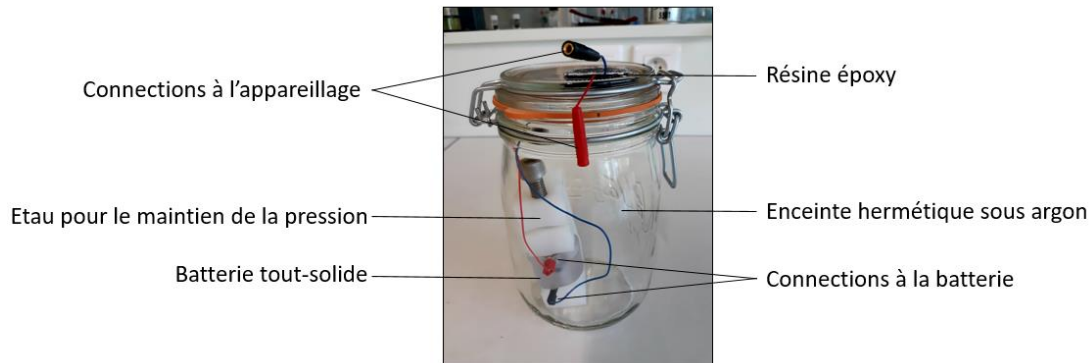
## Annexe 2

Dispositif utilisé pour la spectroscopie d'impédance électrochimique avec a. la photographie de la cellule CESH de Biologic et b. un schéma illustrant le montage comportant le matériau pressé entre deux électrodes de Papyex® et maintenu sous pression puis connecté au MTZ-35 de Biologic.



### Annexe 3

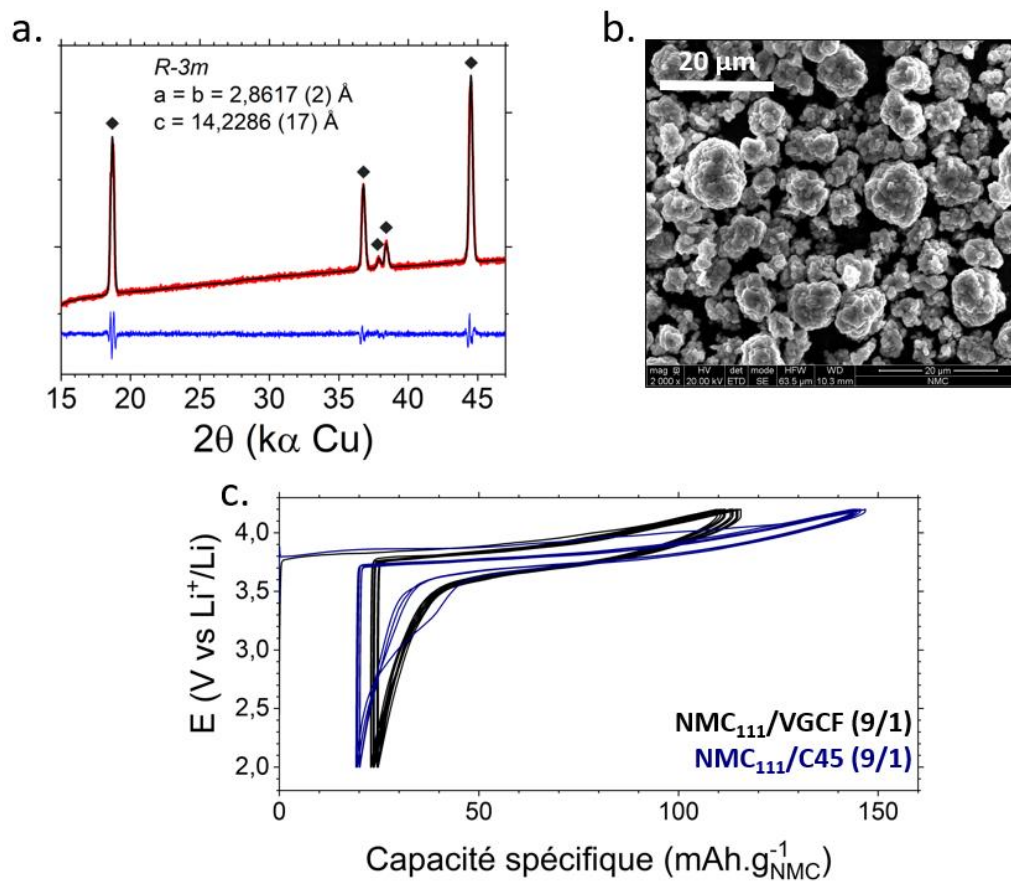
Photographie du dispositif de cyclage sous argon. Un pot en verre est percé pour faire passer les connectiques, et l'étanchéité est conservée par l'application d'une résine époxy sur le couvercle.



### Annexe 4

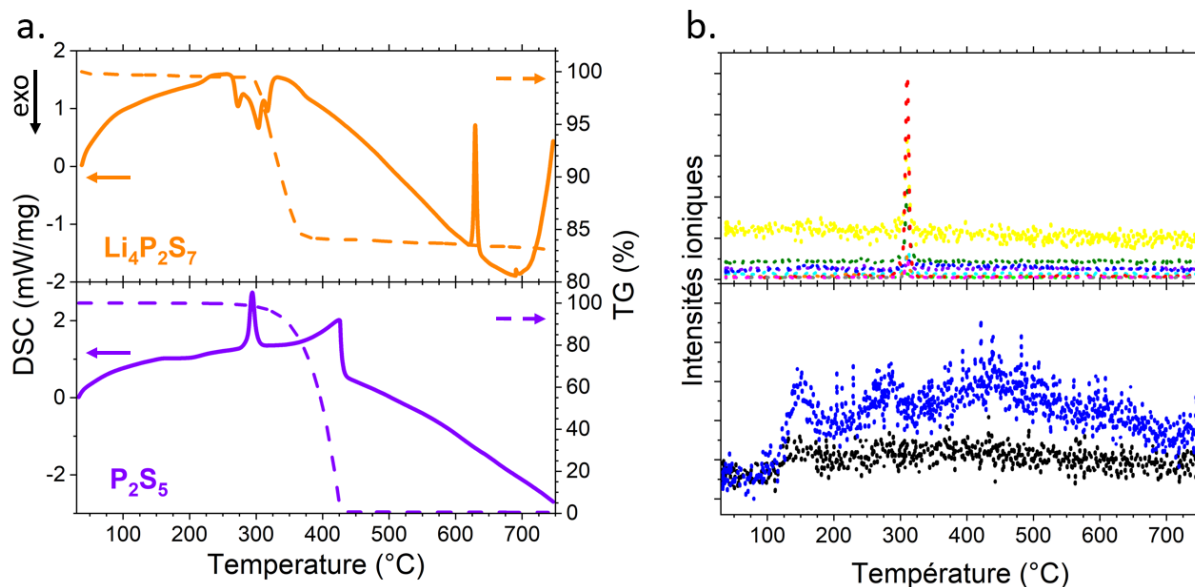
Caractérisations du  $\text{NMC}_{111}$  utilisé avec a. l'affinement du diffractogramme X par la méthode Le Bail dans le groupe d'espace  $R\bar{3}m$ , b. une image MEB montrant la morphologie des particules secondaires et c. le cyclage galvanostatique en électrolyte liquide LP30 avec une électrode de  $\text{Li}^0$  à C/10 entre 2 V - 4,2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à température ambiante. Le montage est effectué en Swagelok avec une composite positive de NMC/VGCF ou de NMC/C45 (9/1). Les 72 % de capacité obtenus à la première charge (comparés aux  $160 \text{ mAh.g}^{-1}$  annoncés par le fournisseur) sont expliqués par le montage en Swagelok ainsi que par les fibres de VGCF, possiblement non adaptées pour cette utilisation.





### Annexe 5

Effet de la température entre 30 °C et 750 °C sur  $\text{P}_2\text{S}_5$  (violet) et  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_7$  (orange) avec a. Thermogramme à 10 °C.min<sup>-1</sup> comportant la DSC (trait plein) et l'ATG (pointillé) et b. Spectrométrie de masse correspondante avec  $m/z = 12$  (cyan), 32 (jaune), 34 (violet), 44 (vert), 48 (noir), 60 (orange), 64 (bleu), 75 (vert clair), 76 (rouge), 77 (gris) et 78 (rose).



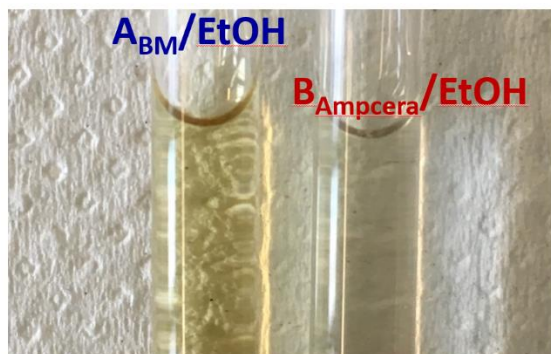
### Annexe 6

Récapitulatif des fragments obtenus par la spectrométrie de masse couplée à l'ATG réalisée jusqu'à 750  $^{\circ}\text{C}$  à une vitesse de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

m/z	Couleur	Fragment
12	Cyan	-
28	Marron	-
32	Jaune	S
33	Doré	HS
34	Violet	$\text{H}_2\text{S}$
44	Vert	$\text{CO}_2$
48	Noir	SO
60	Orange	CSO
64	Bleu	$\text{SO}_2$ ou $\text{S}_2$
75	Vert	-
76	Rouge	$\text{CS}_2$
77	Gris	$\text{CS}_2$
78	Rose	$\text{CS}_2$

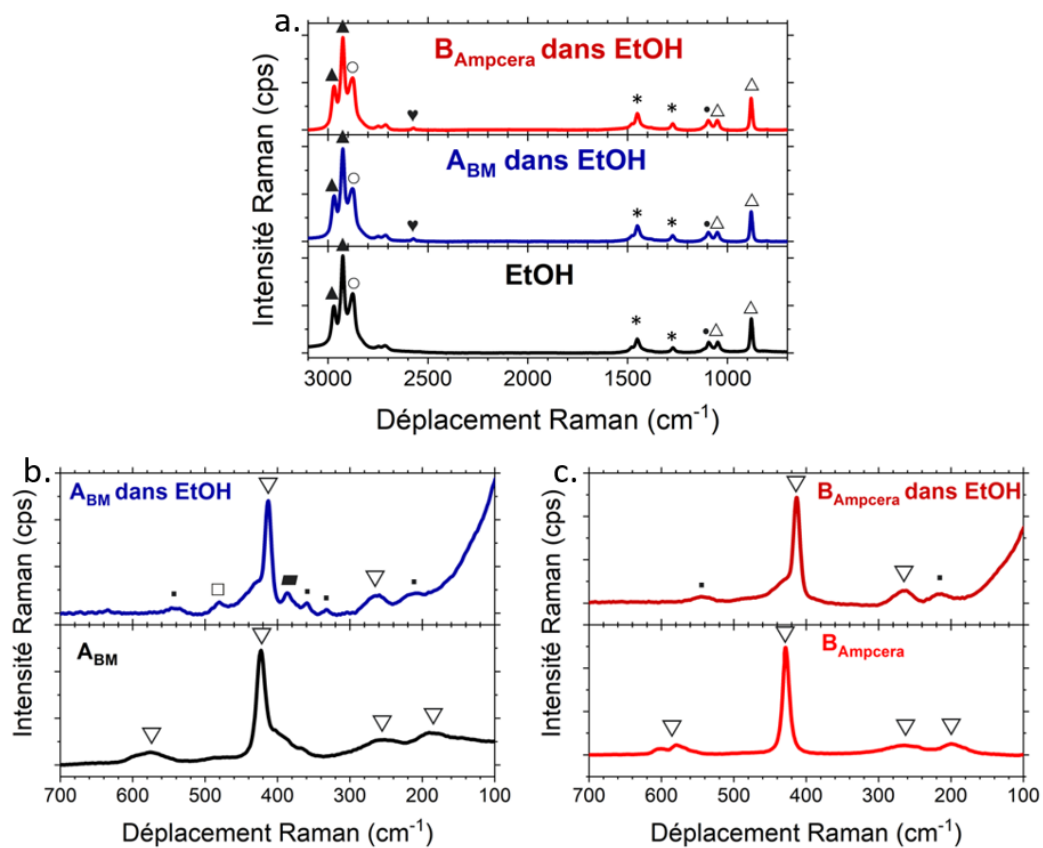
### Annexe 7

Photographie des échantillons  $\text{ABM}$  (bleu foncé) et  $\text{B}_{\text{Amperca}}$  (rouge foncé) en solution concentrée à hauteur de 10 % en masse dans l'éthanol.



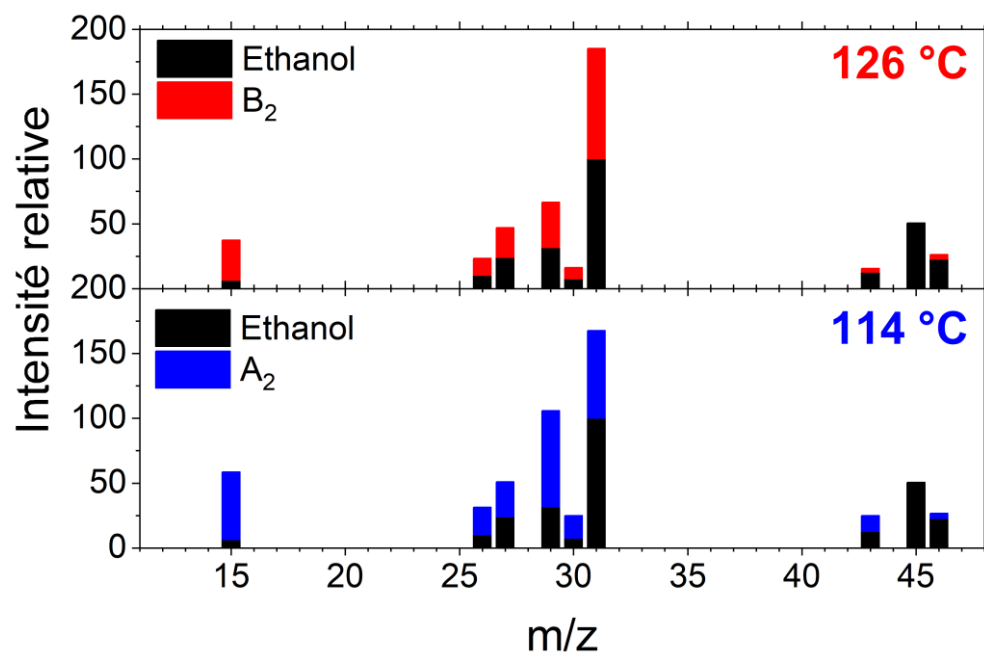
### Annexe 8

Spectres Raman sur les solutions de  $A_{BM}$  et de  $B_{Ampcera}$  dans l'éthanol avec a. la zone d'intérêt de l'éthanol entre  $3100\text{ cm}^{-1}$  et  $700\text{ cm}^{-1}$  avec EtOH (noir),  $A_{BM}$  dans EtOH (bleu foncé) et  $B_{Ampcera}$  dans EtOH (rouge foncé), b. la zone d'intérêt des thiophosphates entre  $700\text{ cm}^{-1}$  et  $100\text{ cm}^{-1}$  avec  $A_{BM}$  (noir) et  $A_{BM}$  dans EtOH (bleu foncé) et c. la zone d'intérêt des thiophosphates entre  $700\text{ cm}^{-1}$  et  $100\text{ cm}^{-1}$  avec  $B_{Ampcera}$  (rouge) et  $B_{Ampcera}$  dans EtOH (rouge foncé). Les unités en présence sont signalées, avec les vibrations de  $\text{CH}_3$  ( $\blacktriangle$ ), de  $\text{CH}_2$  ( $\circ$ ), de R-SH ( $\heartsuit$ ), de  $\omega$  ( $*$ ), de CO ( $\bullet$ ) et de CCO ( $\Delta$ ) pour l'éthanol. Les unités thiophosphates sont signalées, avec  $\text{PS}_4^{3-}$  ( $\nabla$ ),  $\text{S}_8$  ( $\square$ ),  $\text{P}_2\text{S}_6^{4-}$  ( $\blacksquare$ ) et des vibrations non-assignées ( $\blacklozenge$ ).



### Annexe 9

Spectrométrie de masse avec la comparaison des fragments de l'éthanol issu de la base de données NIST (noir) aux fragments obtenus pour  $A_2$  (bleu) et  $B_2$  (rouge) lors de l'étude en température.







---

# Bibliographie

- [1] J. W. Zillman, “Historique des activités climatologiques,” *Organisation Météorologique Mondiale*, 2009. [Online]. Available: <https://public.wmo.int/fr/bulletin/historique-des-activites-climatologiques>.
- [2] GIEC, “Limiter le réchauffement à 1,5°C : c’est indispensable et désirable.,” *Commun. Press.*, pp. 1–8, 2018.
- [3] AFP, “Climat. À peine terminée, la COP25 déçoit,” *Ouest-France*, 2019. [Online]. Available: <https://www.ouest-france.fr/environnement/climat/climat-peine-terminee-la-cop25-decoit-6655112>.
- [4] REN21, *Renewables 2018 Global status report*. 2018.
- [5] J. Lorck, “Les projections d’émissions de CO<sub>2</sub> après la COP21,” *Global-Climat*, 2015.
- [6] “Réseau intelligent (Smart Grid),” *Connaiss. Des Energies*, 2015.
- [7] L. Peillon, “Le trafic routier est-il vraiment le premier émetteur de CO<sub>2</sub> en France?,” *Libération*, 2018. [Online]. Available: [https://www.liberation.fr/checknews/2018/11/29/le-traffic-routier-est-il-vraiment-le-premier-emetteur-de-co2-en-france\\_1694347](https://www.liberation.fr/checknews/2018/11/29/le-traffic-routier-est-il-vraiment-le-premier-emetteur-de-co2-en-france_1694347).
- [8] “Norme CO<sub>2</sub> 2030 : des constructeurs menacés ?,” *AutoPlus*, 2019. [Online]. Available: <https://www.autoplus.fr/actualite/CO2-Europe-electrique-hybride-voiture-verte-1538201.html>.
- [9] M. Corren, “2019 was the year electric cars grew up,” *Quartz*, 2019. [Online]. Available: <https://qz.com/1762465/2019-was-the-year-electric-cars-grew-up/>.
- [10] “Global EV Outlook 2019,” *IEA*, 2019. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-ev-outlook-2019>.
- [11] “Best-selling plug-in electric vehicle models worldwide in 2019,” *Statista*, 2020. [Online]. Available: <https://www.statista.com/statistics/960121/sales-of-all-electric-vehicles-worldwide-by-model/>.
- [12] C. Mattei, “Voiture Electrique : prix modèles 2019, comparatif, autonomie,” *Fournisseurs électricité*, 2018.
- [13] “Tesla Model 3,” *Automobile-Propre*, 2016. [Online]. Available: <https://www.automobile-propre.com/voitures/tesla-model-3/>.
- [14] P. Schwoerer, “Histoire du véhicule électrique : Les pépites de Renault,” *Automobile Propre*, 2018. [Online]. Available: <https://www.automobile-propre.com/histoire-du-vehicule-electrique-les-pepites-de-renault/>.
- [15] “France : cap des 200.000 autos électriques dépassé,” *AutoPlus*, 2019. [Online]. Available: <https://www.autoplus.fr/renault/zoe/actualite/Renault-Zoe-Ventes-Electrique-Voiture-verte-1543048.html>.
- [16] P. Lacroix, “Renault Zoé 3: 395 km en toute sérénité,” *actu.fr*, 2019. [Online].



- Available: [https://actu.fr/lifestyle/renault-zoe-3-395-km-toute-serenite\\_27459669.html](https://actu.fr/lifestyle/renault-zoe-3-395-km-toute-serenite_27459669.html).
- [17] J. Bertaux, “Renault Zoé 1 vs Renault Zoé 2 : qu’est-ce qui change ?,” *L’argus*, 2019. [Online]. Available: <https://www.largus.fr/actualite-automobile/renault-zoe-1-vs-renault-zoe-2-quest-ce-qui-change-9880390.html>.
- [18] A. Varzi, R. Raccichini, S. Passerini, and B. Scrosati, “Challenges and prospects of the role of solid electrolytes in the revitalization of lithium metal batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 44, pp. 17251–17259, 2016.
- [19] Y. Guerrini, “Sony : le retour des batteries en feu,” *Tomshardware*, 2008. [Online]. Available: <https://www.tomshardware.fr/sony-le-retour-des-batteries-en-feu/>. [Accessed: 20-Jun-2005].
- [20] G. Weiss, “Galaxy Note 7 : Samsung explique enfin comment les batteries de ses smartphones ont pris feu,” *JdG*, 2017. [Online]. Available: <https://www.journaldugeek.com/2017/01/23/galaxy-note-7-samsung-explique-enfin-comment-les-batteries-de-ses-smartphones-ont-pris-feu/>.
- [21] A. Mukhopadhyay and M. K. Jangid, “Li metal battery, heal thyself,” *Science (80-. )*, vol. 359, no. 6383, p. 1463, 2018.
- [22] S. Chen, K. Wen, J. Fan, Y. Bando, and D. Golberg, “Progress and future prospects of high-voltage and high-safety electrolytes in advanced lithium batteries: From liquid to solid electrolytes,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 25, pp. 11631–11663, 2018.
- [23] Q. Zhang, D. Cao, Y. Ma, A. Natan, P. Aurora, and H. Zhu, “Sulfide-Based Solid-State Electrolytes : Synthesis , Stability , and Potential for All-Solid-State Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 1901131, pp. 1–42, 2019.
- [24] J.-P. Genet, “La fin d’Autolib sera un coup dur pour les batteries de Bolloré,” *Pro L’Argus*, 2018. [Online]. Available: <https://pro.largus.fr/actualites/la-fin-dautolib-sera-un-coup-dur-pour-les-batteries-de-bolloré-9236392.html>.
- [25] H. Zhang *et al.*, “Suppressed Mobility of Negative Charges in Polymer Electrolytes with an Ether-Functionalized Anion,” *Angew. Chemie*, vol. 131, no. 35, pp. 12198–12203, 2019.
- [26] M. Morita, T. Shibata, N. Yoshimoto, and M. Ishikawa, “Anodic behavior of aluminum current collector in LiTFSI solutions with different solvent compositions,” *J. Power Sources*, vol. 119–121, pp. 784–788, 2003.
- [27] S. Wang *et al.*, “High-Conductivity Argyrodite Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl Solid Electrolytes Prepared via Optimized Sintering Processes for All-Solid-State Lithium–Sulfur Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, pp. 42279–42285, 2018.
- [28] Y. J. Nam, D. Y. Oh, S. H. Jung, and Y. S. Jung, “Toward practical all-solid-state lithium-ion batteries with high energy density and safety: Comparative study for electrodes fabricated by dry- and slurry-mixing processes,” *J. Power Sources*, vol. 375, no. September 2017, pp. 93–101, 2018.

- [29] D. W. Murphy and J. N. Carides, "Low Voltage Behavior of Lithium/Metal Dichalcogenide Topochemical Cells," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 3, p. 349, 1979.
- [30] 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.
- [31] C. Pillot, "The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2018-2030," in *Avicenne Energy*, 2018, p. 17.
- [32] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, " $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) - A new Cathode Material for Batteries of High-Energy Density," *Solid State Ionics*, vol. 3–4, no. AUG, pp. 171–174, 1981.
- [33] E. Rossen, J. . Reimers, and J. . Dahn, "Synthesis and electrochemistry of spinel  $\text{LiCoO}_2$ ," *Solid State Ionics*, vol. 62, pp. 53–60, 1993.
- [34] E. Antolini, " $\text{LiCoO}_2$ : Formation, structure, lithium and oxygen nonstoichiometry, electrochemical behaviour and transport properties," *Solid State Ionics*, vol. 170, no. 3–4, pp. 159–171, 2004.
- [35] S. G. Kang, S. Y. Kang, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Electrochemical and structural properties of HT- $\text{LiCoO}_2$  and LT- $\text{LiCoO}_2$  prepared by the citrate sol-gel method," *Solid State Ionics*, vol. 120, no. 1, pp. 155–161, 1999.
- [36] E. I. Santiago, A. V. C. Andrade, C. O. Paivas-Santos, and L. O. S. Bulhoes, "Structural and electrochemical properties of  $\text{LiCoO}_2$  prepared by combustion synthesis," *Solid State Ionics*, vol. 158, pp. 91–102, 2003.
- [37] M. Duffiet, M. Blangero, P. E. Cabelguen, C. Delmas, and D. Carlier, "Influence of the Initial Li/Co Ratio in  $\text{LiCoO}_2$  on the High-Voltage Phase-Transitions Mechanisms," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 9, no. 18, pp. 5334–5338, 2018.
- [38] M. Morcrette *et al.*, "In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials," *Electrochim. Acta*, vol. 47, pp. 3137–3149, 2002.
- [39] Y. Baba, S. Okada, and J. Yamaki, "Thermal stability of  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  cathode for lithium ion battery," *Solid State Ionics*, vol. 148, no. 3–4, pp. 311–316, 2002.
- [40] 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," *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 12, pp. 1–45, 2019.
- [41] T. C. Frankel, "The cobalt pipeline," *Washington Post*, 2016.
- [42] A. International, "Cobalt : Renault fait un premier pas," 2018.
- [43] T. Ohzuku and Y. Makimura, "Layered Lithium Insertion Material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Lithium-Ion Batteries," *Chem. Lett.*, vol. 30, no. 7, pp. 642–643, 2001.
- [44] K. M. Shaju, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, "Electron Green's

- function in the planar t - J model,” *Electrochim. Acta*, vol. 48, pp. 145–151, 2002.
- [45] N. Yabuuchi and T. Ohzuku, “Novel lithium insertion material of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for advanced lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 119–121, pp. 171–174, 2003.
- [46] N. Yabuuchi, Y. Koyama, N. Nakayama, and T. Ohzuku, “Solid-State Chemistry and Electrochemistry of  $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  for Advanced Lithium-Ion Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, no. 7, p. A1434, 2005.
- [47] Y. Wang, J. Jiang, and J. R. Dahn, “The reactivity of delithiated  $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$  or  $\text{LiCoO}_2$  with non-aqueous electrolyte,” *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 10, pp. 2534–2540, 2007.
- [48] Y. Koyama, I. Tanaka, H. Adachi, Y. Makimura, and T. Ohzuku, “Crystal and electronic structures of superstructural  $\text{Li}_{1-x}[\text{Co}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ ,” *J. Power Sources*, vol. 119–121, pp. 644–648, 2003.
- [49] J. Li, Z. R. Zhang, X. J. Guo, and Y. Yang, “The studies on structural and thermal properties of delithiated  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  as a cathode material in lithium ion batteries,” *Solid State Ionics*, vol. 177, no. 17–18, pp. 1509–1516, 2006.
- [50] N. N. Sinha and N. Munichandraiah, “Synthesis and characterization of carbon-coated  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  in a single step by an inverse microemulsion route,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 6, pp. 1241–1249, 2009.
- [51] M. H. Lee, Y. J. Kang, S. T. Myung, and Y. K. Sun, “Synthetic optimization of  $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$  via co-precipitation,” *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 4, pp. 939–948, 2004.
- [52] J. Zheng, W. H. Kan, and A. Manthiram, “Role of Mn content on the electrochemical properties of Nickel-Rich layered  $\text{LiNi}_{0.8-x}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1+x}\text{O}_2$  Cathodes for lithium-ion batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 12, pp. 6926–6934, 2015.
- [53] M. A. Hannan, M. M. Hoque, A. Hussain, Y. Yusof, and P. J. Ker, “State-of-the-Art and Energy Management System of Lithium-Ion Batteries in Electric Vehicle Applications: Issues and Recommendations,” *IEEE Access*, vol. 6, pp. 19362–19378, 2018.
- [54] Y. Miao, P. Hynan, A. Von Jouanne, and A. Yokochi, “Current Li-ion battery technologies in electric vehicles and opportunities for advancements,” *Energies*, vol. 12, no. 6, pp. 1–20, 2019.
- [55] M. M. Thackeray, W. I. F. David, P. G. Bruce, and J. B. Goodenough, “Lithium insertion into manganese spinels,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 18, no. 4, pp. 461–472, 1983.
- [56] J. M. Tarascon, “The Li-ion battery: 25 years of exciting and enriching experiences,” *Electrochem. Soc. Interface*, vol. 25, no. 3, pp. 79–83, 2016.

- [57] A. Du Pasquier *et al.*, “Mechanism for Limited 55°C Storage Performance of  $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$  Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 2, pp. 428–436, 1999.
- [58] C. Sigala, D. Guyomard, A. Verbaere, Y. Piffard, and M. Tournoux, “Positive electrode materials with high operating voltage for lithium batteries:  $\text{LiCr}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$  ( $0 \leq y \leq 1$ ),” *Solid State Ionics*, vol. 81, no. 3–4, pp. 167–170, 1995.
- [59] Q. Zhong, A. Bonakdarpour, M. Zhang, Y. Gao, and J. R. Dahn, “Synthesis and electrochemistry of  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 1, pp. 205–213, 1997.
- [60] D. Lu, L. Yuan, Z. Chen, R. Zeng, and Y. Cai, “Co-precipitation preparation of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  hollow hierarchical microspheres with superior electrochemical performance for 5 V Li-ion batteries,” *J. Alloys Compd.*, vol. 730, pp. 509–515, 2018.
- [61] H. S. Fang, Z. X. Wang, X. H. Li, H. J. Guo, and W. J. Peng, “Exploration of high capacity  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  synthesized by solid-state reaction,” *J. Power Sources*, vol. 153, no. 1, pp. 174–176, 2006.
- [62] H. B. Lin *et al.*, “ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  nanoparticles: Synthesis with synergistic effect of polyvinylpyrrolidone and ethylene glycol and performance as cathode of lithium ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 257, pp. 37–44, 2014.
- [63] Y. S. Lee, Y. K. Sun, S. Ota, T. Miyashita, and M. Yoshio, “Preparation and characterization of nano-crystalline  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  for 5 V cathode material by composite carbonate process,” *Electrochem. commun.*, vol. 4, no. 12, pp. 989–994, 2002.
- [64] A. Manthiram, K. Chemelewski, and E. S. Lee, “A perspective on the high-voltage  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel cathode for lithium-ion batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 4, pp. 1339–1350, 2014.
- [65] R. Amin *et al.*, “Failure mechanisms of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  electrode at elevated temperature,” *J. Power Sources*, vol. 13, no. 8, pp. 27498–27502, 2018.
- [66] B. Aktekin, “The Electrochemistry of  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5+x}\text{O}_{4\delta}$  in Li-ion Batteries,” 2019.
- [67] R. Amin and I. Belharouk, “Part I: Electronic and ionic transport properties of the ordered and disordered  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  spinel cathode,” *J. Power Sources*, vol. 348, pp. 311–317, 2017.
- [68] J. H. Kim, N. P. W. Pieczonka, Z. Li, Y. Wu, S. Harris, and B. R. Powell, “Understanding the capacity fading mechanism in  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ /graphite Li-ion batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 90, pp. 556–562, 2013.
- [69] J. H. Kim, N. P. W. Pieczonka, and L. Yang, “Challenges and approaches for high-voltage spinel lithium-ion batteries,” *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 10, pp. 1940–1954, 2014.
- [70] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough, “Phospho-olivines as

- Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 4, pp. 1188–1194, 1997.
- [71] M. M. Doeff, J. D. Wilcox, R. KostECKI, and G. Lau, “Optimization of carbon coatings on LiFePO<sub>4</sub>,” *J. Power Sources*, vol. 163, no. 1 SPEC. ISS., pp. 180–184, 2006.
- [72] W. Li *et al.*, “Enabling high areal capacity for Co-free high voltage spinel materials in next-generation Li-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 473, no. June, p. 228579, 2020.
- [73] R. Yazami and P. Touzain, “A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators,” *J. Power Sources*, vol. 9, no. 3, pp. 365–371, 1983.
- [74] G. Patry, A. Romagny, S. Martinet, and D. Froelich, “Cost modeling of lithium-ion battery cells for automotive applications,” *Energy Sci. Eng.*, vol. 3, no. 1, pp. 71–82, 2015.
- [75] S. L. Glazier, J. Li, A. J. Louli, J. P. Allen, and J. R. Dahn, “An Analysis of Artificial and Natural Graphite in Lithium Ion Pouch Cells Using Ultra-High Precision Coulometry, Isothermal Microcalorimetry, Gas Evolution, Long Term Cycling and Pressure Measurements,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 14, pp. A3545–A3555, 2017.
- [76] E. Peled, “The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126, no. 12, 1979.
- [77] R. Fong, U. von Sacken, and J. R. Dahn, “Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, no. 7, pp. 3–7, 1990.
- [78] J. Wang *et al.*, “Challenges and Progresses of Lithium-Metal Batteries,” *Chem. Eng. J.*, p. 129739, 2021.
- [79] S. J. An, J. Li, C. Daniel, D. Mohanty, S. Nagpure, and D. L. Wood, “The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling,” *Carbon N. Y.*, vol. 105, pp. 52–76, 2016.
- [80] J. Asenbauer, T. Eisenmann, M. Kuenzel, A. Kazzazi, Z. Chen, and D. Bresser, “The success story of graphite as a lithium-ion anode material – fundamentals, remaining challenges, and recent developments including silicon (oxide) composites,” *Sustain. Energy Fuels*, 2020.
- [81] C. Uhlmann, J. Illig, M. Ender, R. Schuster, and E. Ivers-Tiffée, “In situ detection of lithium metal plating on graphite in experimental cells,” *J. Power Sources*, vol. 279, pp. 428–438, 2015.
- [82] T. Muneer, M. Kolhe, and A. Doyle, *Electric Vehicles: Prospects and Challenges*, Elsevier. 2017.
- [83] J. F. Colin, V. Godbole, and P. Novák, “In situ neutron diffraction study of Li

- insertion in  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,” *Electrochem. commun.*, vol. 12, no. 6, pp. 804–807, 2010.
- [84] T. Ohzuku, A. Ueada, and N. Yamamoto, “Zero-Strain Insertion Material of  $\text{Li}[\text{Li}_{13}\text{Ti}_{53}]\text{O}_4$  for Rechargeable Lithium Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 5, p. 1431, 1995.
- [85] L. Cheng, H.-J. Liu, J.-J. Zhang, H.-M. Xiong, and Y.-Y. Xia, “Nanosized  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Prepared by Molten Salt Method as an Electrode Material for Hybrid Electrochemical Supercapacitors,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, no. 8, p. A1472, 2006.
- [86] Y. J. Hao, Q. Y. Lai, D. Q. Liu, Z. U. Xu, and X. Y. Ji, “Synthesis by citric acid sol-gel method and electrochemical properties of  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode material for lithium-ion battery,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 94, no. 2–3, pp. 382–387, 2005.
- [87] J.-T. Han, Y.-H. Huang, and J. B. Goodenough, “New Anode Framework for Rechargeable Lithium Batteries,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 8, pp. 2027–2029, 2011.
- [88] X. Wu *et al.*, “Investigation on  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$  anode material for lithium-ion batteries,” *Electrochem. commun.*, vol. 25, no. 1, pp. 39–42, 2012.
- [89] C. Lin *et al.*, “Defective  $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27.1}$ : An advanced anode material for lithium-ion batteries,” *Sci. Rep.*, vol. 5, pp. 1–12, 2015.
- [90] N. Takami, K. Ise, Y. Harada, T. Iwasaki, T. Kishi, and K. Hoshina, “High-energy, fast-charging, long-life lithium-ion batteries using  $\text{TiNb}_2\text{O}_7$  anodes for automotive applications,” *J. Power Sources*, vol. 396, no. June, pp. 429–436, 2018.
- [91] Toshiba, “SCiB.” [Online]. Available: <https://www.scib.jp/en/next/nto.htm>.
- [92] Z. Yang *et al.*, “Nanostructures and lithium electrochemical reactivity of lithium titanites and titanium oxides: A review,” *J. Power Sources*, vol. 192, no. 2, pp. 588–598, 2009.
- [93] E. Baudrin, S. Cassaignon, M. Koelsch, J. P. Jolivet, L. Dupont, and J. M. Tarascon, “Structural evolution during the reaction of Li with nano-sized rutile type  $\text{TiO}_2$  at room temperature,” *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 2, pp. 337–342, 2007.
- [94] S. Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, and M. Grätzel, “Rocking Chair Lithium Battery Based on Nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  (Anatase),” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, no. 9, p. L142, 1995.
- [95] L. Kavan, D. Fattakhova, and P. Krtil, “Lithium Insertion into Mesoscopic and Single-Crystal  $\text{TiO}_2$  (Rutile) Electrodes,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, no. 4, p. 1375, 1999.
- [96] M. A. Reddy, M. S. Kishore, V. Pralong, V. Caignaert, U. V. Varadaraju, and B. Raveau, “Room temperature synthesis and Li insertion into nanocrystalline rutile  $\text{TiO}_2$ ,” *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 8, pp. 1299–1303, 2006.

- [97] J. Kim and J. Cho, "Rate Characteristics of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanotubes and Nanorods for Lithium Battery Anode Materials at Room Temperature," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 6, p. A542, 2007.
- [98] Z. Liu, Y. G. Andreev, A. Robert Armstrong, S. Brutti, Y. Ren, and P. G. Bruce, "Nanostructured TiO<sub>2</sub>(B): the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries," *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 23, no. 3, pp. 235–244, 2013.
- [99] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J.-M. Tarascon, and W. Van Schalkwijk, "Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices," *Nanoscale*, vol. 8, no. 17, pp. 9245–9253, 2016.
- [100] G. N. Zhu, Y. G. Wang, and Y. Y. Xia, "Ti-based compounds as anode materials for Li-ion batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 5, pp. 6652–6667, 2012.
- [101] D. Rehnlund *et al.*, "Lithium trapping in alloy forming electrodes and current collectors for lithium based batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 10, no. 6, pp. 1350–1357, 2017.
- [102] W. J. Zhang, "A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries," *J. Power Sources*, vol. 196, no. 1, pp. 13–24, 2011.
- [103] B. M. L. Rao, R. W. Francis, and H. A. Christopher, "Lithium-Aluminum Electrode," *Electrochem. Soc.*, vol. 124, no. 10, 1977.
- [104] D. Bresser, S. Passerini, and B. Scrosati, "Leveraging valuable synergies by combining alloying and conversion for lithium-ion anodes," *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 11, pp. 3348–3367, 2016.
- [105] X. Cheng, R. Zhang, C. Zhao, and Q. Zhang, "Toward Safe Lithium Metal Anode in Rechargeable Batteries : A Review," *Chem. Rev.*, 2017.
- [106] D. Lin, Y. Liu, and Y. Cui, "Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries," *Nat. Technol.*, vol. 12, pp. 194–206, 2017.
- [107] W. Xu *et al.*, "Lithium metal anodes for rechargeable batteries," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 513–537, 2014.
- [108] D. I. Iermakova, R. Dugas, M. R. Palacín, and A. Ponrouch, "On the Comparative Stability of Li and Na Metal Anode Interfaces in Conventional Alkyl Carbonate Electrolytes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 162, no. 13, pp. A7060–A7066, 2015.
- [109] T. Hou *et al.*, "The influence of FEC on the solvation structure and reduction reaction of LiPF<sub>6</sub>/EC electrolytes and its implication for solid electrolyte interphase formation," *Nano Energy*, vol. 64, no. May, p. 103881, 2019.
- [110] A. Mauger, C. M. Julien, A. Paoletta, M. Armand, and K. Zaghib, "A comprehensive review of lithium salts and beyond for rechargeable batteries: Progress and perspectives," *Mater. Sci. Eng. R*, vol. 134, no. July, pp. 1–21, 2018.
- [111] 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.
- [112] R. D. Rauh, K. M. Abraham, G. F. Pearson, J. K. Surprenant, and S. B. Brummer, “A Lithium/Dissolved Sulfur Battery with an Organic Electrolyte,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 10, no. 31, 1979.
- [113] E. Peled, A. Gorenshtein, M. Segal, and Y. Sternberg, “Rechargeable Lithium-Sulfur battery,” *J. Power Sources*, vol. 26, no. 3–4, pp. 269–271, 1989.
- [114] R. Kumar, J. Liu, J. Y. Hwang, and Y. K. Sun, “Recent research trends in Li-S batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 25, pp. 11582–11605, 2018.
- [115] Y. V. Mikhaylik and J. R. Akridge, “Polysulfide Shuttle Study in the Li/S Battery System,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 151, no. 11, p. A1969, 2004.
- [116] Z. Lin and C. Liang, “Lithium-sulfur batteries: From liquid to solid cells,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 3, pp. 936–958, 2015.
- [117] A. Jozwiuk, B. B. Berkes, T. Weiß, H. Sommer, J. Janek, and T. Brezesinski, “The critical role of lithium nitrate in the gas evolution of lithium-sulfur batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, no. 8, pp. 2603–2608, 2016.
- [118] L. Radisson, “L’Ineris évalue les risques liés aux batteries au lithium-soufre,” *Actu-Environnement*, 2019. [Online]. Available: <https://www.actu-environnement.com/ae/news/Ineris-risques-batteries-lithium-soufre-33127.php4>.
- [119] J.-P. Parant, R. Olazcuaga, M. Devalette, C. Fouassier, and P. Hagemuller, “Sur Quelques Nouvelles Phases de Formule  $\text{Na}_x\text{MnO}_2$  ( $x < 1$ ),” *J. Solid State Chem.*, vol. 3, pp. 1–11, 1971.
- [120] N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, and S. Komaba, “Research development on sodium-ion batteries,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 23, pp. 11636–11682, 2014.
- [121] J. Y. Hwang, S. T. Myung, and Y. K. Sun, “Sodium-ion batteries: Present and future,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, no. 12, pp. 3529–3614, 2017.
- [122] K. M. Abraham and Z. Jiang, “A Polymer Electrolyte-Based Rechargeable Lithium / Oxygen Battery,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 143, no. 1, pp. 1–5, 1996.
- [123] P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick, and J. M. Tarascon, “Li–O<sub>2</sub> and Li–S batteries with high energy storage,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 02, pp. 172–172, 2011.
- [124] O. Yamamoto, “Introduction,” in *Imanishi N., Luntz A., Bruce P. The Lithium Air Battery*, Springer., New York, 2014, pp. 1–318.
- [125] J. B. Bates *et al.*, “Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and rechargeable thin-film batteries,” *J. Power Sources*, vol. 43, no. 1–3, pp. 103–110, 1993.
- [126] J. Collins *et al.*, “Fundamentals, impedance, and performance of solid-state Li-metal microbatteries,” *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 38, no. 3, p. 033212, 2020.
- [127] N. J. Dudney, “Solid-state thin-film rechargeable batteries,” *Mater. Sci. Eng. B*,



- vol. 116, pp. 245–249, 2005.
- [128] N. Kamaya *et al.*, “A lithium superionic conductor,” *Nat. Mater.*, vol. 10, no. 9, pp. 682–686, 2011.
- [129] M. S. Wu, T. L. Liao, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, “Assessment of the wettability of porous electrodes for lithium-ion batteries,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 34, no. 8, pp. 797–805, 2004.
- [130] G. Liu, H. Zheng, A. S. Simens, A. M. Minor, X. Song, and V. S. Battaglia, “Optimization of Acetylene Black Conductive Additive and PVDF Composition for High-Power Rechargeable Lithium-Ion Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154, no. 12, p. A1129, 2007.
- [131] J. Janek and W. G. Zeier, “A solid future for battery development,” *Nat. Energy*, vol. 1, no. 9, p. 16141, 2016.
- [132] J. Kasemchainan *et al.*, “Critical stripping current leads to dendrite formation on plating in lithium anode solid electrolyte cells,” *Nat. Mater.*, 2019.
- [133] Y. Lee *et al.*, “High-energy long-cycling all-solid-state lithium metal batteries enabled by silver–carbon composite anodes,” *Nat. Energy*, 2020.
- [134] J. Auvergniot, A. Cassel, J.-B. Ledeuil, V. Viallet, V. Seznec, and R. Dedryvère, “Interface Stability of Argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  toward  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1/3}$ , and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in Bulk All-Solid-State Batteries,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 9, pp. 3883–3890, 2017.
- [135] J. Doux, H. Nguyen, D. H. S. Tan, A. Banerjee, X. Wang, and A. Erik, “Stack Pressure Considerations for Room Temperature All- Solid-State Lithium Metal Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 10, no. 1903253, pp. 1–6, 2019.
- [136] J.-M. Doux *et al.*, “Pressure Effects on Sulfide electrolytes for All Solid-State Batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 8, pp. 5049–5055, 2020.
- [137] J. W. Fergus, “Ceramic and polymeric solid electrolytes for lithium-ion batteries,” *J. Power Sources*, vol. 195, no. 15, pp. 4554–4569, 2010.
- [138] L. Han *et al.*, “Recent Developments and Challenges in Hybrid Solid Electrolytes for Lithium-Ion Batteries,” *Front. Energy Res.*, vol. 8, no. September, pp. 1–19, 2020.
- [139] B. Zhang *et al.*, “Mechanisms and properties of ion-transport in inorganic solid electrolytes,” *Energy Storage Mater.*, vol. 10, no. August 2017, pp. 139–159, 2018.
- [140] G. Smith, “No Title,” *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Eng.*, vol. 34, p. 467, 1903.
- [141] V. Thangadurai, H. Kaack, and W. J. F. Weppner, “Novel Fast Lithium Ion Conduction in Garnet-Type  $\text{Li}_5\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$  ( $\text{M} = \text{Nb}, \text{Ta}$ ),” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 86, no. 3, pp. 437–440, 2003.
- [142] R. Murugan, V. Thangadurai, and W. Weppner, “Fast lithium ion conduction in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ,” *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 46, no. 41, pp. 7778–7781, 2007.

- [143] J. Awaka, N. Kijima, K. Kataoka, H. Hayakawa, K. ichi Ohshima, and J. Akimoto, "Neutron powder diffraction study of tetragonal  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}$  with the garnet-related type structure," *J. Solid State Chem.*, vol. 183, no. 1, pp. 180–185, 2010.
- [144] E. Rangasamy, J. Wolfenstine, and J. Sakamoto, "The role of Al and Li concentration on the formation of cubic garnet solid electrolyte of nominal composition  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ," *Solid State Ionics*, vol. 206, pp. 28–32, 2012.
- [145] J. L. Allen, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, J. Ratchford, and E. Rangasamy, "Synthesis and high Li-ion conductivity of Ga-stabilized cubic  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 2–3, pp. 571–575, 2012.
- [146] K. Kataoka, C. Takamori, H. Ishizaki, and J. Akimoto, "Solid Electrolyte Material and All Solid Lithium Ion Secondary Battery," US2019/0341651A1, 2016.
- [147] A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepf, "The evolution of sol-gel chemistry as a technique for materials synthesis," *Mater. Horizons*, vol. 3, no. 2, pp. 91–112, 2016.
- [148] K. Kim *et al.*, "Cubic phase behavior and lithium ion conductivity of  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  prepared by co-precipitation synthesis for all-solid batteries," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 36, pp. 279–283, 2016.
- [149] 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 Technol.*, vol. 1901237, 2020.
- [150] A. Sharafi *et al.*, "Impact of air exposure and surface chemistry on Li- $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  interfacial resistance," *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 26, pp. 13475–13487, 2017.
- [151] 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," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 9, pp. 3253–3266, 2016.
- [152] W. Lan *et al.*, "Realizing  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  garnets with high  $\text{Li}^+$  conductivity and dense microstructures by Ga/Nb dual substitution for lithium solid-state battery applications," *Sustain. Energy Fuels*, vol. 4, no. 4, pp. 1812–1821, 2020.
- [153] N. F. Atta, A. Galal, and E. H. El-Ads, "Perovskite Nanomaterials – Synthesis, Characterization, and Applications," in *Perovskite Materials - Synthesis, Characterisation, Properties, and Applications*, 2016, pp. 107–151.
- [154] L. Latie, G. Villeneuve, D. Conte, and G. Le Flem, "Ionic conductivity of oxides with general formula  $\text{Li}_x\text{Ln}_{1/3}\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ )," *J. Solid State Chem.*, vol. 51, no. 3, pp. 293–299, 1984.
- [155] Y. Inaguma *et al.*, "High ionic conductivity in lithium lanthanum titanate," *Solid State Commun.*, vol. 86, no. 10, pp. 689–693, 1993.

- [156] Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, and T. Nakamura, "Candidate compounds with perovskite structure for high lithium ionic conductivity," *Solid State Ionics*, vol. 70–71, pp. 196–202, 1994.
- [157] W. J. Kwon *et al.*, "Enhanced  $\text{Li}^+$  conduction in perovskite  $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x} \text{d}_{1/3-2x}\text{TiO}_3$  solid-electrolytes via microstructural engineering," *J. Mater. Chem. A*, no. 13, 2017.
- [158] Y. Li *et al.*, "A Perovskite Electrolyte That Is Stable in Moist Air for Lithium-Ion Batteries," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 57, no. 28, pp. 8587–8591, 2018.
- [159] P. Knauth, "Inorganic solid Li ion conductors: An overview," *Solid State Ionics*, vol. 180, no. 14–16, pp. 911–916, 2009.
- [160] J. A. Alonso, J. Sanz, J. Santamaría, C. León, A. Várez, and M. T. Fernández-Díaz, "On the location of  $\text{Li}^+$  cations in the fast Li-cation conductor  $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$  perovskite," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 39, no. 3, pp. 619–621, 2000.
- [161] S. Stramare, V. Thangadurai, and W. Weppner, "Lithium Lanthanum Titanates: A Review," *ChemInform*, vol. 34, no. 52, pp. 3974–3990, 2003.
- [162] L.-O. Hagman and P. Kierkegaard, "The Crystal Structure of  $\text{NaMe}_2^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_3$ ;  $\text{Me}^{\text{IV}} = \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Zr}$ ," *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 22, pp. 1822–1832, 1968.
- [163] J. B. Goodenough, H. Y. Hong, and J. A. Kafalas, "Fast  $\text{Na}^+$  - ion transport in skeleton structures," *Mater. Res. Bull.*, vol. 11, pp. 203–220, 1976.
- [164] Y. Ruan, F. Guo, J. Liu, S. Song, N. Jiang, and B. Cheng, "Optimization of  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  ceramic electrolyte and interface for high performance solid-state sodium battery," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 2, pp. 1770–1776, 2019.
- [165] S. Duluard *et al.*, "Lithium conducting solid electrolyte  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  obtained via solution chemistry," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 33, no. 6, pp. 1145–1153, 2013.
- [166] C.-H. Dustmann, "Advances in ZEBRA batteries," *J. Power Sources*, vol. 127, pp. 85–92, 2004.
- [167] C.-H. Dustmann and A. Bito, "Secondary batteries - High Temperature systems - Safety," *Encycl. Electrochem. Power Sources*, pp. 324–333, 2009.
- [168] A. AVEM, "FRANCFORT 2009 – CITROËN BERLINGO FIRST ÉLECTRIQUE BY VENTURI," *avem.fr*, 2009. [Online]. Available: <https://www.avem.fr/2009/09/22/francfort-2009-citroen-berlingo-first-electrique-by-venturi/#>.
- [169] H. Y. P. Hong, "Crystal structure and ionic conductivity of  $\text{Li}_{14}\text{Zn}(\text{GeO}_4)_4$  and other new  $\text{Li}^+$  superionic conductors," *Mater. Res. Bull.*, vol. 13, no. 2, pp. 117–124, 1978.
- [170] X. Yu, J. B. Bates, G. E. Jellison, and F. X. Hart, "A Stable Thin-Film Lithium Electrolyte: Lithium Phosphorus Oxynitride," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144, no. 2, pp. 524–532, 1997.
- [171] R. Kanno and M. Murayama, "Lithium Ionic Conductor Thio-LISICON The

- Li<sub>2</sub>S-GeS<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> System,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 148, no. 7, pp. A742–A746, 2001.
- [172] F. Han, T. Gao, Y. Zhu, K. J. Gaskell, and C. Wang, “A battery made from a single material,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 23, pp. 3473–3483, 2015.
- [173] W. D. Richards, L. J. Miara, Y. Wang, J. C. Kim, and G. Ceder, “Interface Stability in Solid-State Batteries,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 1, pp. 266–273, 2016.
- [174] P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J. S. A. Der Günne, S. Dehnen, and B. Roling, “Li<sub>10</sub>SnP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>: An affordable lithium superionic conductor,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 42, pp. 15694–15697, 2013.
- [175] 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 Li<sub>10±1</sub>MP<sub>2</sub>X<sub>12</sub> (M = Ge, Si, Sn, Al or P, and X = O, S or Se) family of superionic conductors,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 148–156, 2013.
- [176] Ö. U. Kudu *et al.*, “A review of structural properties and synthesis methods of solid electrolyte materials in the Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> binary system,” *J. Power Sources*, vol. 407, no. October, pp. 31–43, 2018.
- [177] C. Dietrich *et al.*, “Lithium ion conductivity in Li<sub>2</sub>S–P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> glasses – building units and local structure evolution during the crystallization of superionic conductors Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>, Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> and L,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 5, no. 34, pp. 18111–18119, 2017.
- [178] Z. D. Hood, C. Kates, M. Kirkham, S. Adhikari, C. Liang, and N. A. W. Holzwarth, “Structural and electrolyte properties of Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>,” *Solid State Ionics*, vol. 284, pp. 61–70, 2016.
- [179] R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, and G. Robert, “Superionic conduction in Li<sub>2</sub>S - P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> - LiI - glasses,” *Solid State Ionics*, vol. 5, no. C, pp. 663–666, 1981.
- [180] Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “A sulphide lithium super ion conductor is superior to liquid ion conductors for use in rechargeable batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 627–631, 2014.
- [181] Y. Wang *et al.*, “Design principles for solid-state lithium superionic conductors,” *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 10, pp. 1026–1031, 2015.
- [182] 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 Li<sub>7</sub>P<sub>3</sub>S<sub>11</sub> solid electrolyte,” *Solid State Ionics*, vol. 286, pp. 24–33, 2016.
- [183] K. Homma, M. Yonemura, M. Nagao, M. Hirayama, and R. Kanno, “Crystal Structure of High-Temperature Phase of Lithium Ionic Conductor, Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>,” *J. Phys. Soc. Japan*, vol. 79, 2010.
- [184] K. Homma, M. Yonemura, T. Kobayashi, M. Nagao, M. Hirayama, and R.

- Kanno, "Crystal structure and phase transitions of the lithium ionic conductor  $\text{Li}_3\text{PS}_4$ ," *Solid State Ionics*, vol. 182, no. 1, pp. 53–58, 2011.
- [185] S. Iikubo *et al.*, "Novel stable structure of  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  predicted by evolutionary algorithm under high-pressure," *AIP Adv.*, vol. 8, no. 1, 2018.
- [186] A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, and T. Minami, "Preparation of  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  Amorphous Solid Electrolytes by Mechanical Milling," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84, no. 2, pp. 477–79, Dec. 2001.
- [187] H. J. Deiseroth, J. Maier, K. Weichert, V. Nickel, S. T. Kong, and C. Reiner, " $\text{Li}_7\text{PS}_6$  and  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X: Cl, Br, I): Possible three-dimensional diffusion pathways for lithium ions and temperature dependence of the ionic conductivity by impedance measurements," *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie*, vol. 637, no. 10, pp. 1287–1294, 2011.
- [188] S. T. Kong, Ö. Gün, B. Koch, H. J. Deiseroth, H. Eckert, and C. Reiner, "Structural Characterisation of the Li Argyrodites  $\text{Li}_7\text{PS}_6$  and  $\text{Li}_7\text{PSe}_6$  and their Solid Solutions: Quantification of Site Preferences by MAS-NMR Spectroscopy," *Chem. - A Eur. J.*, vol. 16, no. 17, pp. 5138–5147, Mar. 2010.
- [189] H. Eckert, Z. Zhang, and J. H. Kennedy, "Structural Transformation of Non-Oxide Chalcogenide Glasses. The Short-Range Order of  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  Glasses Studied by Quantitative  $^{31}\text{P}$  and  $^6\text{Li}$  High-Resolution," *Chem. Mater.*, vol. 2, no. 8, pp. 273–279, 1990.
- [190] A. Weisbach, "Argyrodit, ein neues Silbererz," *Neues Jahrb. für Mineral. Geol. und Paläontologie*, vol. 2, pp. 67 – 71, 1886.
- [191] H. J. Deiseroth *et al.*, " $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ : A class of crystalline Li-rich solids with an unusually high  $\text{Li}^+$  mobility," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 47, no. 4, pp. 755–758, 2008.
- [192] C. Yu, L. van Eijck, S. Ganapathy, and M. Wagemaker, "Synthesis, structure and electrochemical performance of the argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  solid electrolyte for Li-ion solid state batteries," *Electrochim. Acta*, vol. 215, pp. 93–99, 2016.
- [193] 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," *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 21, pp. 7955–7963, 2016.
- [194] P. R. Rayavarapu, N. Sharma, V. K. Peterson, and S. Adams, "Variation in structure and  $\text{Li}^+$ -ion migration in argyrodite-type  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X = Cl, Br, I) solid electrolytes," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 5, pp. 1807–1813, 2012.
- [195] S. Boulineau, M. Courty, J. M. Tarascon, and V. Viallet, "Mechanochemical synthesis of Li-argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X = Cl, Br, I) as sulfur-based solid electrolytes for all solid state batteries application," *Solid State Ionics*, vol. 221, pp. 1–5, 2012.
- [196] H. M. Chen, C. Maohua, and S. Adams, "Stability and ionic mobility in

- argyrodite-related lithium-ion solid electrolytes,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 25, pp. 16494–16506, 2015.
- [197] C. Yu *et al.*, “Superionic Conductivity in Lithium Argyrodite Solid-State,” *Nano Energy*, p. 104396, 2019.
- [198] F. Utsuno, A. Nakata, K. Terai, and M. Nakafawa, “Sulfide Solid Electrolyte,” US2019/0319305A1, 2019.
- [199] F. Utsuno, T. Tsuno, K. Terai, H. Kimpara, and A. Sato, “Sulfide Solid Electrolyte Particles,” US2020/0006808A1, 2020.
- [200] 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,” *J. Power Sources*, vol. 450, no. October 2019, p. 227601, 2020.
- [201] H. C. Kim *et al.*, “Lithium Ion-Conducting Sulfide-Based Solid electrolyte Containing Selenium and Method for Preparing the Same,” US2020/0028207A1, 2020.
- [202] S. Boulineau, J. M. Tarascon, J.-B. Leriche, and V. Viallet, “Electrochemical properties of all-solid-state lithium secondary batteries using Li-argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  as solid electrolyte,” *Solid State Ionics*, vol. 242, pp. 45–48, 2013.
- [203] A. Gautam *et al.*, “Rapid Crystallization and Kinetic Freezing of Site-Disorder in the Lithium Superionic Argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ,” *Chem. Mater.*, 2019.
- [204] R. Koerver *et al.*, “Chemo-mechanical expansion of lithium electrode materials – on the route to mechanically optimized all-solid-state batteries,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 11, no. 8, pp. 2142–2158, 2018.
- [205] 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,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 1900626, p. 1900626, 2019.
- [206] S. H. Jung, U. Kim, J. Kim, S. Jun, and C. S. Yoon, “Ni-Rich Layered Cathode Materials with Electrochemo- Mechanically Compliant Microstructures for All-Solid-State Li Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 1903360, pp. 1–12, 2019.
- [207] 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,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 1140, pp. 304–311, 2016.
- [208] P. Tailhades, V. Carles, and A. Rousset, “Procédé de préparation de poudres métalliques, poudres métalliques ainsi préparées, et compacts,” CA2311171A1, 2000.
- [209] J. Schnell *et al.*, “All-solid-state lithium-ion and lithium metal batteries – paving the way to large-scale production,” *J. Power Sources*, vol. 382, no. December 2017, pp. 160–175, 2018.
- [210] K. Lee *et al.*, “Selection of Binder and Solvent for Solution-Processed All-Solid-State Battery,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 9, pp. A2075–A2081, 2017.

- [211] N. Riphaut *et al.*, “Slurry-Based Processing of Solid Electrolytes : A Comparative Binder Study,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. 3993–3999, 2018.
- [212] J. Zhang *et al.*, “All-solid-state batteries with slurry coated  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  composite cathode and  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  electrolyte: Effect of binder content,” *J. Power Sources*, vol. 391, no. April, pp. 73–79, 2018.
- [213] K. Maeda and H. Oguro, “Binder Composition for Solid Electrolyte Battery,” US2019/0312278A1, 2019.
- [214] K. Maeda and H. Oguro, “Binder Composition for All-Solid-State Battery, Slurry Composition for All-Solid-State Battery, Electrode for All-Solid-State Battery, and All-Solid-State Battery,” US2019/0229339A1, 2019.
- [215] F. Konwitschny, J. Schnell, and G. Reinhart, “Handling Cell Components in the Production of Multi-Layered Large Format Batteries with Lithium Anode Large Format Batteries with Lithium a Anode,” *Procedia CIRP*, vol. 81, pp. 1236–1241, 2019.
- [216] Y.-S. Hu, “Batteries: Getting solid,” *Nat. Energy*, vol. 1, no. 4, Apr. 2016.
- [217] J. J. Eziashi, C. Key, R. Smith, R. Amendola, P. E. Gannon, and J. Froitzheim, “Measuring Cr Volatility from Ferritic Stainless Steels: Novel and Conventional Methods Compared,” *ECS Trans.*, vol. 50, no. 44, pp. 43–49, 2013.
- [218] J. H. Myung, H. J. Ko, C. H. Im, J. Moon, and S. H. Hyun, “Development of solid oxide fuel cells (SOFCs) by tape-casting and single-step co-firing of monolithic laminates,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 5, pp. 2313–2319, 2014.
- [219] Y. Ishihara and Y. Katoh, “Solid State Batteries,” US2019/0372175A1, 2019.
- [220] S. Randau *et al.*, “Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries,” *Nat. energy*, 2020.
- [221] R. J. Chen *et al.*, “Addressing the Interface Issues in All-Solid-State Bulk-Type Lithium Ion Battery via an All-Composite Approach,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 11, pp. 9654–9661, 2017.
- [222] P. Hovington *et al.*, “New Lithium Metal Polymer Solid State Battery for an Ultrahigh Energy: Nano  $\text{C-LiFePO}_4$  versus Nano  $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ ,” *Nano Lett.*, vol. 15, no. 4, pp. 2671–2678, 2015.
- [223] Ademe, “L’analyse du cycle de vie,” 2018. [Online]. Available: <https://www.ademe.fr/expertises/consommer-autrement/passer-a-laction/dossier/lanalyse-cycle-vie/quest-lacv>.
- [224] 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,” *Nat. Nanotechnol.*, vol. 15, no. 3, pp. 170–180, 2020.
- [225] W. H. Bragg and W. L. Bragg, “The Reflection of X-rays by Crystals,” *R. Soc.*, vol. 17, pp. 428–438, 1913.
- [226] F. Serna, J. Lagneau, and J.-M. Carpentier, “La diffraction des rayons X : une

- technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques,” *Chim. Nouv.*, vol. 116, pp. 1–12, 2014.
- [227] “Diffraction des rayons X - 2.” [Online]. Available: <http://deuns.chez.com/sciences/drx/drx2.html>.
- [228] A. Le Bail, *Accuray in Powder Diffraction II Proceedings of the International Conference*, NIST Speci. 1992.
- [229] J. Rodríguez-Carvajal, “Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction,” *Phys. B Phys. Condens. Matter*, vol. 192, no. 1–2, pp. 55–69, 1993.
- [230] C. V. Raman and K. S. Krishnan, “A new type of secondary radiation [11],” *Nature*, vol. 121, no. 3048, pp. 501–502, 1928.
- [231] D. Neuville and D. De Ligny, “Utilisation de la Spectrométrie Raman dans l’étude de la cristallisation,” in *Université Claude Bernard Lyon 1*, 2014.
- [232] A. Akbar, “Chapitre 1: Spectroscopie infrarouge,” *Borzuya University*, 2016. [Online]. Available: <http://brussels-scientific.com/?p=6159>.
- [233] Y. Zhou, C. Doerrer, J. Kasemchainan, P. G. Bruce, M. Pasta, and L. Hardwick, “Observation of Interfacial Degradation of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  against Lithium Metal and  $\text{LiCoO}_2$  via In Situ Electrochemical Raman Microscopy,” *Batter. Supercaps*, vol. 3, pp. 647–652, 2020.
- [234] E. Dickinson, “Electrochemical Impedance Spectroscopy: Experiment, Model, and App,” *COMSOL Blog*, 2017. [Online]. Available: <https://www.comsol.com/blogs/electrochemical-impedance-spectroscopy-experiment-model-and-app/>.
- [235] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, and A. R. West, “Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy,” *Adv. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 132–138, 1990.
- [236] A. Cassel, B. Fleutot, M. Courty, V. Viallet, and M. Morcrette, “Sol-gel synthesis and electrochemical properties extracted by phase inflection detection method of NASICON-type solid electrolytes  $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$ ,” *Solid State Ionics*, vol. 309, no. March, pp. 63–70, 2017.
- [237] 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.
- [238] M. H. Hebb, “Electrical conductivity of silver sulfide,” *J. Chem. Phys.*, vol. 20, no. 1, pp. 185–190, 1952.
- [239] L. Zhou *et al.*, “Solvent-Engineered Design of Argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  (X = Cl, Br, I) Solid Electrolytes with High Ionic Conductivity,” *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 1, pp. 265–270, 2018.
- [240] T. K. Schwietert *et al.*, “Clarifying the relationship between redox activity and



- electrochemical stability in solid electrolytes,” *Nat. Mater.*, vol. 19, pp. 428–435, 2020.
- [241] G. F. Dewald *et al.*, “Experimental assessment of the practical oxidative stability of lithium thiophosphate solid electrolytes,” *Chem. Mater.*, vol. 31, no. 20, pp. 8328–8337, 2019.
- [242] D. H. S. Tan *et al.*, “Elucidating Reversible Electrochemical Redox of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  Solid Electrolyte,” *ACS Energy Lett.*, vol. 4, no. 10, pp. 2418–2427, 2019.
- [243] M. S. Palagonia, C. Erinmwingbovo, D. Brogioli, and F. La Mantia, “Comparison between cyclic voltammetry and differential charge plots from galvanostatic cycling,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 847, no. March, p. 113170, 2019.
- [244] D. Kek, M. Gaberseek, and S. Pejovnik, “A note on the impedance response of Li/LiCl/solid electrode system,” *Solid State Ionics*, vol. 2738, no. 91, pp. 101–108, 1996.
- [245] N. S. Nazer *et al.*, “In operando neutron diffraction study of a commercial graphite/(Ni, Mn, Co) oxide-based multi-component lithium ion battery,” *J. Power Sources*, vol. 326, pp. 93–103, 2016.
- [246] D. Cao *et al.*, “Stable Thiophosphate-Based All-Solid-State Lithium Batteries through Conformally Interfacial Nanocoating,” *Nano Lett.*, vol. 20, no. 3, pp. 1483–1490, 2020.
- [247] J. B. Leriche *et al.*, “An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 5, p. A606, 2010.
- [248] R. Jung *et al.*, “Nickel, Manganese, and Cobalt Dissolution from Ni-Rich NMC and Their Effects on  $\text{NMC}_{622}$ -Graphite Cells,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 2, pp. A378–A389, 2019.
- [249] J. N. Reimers and J. R. Dahn, “Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 8, pp. 2091–2097, 1992.
- [250] T. Bartsch *et al.*, “Indirect state-of-charge determination of all-solid-state battery cells by X-ray diffraction,” vol. 3, 2019.
- [251] S. Chen *et al.*, “Sulfide solid electrolytes for all-solid-state lithium batteries: Structure, conductivity, stability and application,” *Energy Storage Mater.*, vol. 14, no. December 2017, pp. 58–74, 2018.
- [252] A. Sakuda, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Interfacial observation between  $\text{LiCoO}_2$  electrode and  $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  solid electrolytes of all-solid-state lithium secondary batteries using transmission electron microscopy,” *Chem. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 949–956, 2010.
- [253] C. Vinado *et al.*, “Electrochemical and interfacial behavior of all solid state batteries using  $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$  solid electrolyte,” *J. Power Sources*, vol. 396, no.

- March, pp. 824–830, 2018.
- [254] Z. Cheng *et al.*, “Revealing the Impact of Space-Charge Layers on the Li-Ion Transport in All-Solid-State Batteries,” *Joule*, vol. 4, no. 6, pp. 1311–1323, 2020.
- [255] K. Takada *et al.*, “Interfacial phenomena in solid-state lithium battery with sulfide solid electrolyte,” *Solid State Ionics*, vol. 225, pp. 594–597, 2012.
- [256] K. H. Kim *et al.*, “Characterization of the interface between  $\text{LiCoO}_2$  and  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  in an all-solid-state rechargeable lithium battery,” *J. Power Sources*, vol. 196, no. 2, pp. 764–767, 2011.
- [257] J. Haruyama, K. Sodeyama, L. Han, K. Takada, and Y. Tateyama, “Space-charge layer effect at interface between oxide cathode and sulfide electrolyte in all-solid-state lithium-ion battery,” *Chem. Mater.*, vol. 26, no. 14, pp. 4248–4255, 2014.
- [258] Y. Shen, Y. Zhang, S. Han, J. Wang, Z. Peng, and L. Chen, “Unlocking the Energy Capabilities of Lithium Metal Electrode with Solid-State Electrolytes,” *Joule*, vol. 2, no. 9, pp. 1674–1689, 2018.
- [259] J. Zhang *et al.*, “Unraveling the Intra and Intercycle Interfacial Evolution of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ -Based All-Solid-State Lithium Batteries,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 1903311, pp. 1–12, 2019.
- [260] N. J. J. De Klerk and M. Wagemaker, “Space-Charge Layers in All-Solid-State Batteries; Important or Negligible?,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 10, pp. 5609–5618, 2018.
- [261] 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 Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 42, pp. 23685–23693, 2015.
- [262] Y. Xiao, L. J. Miara, Y. Wang, and G. Ceder, “Computational Screening of Cathode Coatings for Solid-State Batteries Computational Screening of Cathode Coatings for Solid-State Batteries,” *Joule*, vol. 2, pp. 1–24, 2019.
- [263] C. J. Bartel, A. Trewartha, Q. Wang, A. Dunn, A. Jain, and G. Ceder, “A critical examination of compound stability predictions from machine-learned formation energies,” *Comput. Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2020.
- [264] X. Li *et al.*, “ $\text{LiNbO}_3$ -coated  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  cathode with high discharge capacity and rate performance for all-solid-state lithium battery,” *J. Energy Chem.*, vol. 40, pp. 39–45, 2020.
- [265] Y. Kim, R. Rajagopal, S. Kang, and K. Ryu, “Novel Dry deposition of  $\text{LiNbO}_3$  or  $\text{Li}_2\text{ZrO}_3$  on  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$  for high performance all-solid-state lithium batteries,” *Chem. Eng. J.*, 2019.
- [266] N. Ohta *et al.*, “ $\text{LiNbO}_3$ -coated  $\text{LiCoO}_2$  as cathode material for all solid-state lithium secondary batteries,” *Electrochem. commun.*, vol. 9, no. 7, pp. 1486–

- 1490, 2007.
- [267] J. Chao, “Development of New Advanced Materials to Get Boost,” *News Center*, 2013. [Online]. Available: <https://newscenter.lbl.gov/2013/06/24/development-of-new-advanced-materials-to-get-boost/>.
- [268] M. Zubair, G. Li, B. Wang, L. Wang, and H. Yu, “Electrochemical kinetics and cycle stability improvement with Nb doping for lithium-rich layered oxides,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 2, no. 1, pp. 503–512, 2019.
- [269] G. Oh, M. Hirayama, O. Kwon, K. Suzuki, and R. Kanno, “Bulk-Type All Solid-State Batteries with 5 V Class  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  Cathode and  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  Solid Electrolyte,” *Chem. Mater.*, vol. 28, no. 8, pp. 2634–2640, 2016.
- [270] S. A. Webb, L. Baggetto, C. A. Bridges, and G. M. Veith, “The electrochemical reactions of pure indium with Li and Na : Anomalous electrolyte decomposition , benefits of FEC additive , phase transitions and electrode performance,” *J. Power Sources*, vol. 248, pp. 1105–1117, 2014.
- [271] S. Boulineau, “Synthèses et caractérisations de matériaux céramiques, vitreux et vitrocéramiques à base de soufre, utilisables comme électrolytes dans les Batteries ” Tout-Solide ”,” Université de Picardie Jules Verne, 2013.
- [272] F. Walther *et al.*, “Influence of Carbon Additives on the Decomposition Pathways in Cathodes of Lithium Thiophosphate-Based All-Solid-State Batteries,” *Chem. Mater.*, vol. 32, no. 14, pp. 6123–6136, 2020.
- [273] 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,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 9, no. 24, pp. 1–14, 2019.
- [274] 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,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 13, pp. 5574–5582, 2017.
- [275] J. A. Lewis *et al.*, “Linking void and interphase evolution to electrochemistry in solid-state batteries using operando X-ray tomography,” *Nat. Mater.*, vol. c, 2021.
- [276] D. Farhat, “Etude d’électrolytes à base de dinitriles aliphatiques pour des batteries Li-ion,” Université François -Rabelais de Tours, 2017.
- [277] W. Zhang *et al.*, “The Detrimental Effects of Carbon Additives in  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ -Based Solid-State Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 41, pp. 35888–35896, 2017.
- [278] C. S. Kim, K. M. Jeong, K. Kim, and C. W. Yi, “Effects of capacity ratios between anode and cathode on electrochemical properties for lithium polymer batteries,” *Electrochim. Acta*, vol. 155, pp. 431–436, 2015.
- [279] Y. J. Nam, S. Cho, D. Y. Oh, J. Lim, S. Y. Kim, and J. H. Song, “Bendable and Thin Sul fi de Solid Electrolyte Film: A New Electrolyte Opportunity for Free-

- Standing and Stackable High-Energy All-Solid-State Lithium-Ion Batteries,” *Nano Lett.*, vol. 15, pp. 3317–3323, 2015.
- [280] G. Moreau and M. Bouvier, “Bipolar Li-ion battery having improved sealing and associated method of production,” WO 2014/188288 A1, 2014.
- [281] COMSOL, “COMSOL Multiphysics,” 2020. [Online]. Available: [www.comsol.fr](http://www.comsol.fr).
- [282] Math2Market, “GeoDict,” 2021. [Online]. Available: <https://www.math2market.com/Solutions/aboutGD.php>.
- [283] M. Chouchane, A. Rucci, and A. A. Franco, “A Versatile and Efficient Voxelization-Based Meshing Algorithm of Multiple Phases,” *ACS Omega*, vol. 4, no. 6, pp. 11141–11144, 2019.
- [284] M. Chouchane, E. N. Primo, and A. A. Franco, “Mesoscale Effects in the Extraction of the Solid-State Lithium Diffusion Coefficient Values of Battery Active Materials: Physical Insights from 3D Modeling,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 7, pp. 2775–2780, 2020.
- [285] A. Bielefeld, D. A. Weber, and J. Janek, “Modeling Effective Ionic Conductivity and Binder Influence in Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, no. 11, pp. 12821–12833, 2020.
- [286] A. Bielefeld, D. A. Weber, and J. Janek, “Microstructural Modeling of Composite Cathodes for All-Solid-State Batteries,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 3, pp. 1626–1634, 2019.
- [287] S. Yubuchi, S. Teragawa, K. Aso, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Preparation of high lithium-ion conducting  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  solid electrolyte from ethanol solution for all-solid-state lithium batteries,” *J. Power Sources*, vol. 293, pp. 941–945, 2015.
- [288] J. Ruhl, L. M. Riegger, M. Ghidui, and W. G. Zeier, “Impact of Solvent Treatment of the Superionic Argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  on Solid-State Battery Performance,” *Adv. Energy Sustain. Res.*, vol. 2000077, pp. 1–10, 2021.
- [289] C. Yu *et al.*, “Facile Synthesis toward the Optimal Structure-Conductivity Characteristics of the Argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  Solid-State Electrolyte,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 10, no. 39, pp. 33296–33306, 2018.
- [290] S. Yubuchi, H. Tsukasaki, A. Sakuda, S. Mori, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Quantitative analysis of crystallinity in an argyrodite sulfide-based solid electrolyte synthesized *via* solution processing,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 25, pp. 14465–14471, 2019.
- [291] R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, J. Douglade, and G. Robert, “Synthèse, structure cristalline et analyse vibrationnelle de l’hexathiohypodiphosphate de lithium  $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ ,” *J. Solid State Chem.*, vol. 43, no. 2, pp. 151–162, 1982.
- [292] C. Dietrich *et al.*, “Synthesis, Structural Characterization, and Lithium Ion Conductivity of the Lithium Thiophosphate  $\text{Li}_2\text{P}_2\text{S}_6$ ,” *Inorg. Chem.*, vol. 56, no.

- 11, pp. 6681–6687, 2017.
- [293] H. Tsukasaki, S. Mori, H. Morimoto, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Direct observation of a non-crystalline state of  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$  solid electrolytes,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, p. 4142, Dec. 2017.
- [294] M. Xuan *et al.*, “Ultrafast solid-state lithium ion conductor through alloying induced lattice softening of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 6, no. 39, pp. 19231–19240, 2018.
- [295] M. Makino, H. Mochizuki, and T. Mimura, “Solid Electrolyte Composition, Solid Electrolyte-Containing Sheet, All-Solid State Secondary Battery, And Methods for Manufacturing Solid Electrolyte-Containing Sheet and All-Solid State Secondary Battery,” US2019/0088994A1, 2019.
- [296] T. Mimura, H. Mochizuki, and M. Makino, “Solid Electrolyte-Containing Sheet, Solid Electrolyte Composition, All-Solid State Secondary Battery, and Methods for Manufacturing Solid Electrolyte-Containing Sheet and All-Solid State Secondary Battery,” US20190/356019A1, 2019.
- [297] K. Kato, “All-Solid-State Battery and Method for Manufacturing the Same,” US2015/0147659A1, 2015.
- [298] S. Kojima, “Method for Producing all-Solid-State Battery,” US2020/0136191A1, 2020.
- [299] N. Suzuki, N. Yashiro, T. Yamada, and Y. Aihara, “All-Solid-State Secondary Battery And Method Of Charging The Same,” US2019/0157723A1, 2019.
- [300] J.-P. Lee, J.-Y. Kim, H.-S. Kim, E.-K. Mok, S.-H. Woo, and H.-R. Jung, “Electrode for All Solid-State Battery Including Solid Electrolyte,” US2020/0006819A1, 2020.
- [301] O. M. Kwon *et al.*, “Fabrication Method of Electrode for All-Solid Cell,” US010,411,247B2, 2019.
- [302] Y. S. Yoon *et al.*, “Electrode Active Material Slurry Preparation Method Thereof, and All-Solid Secondary Battery Comprising the Same,” US2019/0341616A1, 2019.
- [303] S. Yubuchi, M. Deguchi, M. Tatsumisago, A. Hayashi, and M. Uematsu, “Lithium-Ion-Conducting Argyrodite-Type  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) Solid Electrolytes Prepared by a Liquid-Phase Technique Using Ethanol as a Solvent,” *ACS Appl. Energy Mater.*, vol. 1, no. 8, pp. 3622–3629, 2018.
- [304] K. H. Park *et al.*, “Solution-Processable Glass  $\text{LiI}-\text{Li}_4\text{SnS}_4$  Superionic Conductors for All-Solid-State Li-Ion Batteries,” *Adv. Mater.*, vol. 28, no. 9, pp. 1874–1883, 2016.
- [305] 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 Lett.*, vol. 17, no. 5, pp. 3013–3020, 2017.
- [306] S. Teragawa, K. Aso, K. Tadanaga, A. Hayashi, and M. Tatsumisago, “Liquid-

- phase synthesis of a  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  solid electrolyte using N-methylformamide for all-solid-state lithium batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 14, p. 5095, 2014.
- [307] F. Li, Z. Men, S. Li, S. Wang, Z. Li, and C. Sun, “Study of hydrogen bonding in ethanol-water binary solutions by Raman spectroscopy,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 189, pp. 621–624, 2018.
- [308] M. Claudino, J. M. Mathevet, M. Jonsson, and M. Johansson, “Bringing d-limonene to the scene of bio-based thermoset coatings via free-radical thiol-ene chemistry: Macromonomer synthesis, UV-curing and thermo-mechanical characterization,” *Polym. Chem.*, vol. 5, no. 9, pp. 3245–3260, 2014.
- [309] D. Karimian, B. Yadollahi, and V. Mirkhani, “Dual functional hybrid-polyoxometalate as a new approach for multidrug delivery,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 247, pp. 23–30, 2017.
- [310] P. L. Durand, G. Chollet, E. Grau, and H. Cramail, “Versatile cross-linked fatty acid-based polycarbonate networks obtained by thiol-ene coupling reaction,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 1, pp. 145–150, 2019.
- [311] I. Hanghofer *et al.*, “Substitutional disorder : structure and ion dynamics of the argyrodites  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ,  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Br}$  and  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{I}$ ,” vol. 12, pp. 8489–8507, 2019.
- [312] X. Feng *et al.*, “Enhanced ion conduction by enforcing structural disorder in Li-deficient argyrodites  $\text{Li}_{6-x}\text{PS}_{5-x}\text{Cl}_{1+x}$ ,” *Energy Storage Mater.*, vol. 30, no. April, pp. 67–73, 2020.
- [313] G. O. Hartley *et al.*, “Is nitrogen present in  $\text{Li}_3\text{N}.\text{P}_2\text{S}_5$  solid electrolytes produced by ball milling?,” *Chem. Mater.*, vol. 31, pp. 9993–10001, Nov. 2019.
- [314] A. V. Kurzin, A. N. Evdokimov, V. S. Golikova, and O. S. Pavlova, “Solubility of sodium sulfide in alcohols,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 55, no. 9, pp. 4080–4081, 2010.
- [315] J. Mosa and M. Aparicio, “Sol-Gel Synthesis of Nanocrystalline Mesoporous  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  Thin-Films as Anodes for Li-Ion Microbatteries,” *Nanomaterials*, vol. 10, no. 1369, 2020.
- [316] S. J. Sedlmaier *et al.*, “ $\text{Li}_4\text{PS}_4\text{I}$ : A  $\text{Li}^+$  Superionic Conductor Synthesized by a Solvent-Based Soft Chemistry Approach,” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 4, pp. 1830–1835, Feb. 2017.

Les travaux de recherche de cette thèse s'inscrivent dans la dynamique industrielle du développement de batteries-tout-solide pour, premièrement, remplacer les électrolytes liquides des batteries Li-ion qui contiennent des solvants organiques inflammables, et deuxièmement, utiliser du lithium métallique comme anode afin d'améliorer la densité d'énergie massique et/ou volumique de la cellule. Pour cela, le composé  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  a été synthétisé et utilisé comme électrolyte solide dans des batteries assemblées par compression uniaxiale de poudres à température ambiante (voie sèche). Des verrous scientifiques et technologiques ont été identifiés lors de cette étude : les réactions parasites entre électrolyte et matériau actif impliquant la protection de ce dernier par un enrobage inerte, ou encore l'importance du contrôle de la pression lors de l'assemblage et du cyclage de la batterie. Une dimension plus industrielle a été donnée au projet par la suite avec des essais de mise en solution de l'électrolyte solide, dans l'optique de développer un procédé d'enduction d'électrodes par voie liquide, plus adapté aux lignes de production des batteries actuelles. La suspension des particules dans un solvant a montré ses limites, et nous avons fait le choix de la dissolution de l'électrolyte. Cette étude largement discutée dans la dernière partie du manuscrit, a eu pour objectif de bien disperser l'électrolyte dans l'électrode composite, en plus de l'enrobage de la matière active par l'électrolyte solide, pour une meilleure percolation ionique.

Mots clés : Batteries-tout-solide, Electrolytes solides, Argyrodite, Mécanosynthèse, Stabilité électrochimique, Cellule bipolaire, Enrobage

This thesis work belongs to the actual industrial dynamic around all-solid-state batteries development. We aim, firstly, to replace the liquid electrolytes by solid one in conventional Li-ion batteries, and secondly, to use lithium metal as anode material for more volumetric and gravimetric energy density. For this purpose, the  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  compound was synthesised and used as solid electrolyte in dry-assembled batteries obtained by uniaxial compression of powders at room temperature. Scientific and technological issues were identified during this study: parasitic reactions between electrolyte and active material involving the protection of the latter by an inert coating, and/or the importance of pressure control during battery assembly and cycling. For a future industrial application, we tried to formulate our electrodes in wet/liquid process as the conventional Li-ion batteries. The suspension of particles in a solvent has shown its limits and we have chosen to dissolve the solid electrolyte in the mixing step. This study, widely discussed in the last part of the manuscript, aimed to properly disperse the electrolyte in the electrode composite, in addition to the coating of the active material's particles by the solid electrolyte, for better ionic percolation.

Keywords : All-solid-state batteries, Solid electrolytes, Argyrodite, Mecanosynthesis, Electrochemical stability, Bipolar cell, Coating