



**HAL**  
open science

# Etude des interfaces électrode/électrolyte dans des batteries tout organiques tout solides.

Jef Canals

► **To cite this version:**

Jef Canals. Etude des interfaces électrode/électrolyte dans des batteries tout organiques tout solides.. Génie chimique. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2022. Français. NNT : 2022PAUU3073 . tel-04328133

**HAL Id: tel-04328133**

**<https://theses.hal.science/tel-04328133>**

Submitted on 7 Dec 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.

# UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

ÉCOLE DOCTORALE SEA

SCIENCES EXACTES ET LEURS APPLICATIONS

## THÈSE

pour obtenir le titre de

**Docteur**

de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

**Mention : CHIMIE-PHYSIQUE**

Présentée et soutenue par

**Jef CANALS-RICLOT**

**Etudes des interfaces électrodes/électrolytes dans des batteries tout  
organiques tout solides**

Thèse dirigée par Rémi DEDRYVÈRE

co-encadrée par Vincent SEZNEC

soutenue le 06 Décembre 2022

### Jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Fannie ALLOIN	- Directrice de recherche CRNS au LEPMI à Grenoble
	Jolanta SWIATOWSKA	- Directrice de recherche CNRS à l'IRCP Chimie Paris Tech
<i>Examineurs :</i>	Delphine FLAHAUT	- Maître de conférences à l'UPPA, IPREM
	Jean-Marc SOTIROPOULOS	- Directeur de recherche CNRS à l'IPREM à Pau
<i>Co-encadrant :</i>	Vincent SEZNEC	- Maître de conférences HDR à l'Université de Picardie Jules Verne, LRCS à Amiens
<i>Directeur :</i>	Rémi DEDRYVÈRE	- Professeur à l'UPPA, IPREM



---

## Remerciements

Avant tout il me semble important de remercier l'IPREM, le Plateau Xrise et le LRCS pour m'avoir accueilli pendant ces trois années. Je remercie grandement Rémi Dedryvère et Vincent Seznec pour l'opportunité qu'ils m'ont donné de faire une thèse dans ces deux laboratoires sur un sujet particulièrement intéressant mais aussi pour leur encadrement scientifique et pédagogique, la confiance, le temps accordé, les nombreux conseils, leur patience et leur disponibilité. Un immense merci pour m'avoir relu et corrigé sur les nombreux rapports et présentations ainsi que sur le manuscrit.

Je remercie aussi, grandement, Fannie Alloin, Jolanta Swiastowska, Delphine Flahaut, Jean Marc Sotiropoulos et Vincent Seznec pour avoir accepté d'évaluer mon travail en intégrant mon jury de thèse et pour avoir apporté un regard critique sur les différents résultats obtenus lors de la discussion menée le jour de la soutenance.

Je n'oublie pas de remercier tous mes collaborateurs au sein du projet DEOSS. Matthieu Becuwe du LRCS, Franck Dolhem du LG2A et Phillippe Poizot de l'IMN pour leur temps et leur expertise en chimie organique et plus généralement leur investissement tant scientifique qu'humain. Je pense aussi à mon collègue et très bon ami Boris Irié-Bi qui a fait sa thèse en même temps que moi. Je tiens à le remercier pour son temps, sa bonne humeur, sa manière de faire de la chimie verte et nos discussions aussi houleuses ou hilarantes qu'elles ont pu être.

Au LRCS, je tiens à remercier tous les gens que j'ai pu côtoyer et qui m'ont aidé, lorsque j'étais en missions, et plus particulièrement Cedric Barcha, Boris Irié-Bi, Tristant Lombard et Vincent Pignier pour les nombreuses heures qu'ils ont passées à me montrer le fonctionnement des appareillages mais aussi pour les nombreuses heures passées aux bars pour décompresser ! Sans oublier mon co-directeur, Vincent Seznec, pour son encadrement, son temps et sa sincérité.

A l'IPREM je tiens à remercier le personnel administratif et plus particulièrement Joelle Buron et Danielle Berges mais aussi tous les membres du plateau X-rise : JB, Dom, Cecile, Jojo, J-C, Hervé, Yann, Lenaic, Delphine pour l'aide et le temps qu'ils m'ont tous accordé. Merci pour nos discussions scientifiques et techniques qui m'ont beaucoup appris mais aussi les échanges humains (politique, sportif...) que j'ai pu avoir avec chacun d'entre vous.

Merci aussi à Julien, Isidoro ,Nick, Mathieu, Camille et Muath pour les bons moments passés au labo ou ailleurs, les nombreux échanges scientifique ou non, nos soirées et nos dégustation/gueuleton !

Je remercie aussi tout particulièrement Mathieu Caspar pour la feuille blanche qu'il m'a passé un jour de grande nécessité, Julien Morey pour les nombreux rotavapage dégustatif que l'on a fait ensemble, Cedric Barcha pour m'avoir initié aux bienfaits des sulfures, Boris Irié-Bi pour sa chimie verte comme l'essence de ma voiture, Camille Ferris pour son esprit critique sur nos débauche de bars et Jean-Bernard Ledeuil pour les sympathique livraisons RS des vendredi midi (quels délicieux cépages ! un matos de pro assurément !).

Je remercie aussi toutes les autres personnes que j'ai pu croiser à l'IPREM ou avec qui j'ai pu travailler pendant ces 3 années.

Merci aussi à toutes les personnes qui m'ont transmis la curiosité et la passion pour la science lors de mes études à l'UBFC : Abdes Et Taouil, Francis Touyeras, Michel Rebetez, JMM ; au CERN et chez Airbus

I also have a big thought for my friends : Vito, Patrick, Simone, Max, Axel, Hugo, Javi, Norbert (and the others) who shares few months with me but who gave me a lot. I don't think that I would continue the science without them ! Thank you so much !

Une grosse pensée à mes amis : Alex, Aurélien, Nourredine, PO, Ypeng, Thibault, martin et tous les autres qui m'ont supporté au quotidien (ce qui n'est pas forcément facile).

Pour finir, je remercie ma famille (aussi grande soit elle) pour m'avoir toujours soutenu, supporté et encouragé dans toutes les épreuves et les bons moments que j'ai pu vivre au cours de ces 28 années.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 État de l'art</b>	<b>5</b>
1.1 Batteries Li-ion	5
1.1.1 Histoire	5
1.1.2 Principe de fonctionnement et théorie	8
1.1.3 Batteries commercialisées actuellement	11
1.1.4 Limites des systèmes actuels	12
1.2 Batteries tout organique liquide	14
1.2.1 Matériaux organiques électroactifs (MOE)	14
1.2.2 MOE pour électrodes positives	17
1.2.3 Matériaux actifs pour électrodes négatives	24
1.2.4 Électrolytes liquides	27
1.2.5 Limites des matériaux actifs organiques dans les systèmes à électrolytes liquides	30
1.3 Batteries tout solide	31
1.3.1 Concept et électrochimie	31
1.3.2 Électrolytes solides polymères	33
1.3.3 Électrolytes solides inorganiques	34
1.3.4 Limites des électrolytes solides	38
1.4 Conclusion et positionnement de la thèse	39
<b>2 Méthodes expérimentales</b>	<b>41</b>
2.1 Fabrication des batteries	41
2.1.1 Composites inorganiques	41
2.1.2 Batteries inorganiques et swagelok-cell	42
2.1.3 Encre d'électrodes organiques	44
2.1.4 Batteries tout organiques et piles bouton	45
2.2 Cyclages et études électrochimiques	46
2.2.1 Cyclage galvano-statique	47
2.3 Spectroscopie XPS	49
2.3.1 Principe physique et fonctionnement de la technique	49
2.3.2 Analyses de routine et traitements des données	56
2.3.3 Lithiation in-situ	59

2.3.4	HAXPES . . . . .	60
<b>3</b>	<b>Batteries à matériaux actifs organiques et électrolyte inorganique</b>	<b>63</b>
3.1	Introduction . . . . .	63
3.2	Matériaux d'électrodes positives dérivés de la benzoquinone . . . . .	64
3.2.1	La DAAQ : 2,6-diamino-anthraquinone . . . . .	65
3.2.2	La tétra-méthoxy-benzoquinone : TMQ . . . . .	71
3.2.3	Le Li <sub>4</sub> -p-DHBDS . . . . .	75
3.2.4	La Mg-D-Lawsone . . . . .	80
3.2.5	Conclusion . . . . .	83
3.3	Di-imides aromatiques pour électrode positive . . . . .	84
3.3.1	Le Li <sub>2</sub> pyromellitic-diimide : Li <sub>2</sub> -PMDI . . . . .	84
3.3.2	Le Pérylène diimide : PDI . . . . .	86
3.3.3	Conclusion . . . . .	91
3.4	Carboxylate de lithium pour électrode négative . . . . .	91
3.4.1	Le bi-phényl-di-carboxylate de lithium : Li <sub>2</sub> -BPDC . . . . .	92
3.4.2	Conclusion . . . . .	96
3.5	Conclusion . . . . .	96
<b>4</b>	<b>La TCNQ et ses dérivés (LiTCNQ et TTF-TCNQ) : association avec l'argyrodite</b>	<b>99</b>
4.1	Introduction . . . . .	99
4.2	Études sur la TCNQ et son dérivé mono-lithié : LiTCNQ . . . . .	100
4.3	Étude d'un complexe à transfert de charges : TTF-TCNQ . . . . .	115
4.3.1	Matériau actif . . . . .	115
4.3.2	Réactivité avant cyclage . . . . .	118
4.3.3	Résultats électrochimiques et réactivité interfaciale . . . . .	119
4.4	Conclusion . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Vers une batterie "tout solide" "tout organique"</b>	<b>125</b>
5.1	Introduction . . . . .	125
5.2	Faisabilité d'une batterie tout solide à base de COF . . . . .	127
5.2.1	Covalent Organic Framework . . . . .	127
5.2.2	COFs imprégnés . . . . .	130
5.2.3	Stabilité vis-à-vis du lithium métal et des matériaux actifs . . . . .	131
5.2.4	Cyclage électrochimique . . . . .	136
5.3	Étude du COF en systèmes LMP (lithium métal polymère) . . . . .	137
5.3.1	Introduction . . . . .	137

---

5.3.2	Système LMP avec un électrolyte PEO/COF . . . . .	137
5.4	Conclusion . . . . .	148
<b>Conclusion générale et Perspective</b>		<b>151</b>
5.5	Conclusion sur les systèmes à l'argyrodite . . . . .	151
5.6	Conclusion sur les systèmes tout organiques . . . . .	152
5.7	Perspectives . . . . .	154
<b>Bibliographie</b>		<b>157</b>
<b>Annexes</b>		<b>175</b>
<b>A Autres matériaux actifs envisagés et données supplémentaires</b>		<b>177</b>
A.1	Le naphthalène di-carboxylate de lithium : Li <sub>2</sub> -NDC . . . . .	177
A.2	Étude d'un complexe à transfert de charges : TTF-TCNQ . . . . .	180
A.3	Faisabilité d'une batterie tout solide à base de COF . . . . .	181





# Introduction

Depuis plusieurs décennies, l'explosion démographique accompagnée du changement drastique de mode de vie et de la mondialisation des moyens de productions lié à l'augmentation de l'utilisation des technologies nomades et connectées (smartphone, internet et grille de serveur mondiale) et des moyens de transports engendrent une augmentation exponentielle de la demande en énergie, et plus particulièrement en énergie électrique. Pour résoudre ce problème de consommation d'énergie, l'humanité s'est principalement tournée vers l'utilisation des énergies fossiles (charbon, gaz et pétrole) dans le domaine des transports (bateaux, avions, camions, voitures) et de la production d'électricité. De plus, la raréfaction des ressources (les gisements s'épuisant et étant de plus en plus difficile d'accès) et les fortes tensions géopolitiques actuelles notamment avec la Russie et au Moyen-Orient engendrent une augmentation très importante des prix de l'énergie. Si l'on ajoute à cela, la nécessité d'une transition écologique franche et rapide, causée par l'urgence climatique qui touche notre planète justement liée à l'utilisation massive des ressources fossiles comme le pétrole, il devient extrêmement important de changer drastiquement nos modes de production d'énergie vers l'utilisation de ressources renouvelables.

Cependant, le passage à une production basée sur des énergies renouvelables (éolien, solaire, hydroélectrique...), est encore freiné par le fait qu'elles restent et resteront intermittentes (c'est-à-dire qu'elles ne produisent pas de manière continue) ce qui n'est pas en accord avec la demande quotidienne en énergie et les innovations des technologies nomades. Ces nouveaux modes de production nous demandent donc de développer des nouvelles technologies de stockage efficaces de l'énergie. Une des pistes les plus intéressantes est le stockage électrochimique de l'énergie qui permet de transformer l'énergie électrique en énergie chimique de manière réversible, avec un bon rendement et en étant très facilement adaptable en termes de poids, de capacité de stockage ou même de tension/intensité redélivrée.

Parmi les systèmes de stockages électrochimiques de l'énergie, les batteries Li-ion sont actuellement les plus développées, les plus connues et les plus utilisées notamment pour les technologies d'électroniques nomades et les véhicules électriques. Cependant, leur utilisation à grande échelle pose encore des problèmes écologiques, éthiques et de sécurité. Les problèmes les plus connus du grand public sont liés à la sécurité de ces systèmes. On pense notamment à l'explosion des batteries causée par la croissance de

dendrites de lithium, des électrolytes inflammables et de la forte instabilité des matériaux d'électrode positive chargés. Bien que ces systèmes soient globalement très sûrs, il existe quand même une probabilité non négligeable d'accident qui pourrait avoir un coût humain ou économique très élevé. Les industriels et les chercheurs cherchent donc une solution efficace et économiquement viable pour résoudre ces problèmes de sécurité. Une des solutions les plus envisagées pour résoudre les problèmes de sécurité des batteries est l'utilisation d'un électrolyte solide inorganique qui serait donc non-inflammable, moins sensible à la température (moins de pertes de capacité avec le froid) et surtout bien plus stable chimiquement, électrochimiquement et mécaniquement en enlevant toute possibilité de contact des électrodes.

Les premiers électrolytes solides ont fait leur apparition dans les années 60 et l'alumine  $\beta$  permit le développement des premiers systèmes tout-solide (ZEBRA pour Zero Emissions Batteries Research Activity). La recyclabilité de ce matériau, son abondance et sa très faible conductivité électronique étaient très intéressantes mais sa faible conductivité ionique à température ambiante a fortement limité sa diffusion vers le grand public. Avec le temps, de nombreux matériaux ayant une bonne conductivité ionique à température ambiante ont été développés comme le LGPS ( $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  :  $\sigma = 1,2 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $T_{amb}$ ) ou l'argyrodite ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  :  $\sigma > 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $T_{amb}$ ).

La technologie tout-solide bulk reste cependant freinée par deux verrous très importants. Le premier est la méthode de mise en forme des électrolytes solides inorganiques nécessitant souvent un frittage par pressage à haute température ce qui ne permet pas la fabrication de batteries avec les méthodes et machines actuellement utilisées dans l'industrie. Le deuxième, et le plus important, est le grand nombre de problèmes interfaciaux engendrés par ces systèmes comme la perte ou le mauvais contact entre les différentes particules (apportant une grande résistance au transfert des ions lithium), les problèmes de stabilité et de compatibilité chimique ou électrochimique entre les différents composants mais aussi l'interdiffusion d'espèces aux interfaces. Toutes ces interactions limitent la durée de vie des systèmes et nécessitent encore beaucoup d'études de caractérisation des mécanismes mis en jeu aux interfaces pour optimiser ces systèmes. L'étude de ces mécanismes et de ces interfaces est l'objectif majeur de cette thèse et est rendu possible par de nombreuses méthodes mais la plus adaptée est de loin l'analyse de surface par spectroscopie de photoélectrons (XPS) et dont le choix est justifié au cours du chapitre 2.

Cependant, dans le contexte géopolitique et climatique actuel, le problème majeur posé par ce type de batteries est lié à l'éthique et à l'écologie. En effet, l'extraction et le

traitement des différents minéraux qui constituent les matériaux présents dans les batteries, comme le cobalt ou le nickel, sont extrêmement polluants et réalisés avec très peu de considération écologique ou éthique.

En effet les différents oxydes de métaux présents dans les batteries sont principalement extraits en Afrique (Congo) ou en Russie avant d'être expédiés en Chine pour la production des batteries. Le plus souvent l'extraction et le traitement sont faits dans de très mauvaises conditions de travail (esclavage, travail des enfants...) et avec des normes environnementales quasi inexistantes.

Dans l'objectif de résoudre ces problèmes éthiques et écologiques, des batteries au Lithium basées sur des matériaux organiques bio-sourçables et recyclables sont étudiées. Les matériaux organiques offrent en effet d'énormes avantages. Ils sont basés sur des éléments très abondants avec une réelle possibilité d'être issus de ressources renouvelables. Leurs faibles masses molaires et leurs possibilités d'échanger beaucoup d'ions lithium leur donnent aussi une très grande capacité spécifique. Cependant, dans l'état actuel, les batteries organiques avec un électrolyte liquide ont une faible durée de vie et sont donc non commercialisables. En effet, la plupart des matériaux organiques pouvant servir de matériaux d'électrodes (souvent dérivés de la quinone, de carboxylates de lithium aromatiques ou d'amines aromatiques) souffrent d'une grande solubilité dans la grande majorité des solvants utilisés dans les électrolytes classiques (mélange de carbonate organique : EC, DEC...). Ces batteries souffrent donc d'une très rapide perte de performance et donc d'une durée de vie très faible rendant ces batteries pratiquement inutilisables. Une des solutions à ce problème serait de développer des batteries organiques tout solide. C'est dans ce contexte que s'inscrit ce travail de thèse débuté en 2019 dans le cadre du projet ANR DEOSS (**DE**velopment of **O**rganic batteries with **S**olid-**S**tate electrolytes) qui est une collaboration entre 4 laboratoires CNRS et est coordonné par le LG2A :

- Le LRCS (Université de Picardie Jules Verne),
- Le LG2A (Université de Picardie Jules Verne),
- L'IMN (Université de Nantes),
- L'IPREM (Université de Pau et des Pays de l'Adour).

L'objectif de ce projet est donc de développer des batteries Li-ion tout organique et tout solide qui permettraient donc d'avoir des systèmes de stockages électrochimiques de l'énergie sûrs, éthiques et écologiques. Le projet DEOSS s'articule autour de plusieurs points :

- la synthèse des matériaux actifs d'électrodes et des électrolytes organiques solides ainsi que la caractérisation (LG2A, IMN, LRCS) de leurs propriétés physico-chimiques et électrochimiques.
- la fabrication et la caractérisation électrochimique des batteries (LRCS)
- la caractérisation des surfaces et des interfaces des matériaux actifs, électrolytes, électrodes et batteries par différentes techniques d'analyses de surfaces et de matériaux (IPREM)

Mes travaux de thèses sont l'objet des deux derniers points tandis que le premier point est l'objet d'une autre thèse de doctorat réalisée par B. Irié-Bi au sein du LRCS et du LG2A. Tous les résultats obtenus lors de ce travail de thèse seront présentés en 5 chapitres.

Le premier chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'étude détaillée de l'état de l'art sur les batteries Li-ion, sur les matériaux électroactifs organiques et leur fonctionnement ainsi que sur les électrolytes solides inorganiques et organiques.

Le second chapitre portera sur l'explication détaillée des méthodes analytiques et des différents procédés de formulation et de fabrication utilisés pour mes travaux.

Dans le troisième chapitre, nous nous concentrerons sur l'étude de matériaux actifs prometteurs (quinones, diimide aromatique et dicarboxylate de lithium) dans des systèmes tout solide avec un électrolyte inorganique sulfure dans l'objectif d'étudier et de comprendre la réactivité de ces matériaux et les mécanismes mis en jeu aux interfaces électrodes/électrolyte.

Le quatrième chapitre se concentrera sur un matériau d'électrode positive à haute conductivité électronique et haut potentiel : la TCNQ. Nous étudierons aussi des dérivés de la TCNQ comme son dérivé lithié mono-réduit (LiTCNQ) ou le complexe à transfert de charges TTF-TCNQ. Ces matériaux seront également étudiés en utilisant toujours l'argyrodite comme électrolyte solide afin de comprendre les différents problèmes de cyclabilité que nous avons.

Le cinquième et dernier chapitre sera donc dédié aux études réalisées sur des systèmes tout solide et 100% organique. Nous présenterons les résultats obtenus avec des systèmes utilisant l'électrolyte solide organique développé pendant le travail de thèse B. Irié-Bi.

# État de l'art

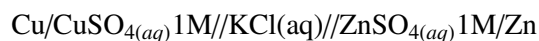
---

## 1.1 Batteries Li-ion

### 1.1.1 Histoire

L'histoire des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie commence avec la découverte de l'électricité par Alessandro Volta durant le 18<sup>ème</sup> siècle et avec l'invention, par Volta, de la première batterie primaire (système ne pouvant pas être rechargé). La pile Volta consiste en un empilement de plaques de zinc et de cuivre séparées par des lamelles de coton imbibées de saumure et recouverte de cire. Il n'y aura que très peu d'évolution du système de Volta avant le milieu du 19<sup>ème</sup> siècle.

En 1836, le britannique John Daniell met au point un nouveau système de batterie primaire bien plus performant et toujours basé sur le couple zinc cuivre. La pile Daniell est constituée d'une lame de cuivre et d'une lame de zinc plongées, respectivement, dans une solution 1M de  $\text{CuSO}_4$  et de  $\text{ZnSO}_4$ , reliées par un pont salin de Chlorure de potassium.



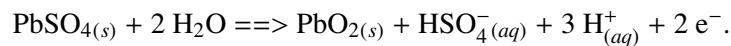
Les piles Volta et Daniell fonctionnent toutes les deux sur le même principe électrochimique. La tension de 1,1 V délivrée par ces deux piles est la différence de potentiel entre les couples  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$  (-0,762 V vs ESH) et  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  (0,34 V vs ESH). Le fonctionnement de ces piles engendre l'oxydation du zinc ( $\text{Zn}_{(s)} \rightarrow \text{Zn}_{(aq)}^{+2} + 2e^-$ ) et la réduction du cuivre ( $\text{Cu}_{(aq)}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ ). Ces deux piles fonctionnent donc jusqu'à la consommation totale du cuivre en solution ou de l'électrode de zinc. L'oxydation du cuivre n'étant pas possible en milieu sulfate ou dans la saumure, ces deux piles ne peuvent pas être rechargées.

Les premiers accumulateurs secondaires (batteries pouvant être rechargées)[1] font leur apparition au milieu du 19ème siècle avec l'invention, par Gaston Planté en 1859, de la batterie plomb-acide [2, 3] (électrodes de Pb et  $\text{PbO}_2$  plongé dans l' $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Ce système est encore très utilisé aujourd'hui notamment dans l'automobile (batterie de démarrage pour les voitures thermiques) et dans les onduleurs. Lors de la décharge de l'accumulateur,

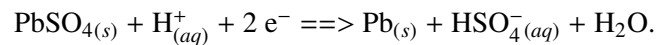
des cristaux de sulfate de plomb se déposent sur les deux électrodes selon les réactions suivantes :

- A l'électrode positive,  $\text{PbO}_2 + \text{HSO}_4^- (aq) + 3 \text{H}^+ (aq) + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- A l'électrode négative,  $\text{Pb} + \text{HSO}_4^- (aq) \rightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}^+ (aq) + 2 \text{e}^-$

Pendant la charge, à l'électrode positive, le sulfate de plomb est oxydé en dioxyde de plomb  $\text{PbO}_2$  selon cette réaction :



A l'électrode négative, le sulfate de plomb est réduit en plomb métal :



Le couple  $\text{Pb}/\text{PbO}_2$  permet d'obtenir une tension de 2,1 V. Ce type d'accumulateur présente une densité énergétique d'environ 30 à 40 Wh/kg.

En 1899, un système basé sur le nickel et le cadmium et offrant une densité énergétique bien plus importante que les systèmes plomb-acide est mis au point par Waldmar Jungner, un Suédois. En 1947, Neumann réussit à étanchéifier complètement l'accumulateur permettant d'améliorer les performances et la sécurité du système. Les accumulateurs nickel cadmium délivrent une tension nominale de 1,2 V avec une densité énergétique de 40 à 60 Wh/kg. Pendant la charge, l'électrode d'hydroxyde de nickel s'oxyde en oxyhydroxyde de nickel (de  $\text{Ni}^{2+}$  à  $\text{Ni}^{3+}$ ) et l'électrode d'hydroxyde de cadmium se réduit en cadmium métal ( $\text{Cd}^{2+}$  à  $\text{Cd}$ ) et inversement lors de la décharge. Vingt ans plus tard, le système Ni-Métal-hydrure est mis au point ayant une densité énergétique plus importante que les accumulateurs Ni-Cd. Les système NiMH fonctionne sur le même principe que les accumulateurs Ni-Cd mais le cadmium est remplacé par un alliage hydrurable à base de lanthane et de nickel ( $\text{LaNi}_5$ ) qui se réduira sous forme d'hydrure métallique lors de la charge.

Au début des années 1970, les premiers systèmes au lithium [4] font leur apparition en présentant de nombreux avantages :

- L'utilisation de lithium métallique pour l'électrode négative permet une densité énergétique et une capacité inédite grâce à la très faible masse volumique et faible masse molaire du lithium métallique comme on peut le voir sur la figure 1.1.
- Le potentiel très bas du lithium (-3,04 V/ESH) permet d'avoir une très bonne tension de sortie des piles.

Pendant, ces systèmes n'ont pas la possibilité d'être des accumulateurs secondaires. En cause, le lithium métal dans l'électrode négative qui cause une croissance de dendrites

de lithium métallique lors de la charge (à bas potentiel, on a réduction des  $\text{Li}^+$  en  $\text{Li}$ ) pouvant entraîner des courts-circuits et donc des incendies.

Les premiers accumulateurs secondaires au lithium ont été développés en 1978 par Goodenough (prix Nobel chimie 2019) et Yazami. [5, 6]. Ces accumulateurs n'utilisent pas de lithium métallique [7] comme électrode mais font circuler des ions  $\text{Li}^+$  d'une électrode à l'autre : c'est la technologie Li-ion [8, 9]. Dans ces systèmes, comme le lithium n'est que sous forme ionique, il ne se trouve jamais sous forme  $\text{Li}^0$  résolvant ainsi les problèmes de sécurité liés à la croissance de dendrites. Les travaux de J.R. Dahn [10, 11] ont beaucoup contribué au développement de la technologie qui a été commercialisée en 1991 par SONY avec un système :

- électrode positive : LCO (oxyde de cobalt lamellaire lithié :  $\text{LiCoO}_2$ )
- électrode négative : graphite
- électrolyte :  $\text{LiPF}_6$  dissout dans un mélange d'éthylène carbonate et de diéthyl-carbonate (EC/DEC).[12]

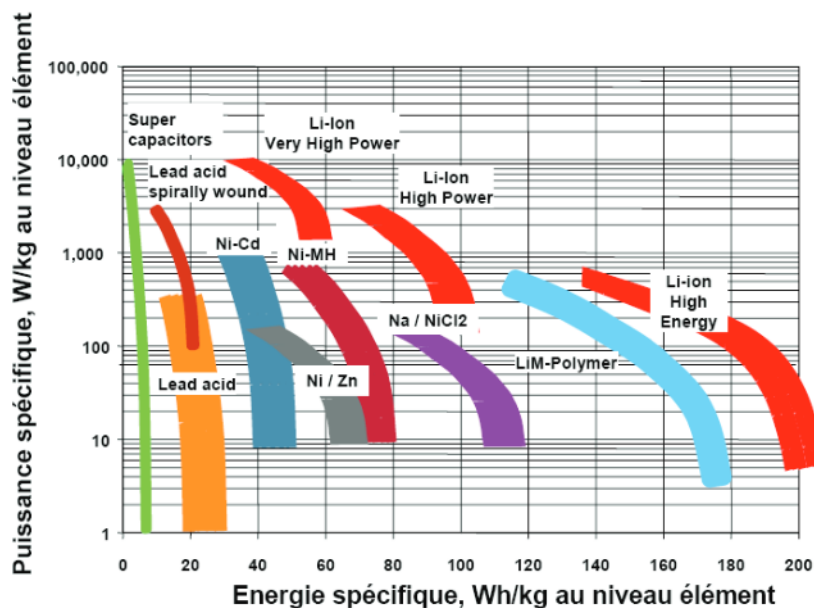


FIGURE 1.1 – comparaison des différents types de batteries en terme de puissance spécifique et d'énergie spécifique [13]

Aujourd'hui, la technologie Li-ion n'a pas beaucoup changé, la plupart des batteries vendues sont toujours basées sur les mêmes électrodes, le sel de lithium de l'électrolyte est, le plus souvent du  $\text{LiTFSI}$  ou du  $\text{LiPF}_6$ . Cependant, il y a des alternatives intéressantes au LCO et au graphite. Les électrodes LFP ( $\text{LiFePO}_4$ ), NMC



( $\text{LiNi}_{1-(y+z)}\text{Mn}_{1-(x+z)}\text{Co}_{1-(x+y)}\text{O}_2$ ) et NCA ( $\text{LiNi}_{1-(y+z)}\text{Co}_{1-(x+z)}\text{Al}_{1-(x+y)}\text{O}_2$ ) se développent de plus en plus en remplacement du LCO grâce à leurs performances bien supérieures mais aussi et surtout grâce à leur teneur plus faible en cobalt qui est très cher, très polluant et très peu éthique par sa provenance et son extraction. Le LTO (lithium titane oxyde) est, quant à lui, un bon remplaçant pour le graphite pour l'électrode négative bien que son potentiel soit nettement supérieur à celui du graphite ce qui diminue la tension fournie par chaque cellule. Bien qu'il y ait une modernisation de la technologie, les batteries lithium-ion n'ont pas connu de grand changement. Cette technologie reste donc chère à produire, polluante (notamment pour l'extraction des matériaux d'électrode comme le cobalt) et est très compliquée et onéreuse à recycler.

Avec l'augmentation exponentielle de la demande pour ce type de batteries, il y a, donc, beaucoup de recherches en cours pour améliorer la technologie Li-ion. Et notamment ses performances, son prix et sa sécurité (pour la mobilité électrique et l'électronique portable). Plusieurs axes sont particulièrement étudiés par la communauté scientifique pour améliorer les systèmes Li-ion :

- Les batteries tout solides utilisant donc un électrolyte solide permettant une mise en forme plus facile pour des formes complexes et de ne plus avoir des électrolytes liquides inflammables et rendant la mise en forme difficile.
- Les batteries lithium-soufre (Li-S).
- Les batteries lithium-air (Li-O<sub>2</sub>)
- Les batteries organiques qui seront le sujet de cette thèse couplées avec la technologie tout solide.

D'autres recherches essaient de transposer la technologie Li-ion à d'autres métaux alcalins ou alcalino-terreux pour résoudre le futur problème de la rareté du lithium :

- Na-ion
- K-ion
- Mg et Ca ion

Ces technologies Métal ion fonctionnent toutes sur les mêmes principes physico-chimiques qui sont détaillés dans le prochain sous-chapitre.

### 1.1.2 Principe de fonctionnement et théorie

Les accumulateurs sont des cellules électrochimiques réversibles. Cela implique que les accumulateurs stockent l'énergie sous forme chimique pour la délivrer sous forme électrique. La capacité à conserver l'énergie d'un tel système vient de la différence de potentiel

entre les deux électrodes. Le potentiel des électrodes vient des propriétés thermodynamiques de la molécule active de chaque électrode. En effet, chaque molécule possède des propriétés thermodynamiques spécifiques (l'enthalpie  $H = U + PV$  et l'entropie  $S$  avec  $U$  l'énergie interne,  $P$  la pression et  $V$  le volume) définissant sa capacité à réagir via l'enthalpie libre de Gibbs ( $G = H - TS$ ). Si une molécule a la possibilité de réagir en échangeant des électrons (oxydo-réduction), il est possible de définir un couple oxydant-réducteur de cette molécule qui sera caractérisé par une différence d'énergie libre ( $\Delta_r G^\circ$ ). Cette différence d'énergie correspond à la facilité à réagir mais aussi à la quantité d'énergie consommée ou libérée lors de la réaction et elle est reliée au potentiel standard  $E^\circ$  (exprimé en V par rapport à une référence : ENH) via :

$$E^\circ = \Delta_r G^\circ / nF$$

Où  $n$  est le nombre d'électrons échangés pendant la réaction et  $F$  est le nombre de Faraday (96485C/mol).

Dans un accumulateur, il y a deux électrodes et donc deux couples oxydant-réducteur ayant chacun un potentiel différent. La différence entre les potentiels des deux couples définit la tension que délivrera l'accumulateur. Le couple ayant le potentiel le plus haut (soit le caractère le plus oxydant) sera réduit naturellement et le couple ayant le potentiel le plus bas (soit le caractère le plus réducteur) sera oxydé naturellement jusqu'à atteindre l'équilibre où soit il n'y a plus de différence de potentiel soit il n'y a plus d'espèce réactive. Dans le cas des batteries on ne parle pas de cathode ou d'anode car chaque électrode va jouer le rôle de cathode et d'anode lors des cycles charge/décharge même si les termes cathode et anode sont très largement utilisés ce qui peut entraîner des confusions. Les électrodes positives (ou cathode) ont un haut potentiel face au Li tandis que les électrodes négatives (ou anode) ont un potentiel le plus proche possible du couple  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . On définit donc deux types d'accumulateurs : les piles qui ne peuvent pas être rechargés car les réactions ne sont pas réversibles et les accumulateurs secondaires (batteries) dont les réactions de cyclages sont réversibles et qui sont donc rechargeables. Les batteries sont donc caractérisées par deux phases réversibles illustrées par la figure 1.2 :

- La décharge :
  - réduction à l'électrode positive qui est donc l'insertion d'ion  $\text{Li}^+$  dans cette électrode,
  - oxydation à l'électrode négative qui est l'extraction d'ion  $\text{Li}^+$  de cette électrode vers l'électrolyte.
- La charge :
  - réduction à l'électrode négative correspondant à l'insertion de  $\text{Li}^+$  dans cette

électrode,

- oxydation à l'électrode positive correspondant à l'extraction d'ion  $\text{Li}^+$  (précédemment inséré) de l'électrode positive.

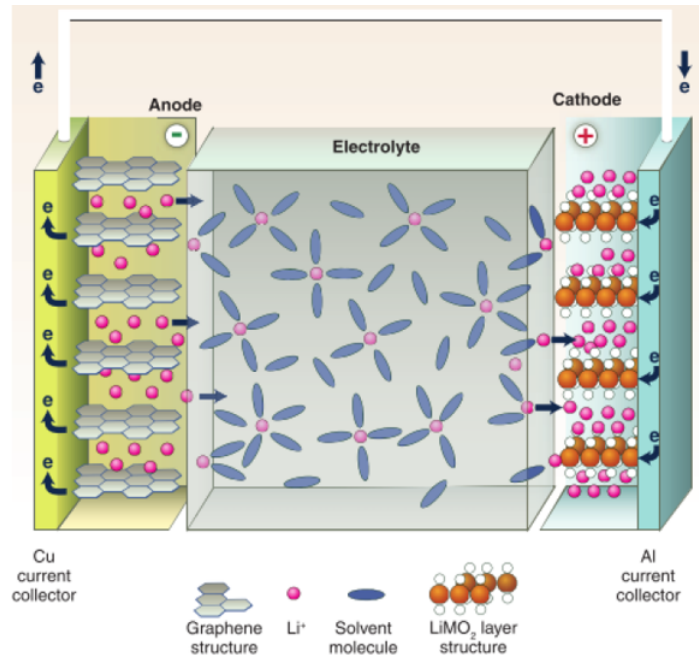


FIGURE 1.2 – schéma d'un accumulateur Li-ion fonctionnant en décharge[14]

En général, les matériaux d'électrodes sont des oxydes métalliques lithiés lamellaires pouvant insérer et désinsérer des ions  $\text{Li}^+$  par oxydo-réduction dans leurs structures cristallines (entre les feuillets, ou tunnel) et sans grande modification de la taille de maille ou de la structure. Ils doivent être bons conducteurs électroniques. On ajoute, sur chaque électrode, un collecteur de courant en aluminium ou cuivre pour aider à capter ou apporter les électrons dans le matériau actif ainsi que pour assurer la stabilité mécanique de l'électrode.

L'électrolyte doit être, en revanche, un bon conducteur des ions lithium mais absolument isolant électronique. Les ions  $\text{Li}^+$  migrent dans l'électrolyte (solvant + sel support ou électrolyte solide) sous l'effet de la différence de potentiel existante (décharge) ou appliquée (charge) entre les matériaux d'électrodes (migration électrochimique sous l'effet du champ électrostatique induit). Dans une moindre mesure, les ions lithium diffusent aussi sous l'effet du gradient de concentration (diffusion) ainsi que par mouvement brownien (convection thermique). On ajoute dans l'électrolyte (afin de prévenir les courts-circuits) un séparateur en polymère poreux imprégné d'électrolyte le plus souvent en polypropylène (cellgard).

Pendant les cyclages, on a formation d'une couche à l'interface électrode négative/électrolyte appelée Solid Electrolyte Interphase (SEI)[15]. La formation de cette couche est causée par des réactions parasites de dégradation de l'électrolyte à la surface du matériau actif. La SEI limite les performance des système mais est nécessaire car elle protège et stabilise les électrodes pour la tenue dans le temps (beaucoup de cycles) mais s'oppose à l'échange des  $\text{Li}^+$  (car elle a une mauvaise conductivité ionique) et capte une partie des électrons (courant électrique) échangés pour se former. La SEI est, cependant, essentielle car elle rend la technologie Li-ion possible.

Les accumulateurs secondaires sont définis par certaines caractéristiques :

- La tension de sortie de la cellule :  $U = \Delta E$ , exprimée en Volts,
- Capacité : quantité de charge stockées dans la batterie ou à une interface,
- capacité massique théorique :

$$C_m (\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{F * \Delta x}{3,6 M}$$

- Energie : quantité d'énergie que la cellule peut délivrer :

$$E = \int U \cdot I \cdot dt = QU,$$

- Puissance :  $P = U \cdot I$ ,
- Rendement coulombique : rapport entre la capacité de charge et de décharge,

$$R = (Q_{\text{charge}}/Q_{\text{décharge}})$$

### 1.1.3 Batteries commercialisées actuellement

Actuellement, les systèmes Li-ion commercialisés sont généralement basés sur le LCO (oxyde de cobalt lithié,  $\text{LiCoO}_2$ ) ou le NMC (lithium oxyde de nickel-manganèse-cobalt,  $\text{LiNiMnCoO}_2$ ) face au graphite. Le LFP (lithium fer phosphate,  $\text{LiFePO}_4$ ) est plutôt utilisé pour des applications statiques même s'il est étudié pour l'automobile[16].

Le LCO est le premier matériau qui a été utilisé pour les électrodes positives. Il a une capacité comprise entre 150 et 270 mAh/g avec un  $C_{\text{rate}}$  de 1C (soit sa capacité délivrée en 1 heure) et une structure hexagonale lamellaire. Il est encore utilisé aujourd'hui pour l'électronique portable même s'il perd la faveur des industriels au profit du NMC ou du NCA du fait de son prix et des meilleures performances des autres matériaux.

Le NMC tend, donc, à remplacer le LCO dans les systèmes portables. Il permet d'avoir une capacité plus importante (140 à 180 mAh/g) avec une charge et une décharge légèrement plus rapide (1C à 2C) mais surtout une plus grande durée de vie (2000 cycles pour le NMC contre 1000 pour le LCO).

Le LFP, quant à lui, a des performances inférieures au NMC et une capacité similaire au LCO (environ 160 mAh/g) en délivrant une tension inférieure (3,3 V face au graphite contre 3,9 V face au graphite pour NMC et LCO) avec un plateau d'échange très plat. De plus, sa grande stabilité chimique en fait un matériau très sûr. Cependant, il permet des décharges extrêmement rapides jusqu'à 25C (pour des applications de puissance) mais aussi une durée de vie bien supérieure (3000 à 4000 cycles). Tout ceci en fait un matériau qui est bon marché et intéressant pour certaines applications comme les trains et les voitures électriques (du fait de sa sécurité et sa longue durée de vie) ou le stockage stationnaire.

Ces trois matériaux sont en général utilisés face au graphite, qui a un potentiel très proche de celui du lithium, avec un électrolyte fait d'un mélange de carbonate organique (EC, DEC, DMC) dans lequel est dissout soit du  $\text{LiPF}_6$  soit du LiTFSI.

Des matériaux comme le NCA ( $\text{LiNi}_{1-(y+z)}\text{Co}_{1-(x+z)}\text{Al}_{1-(x+y)}\text{O}_2$  en remplacement du NMC) ou le LTO ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  en remplacement du graphite) font leur apparition commercialement mais restent encore minoritaires du fait de leur plus faible durée de vie (500 cycles pour NCA) ou de leur coût ( plus de 1000\$ le kWh pour le LTO)(voir table 1.1).

	LCO	LFP	NMC	NCA	LTO
Potentiel (V)	3,6	3,2	3,9	3,6	1,8-2,6
Capacité massique (mAh/g)	150	160	180	180-200	150
$C_{\text{rate max}}$	2-3	10-125	2	1-2	10
Durée de vie (nombre de cycle)	700-1000	3000-4000	1800-2000	500	3000-7000
Densité d'énergie (Wh/kg)	200	100-110	200	200-260	50-80
Coût (\$/kWh)	119	580	420	350	1000

TABLE 1.1 – Récapitulatif de différents systèmes commercialisés et de leurs propriétés

#### 1.1.4 Limites des systèmes actuels

Les systèmes de batteries actuellement commercialisés sont donc basés sur ces matériaux inorganiques à base d'oxyde métallique ou de graphite. Le tout est plongé dans un mélange de solvants organiques dans lequel est dissout un sel de lithium ( $\text{LiPF}_6$  ou LiTFSI en général). Ces systèmes posent plusieurs problèmes bien connus.

Premièrement, il y a un problème important de sécurité, vis-à-vis des utilisateurs et des gens qui fabriquent ces systèmes car il y a des risques d'incendies. Ces problèmes sont

dus à la composition même des batteries. Les électrolytes actuels réagissent de manière exothermique avec l'humidité ambiante et l'oxygène de l'air. Ils ont, de plus, tendance à s'enflammer lors de court-circuit. De leur côté, les matériaux actifs actuels changent de masse volumique pendant les cycles charges/décharges du fait de l'insertion/désinsertion des ions lithium entre les feuillets de la structure cristalline des matériaux actifs. Ces changements de masse volumique induisent un changement de volume dans les électrodes et donc une tendance à la perte de capacité (par délitement de l'électrode). De plus, les matériaux actifs pour électrodes positives sont très instables à l'air et à l'humidité lorsqu'ils sont chargés. Tout ceci entraîne des possibilités d'incendies voire d'explosion des accumulateurs. Toutes les possibilités de dégradation sont montrées en figure 1.3.

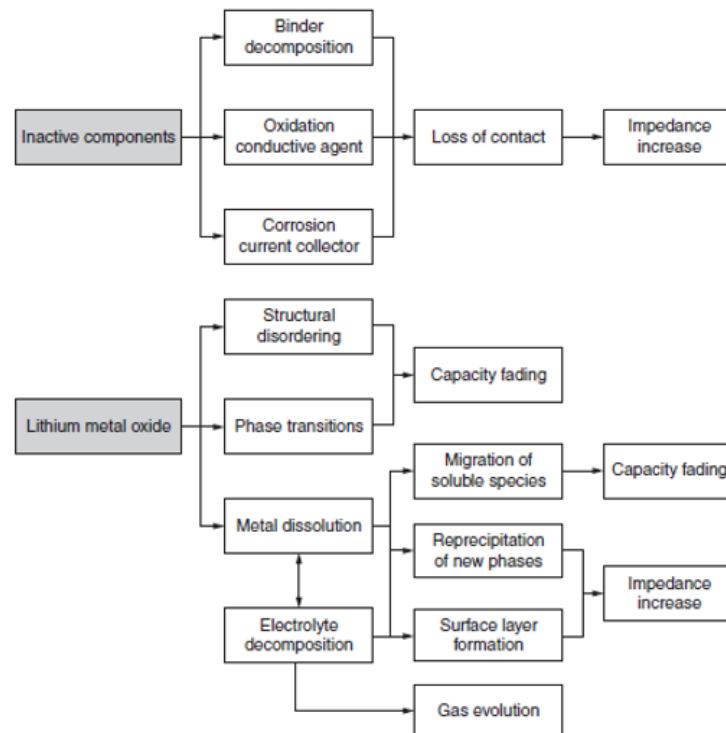


FIGURE 1.3 – schéma représentatif des différentes possibilités de dégradation des systèmes Li-ion [17]

Deuxièmement, il y a un problème écologique et éthique très important. Les matériaux actifs actuellement utilisés dans les électrodes sont des éléments métalliques relativement rares comme le cobalt, le titane ou le lanthane (LLZO, LLTO). Ils sont souvent extraits dans des pays comme le Congo ou la Chine où les normes environnementales et le droit des travailleurs sont quasiment inexistantes. De plus, ils sont souvent difficiles à extraire

et demandent, la plupart du temps, un long et coûteux traitement après l'extraction. Ce traitement est, en plus, très énergivore et très polluant (Norilsk-Nickel en Russie produit la majeure partie du Nickel et du Chrome utilisés sur terre et pollue autant que la France entière chaque année (2 millions de tonne de  $\text{SO}_2$  chaque année)[18]. L'ADEME estime que chaque kWh de batterie engendre 150 à 200 kilos de  $\text{CO}_2$  (soit environ 9 tonnes pour un véhicule électrique ayant roulé 150000 km contre 22 tonnes pour une voiture thermique). A Tout ceci, s'ajoute le manque de recyclabilité et de recyclage de ces matériaux. Les sels de Li comme  $\text{LiPF}_6$  ou  $\text{LiTFSI}$  présents dans l'électrolyte posent les mêmes problèmes.

Les besoins en continuelle expansion nous indiquent que ces gros problèmes écologiques, à cause de l'extraction de masse et les traitements des minerais faits dans des pays peu respectueux de l'environnement, n'est pas viable pour l'avenir. En ajoutant à cela les très mauvaises conditions de travail et les faibles réglementations dans ces pays qui engendrent des problèmes d'éthique très importants.

Pour résoudre ces problèmes écologiques et éthiques, une solution est de passer sur des matériaux actifs organiques. Ils ont l'avantage de l'abondance du carbone pour avoir un faible coût mais aussi de la facilité et du faible coût énergétique de synthèse. Ces matériaux peuvent aussi être biosourcés.

## 1.2 Batteries tout organique liquide

### 1.2.1 Matériaux organiques électroactifs (MOE)

Les MOEs ne sont pas un nouveau concept, Williams & al étudient en 1969 les propriétés électro-actives d'un matériau organique : l'acide dichloro-isocyanurique[19] . Il a un potentiel de 3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , avec une capacité spécifique de  $120 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Ils proposent de l'utiliser comme matériau d'électrode innovant et écologique avant même l'apparition de la technologie Lithium-Ion. Ces molécules ont plusieurs avantages :

- Leur facilité de synthèse et l'abondance naturelle du carbone permettant d'avoir un coût très faible et un bilan carbone pouvant être très bas,
- Une mise en forme simple surtout pour les polymères facilitant les augmentations d'échelles et les utilisations commerciales,
- Une masse molaire et une densité faible donnant une grande capacité spécifique théorique mais diminuant la densité énergétique volumique.

Le potentiel d'oxydo-réduction des molécules organiques est principalement déterminé par la fonction électro-active comme on peut le voir sur la figure 1.4. Les

fonctions carboxylates ( $R-COOLi$ ) étant facilement oxydables en di-alcoolates de lithium ( $R-C(OLi)_2$ ) ont tendance à donner un potentiel proche du lithium aux molécules. Tandis que les fonction cétones (sous forme de quinone) sont facilement réductibles et donneront, aux molécules, un potentiel relativement élevé par rapport au lithium (entre 2 et 3 V vs  $Li^+/Li$ ). Cependant, l'environnement électronique dans la molécule et notamment les cycles aromatiques et leurs substituants ( $Cl$ ,  $NO_2$ ...)(voir figure 1.4) ainsi que l'énergie de l'orbitale LUMO de la molécule exercent une influence très importante sur le potentiel électrochimique et sur la stabilité des phases réduites ou oxydées grâce à la délocalisation électronique. En effet, la délocalisation électronique dans la molécule permet d'en augmenter la conductivité électronique et la stabilité des phases mono réduites qui sont généralement des anions radicalaire ce qui améliore la possibilité de cyclage. Beaucoup de molécules étudiées comme matériaux actifs peuvent insérer deux ions Lithium car cela engendre l'acceptation de deux électrons permettant la création d'une nouvelle liaison  $\pi$ .

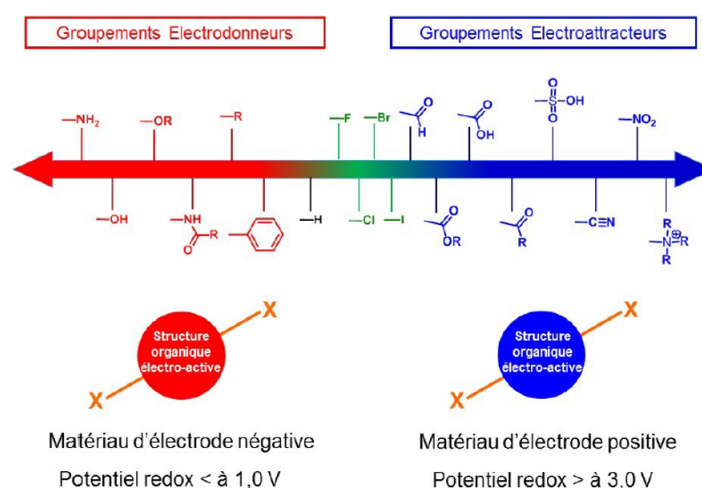


FIGURE 1.4 – Potentiels des différentes fonctions organiques[20]

Les molécules pouvant faire office de matériaux actifs ont généralement :

- une ou plusieurs fonctions électro-actives permettant l'insertion et la désinsertion des ions  $Li^+$
- un ou plusieurs noyaux aromatiques ou des systèmes fortement délocalisés substitués ou non permettant la conduction électronique du matériau et stabilisant les formes ioniques ou radicalaires de la molécule (beaucoup de formes mésomères qui stabilisent les formes ioniques ou radicalaires),
- une bonne conductivité électronique et ionique pour permettre un cyclage rapide et



non polarisé.

En général, les molécules organiques acceptent les ions lithium par un multiple de 2 car cela implique une double réduction et donc l'apport de 2 électrons permettant de créer une liaison  $\pi$ . Cette double réduction se fait quasiment toujours en deux étapes distinctes et donc la molécule passe par un intermédiaire radical anionique. Les MOE peuvent avoir une très grande capacité spécifique car ils ont la possibilité d'insérer beaucoup de lithium dans leur structure tout en ayant une masse molaire relativement faible. On connaît par exemple la benzoquinone [21, 22] qui peut accepter deux électrons comme nous le montre la figure 1.5 et donc aussi deux lithiums pour former le quinonate de di-lithium ou alors l'acide rhodizonique qui peut accepter jusqu'à 6 ions lithium.

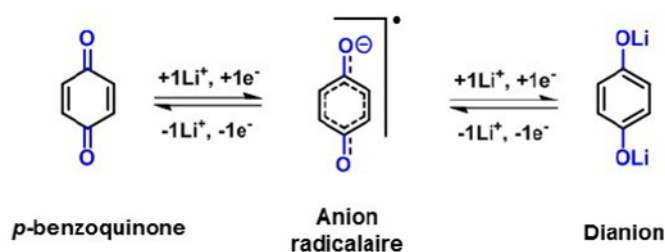


FIGURE 1.5 – réaction d'oxydo-réduction de la benzoquinone[23]

Plus l'interaction entre l'ion lithium et la molécule est forte et plus il est difficile d'extraire les ions lithium du MOE ce qui induit un plus haut potentiel électrochimique. La tenue en cyclage des MOE est déterminée par la stabilité électrochimique du matériau actif vis-à-vis du potentiel appliqué au cours des différents cycles charge/décharge ainsi que par la stabilité chimique vis à vis de l'électrolyte.

Les MOE ont deux manières bien distinctes de réagir [24](voir figure 1.6). Ils peuvent être accepteur de cation ou accepteur d'anion. Une molécule pouvant accepter un ou plusieurs anions est une molécule réduite à l'état moléculaire et pouvant être oxydée en cation. On dit qu'elle est de type p. Une molécule pouvant se réduire (une ou plusieurs fois) pour former un anion et accepter un ou plusieurs cations est une molécule de type n. Le type d'une molécule est une analogie au fonctionnement des transistors et au dopage du silicium. Il existe des molécules pouvant accepter des cations et des anions. Ces molécules sont dites bipolaires[25].

Avec ces matériaux, il est possible d'avoir un coût faible, un bilan carbone faible et une haute recyclabilité par le bio-sourçage[26]. Cependant les critères principaux pour le choix seront le coût et la difficulté de la synthèse[27].

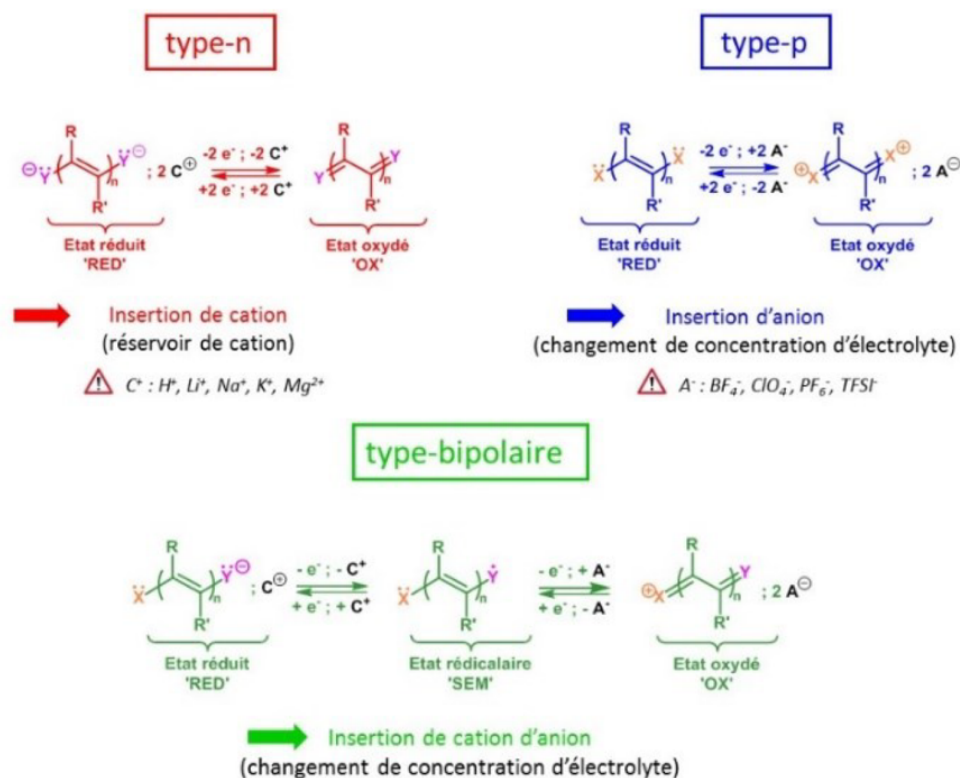


FIGURE 1.6 – réactions et fonctionnement des différents types de molécules [25]

### 1.2.2 MOE pour électrodes positives

Les matériaux actifs pour électrodes positives doivent avoir un potentiel d'oxydo-réduction élevé par rapport au couple  $Li^+/Li$  (au minimum 2V vs  $Li^+/Li$  et généralement supérieur à 3 V vs  $Li^+/Li$ ). Il faut aussi que la molécule ait la possibilité d'insérer un ou plusieurs ions  $Li^+$  lors de la décharge en réduisant les fonctions organiques (acceptation d'électrons) qui la compose tout en étant stable sous la forme d'un anion ou d'un radical anion. Cela implique une molécule avec un fort pouvoir oxydant et pouvant donc se réduire facilement. La réversibilité de la réaction liée au changement d'état de charge des fonctions organiques est aussi extrêmement importante pour avoir un système que l'on peut recharger.

Il existe différents types de fonctions organiques pouvant être réduites et ayant un potentiel suffisamment haut pour servir d'électrode positive et présentant toutes des caractéristiques différentes. On peut voir sur la figure 1.7 que les carbonyles à faible masse molaire sont intéressants pour leurs grandes capacités, leur haut potentiel et leur cinétique rapide mais qu'ils souffrent d'une forte solubilité dans les électrolyte liquides. D'une manière générale, ils offrent tous des avantages et des inconvénients et le choix d'un type de matériaux ou

d'un autre est avant tout une histoire de compromis en fonction des propriétés recherchées.

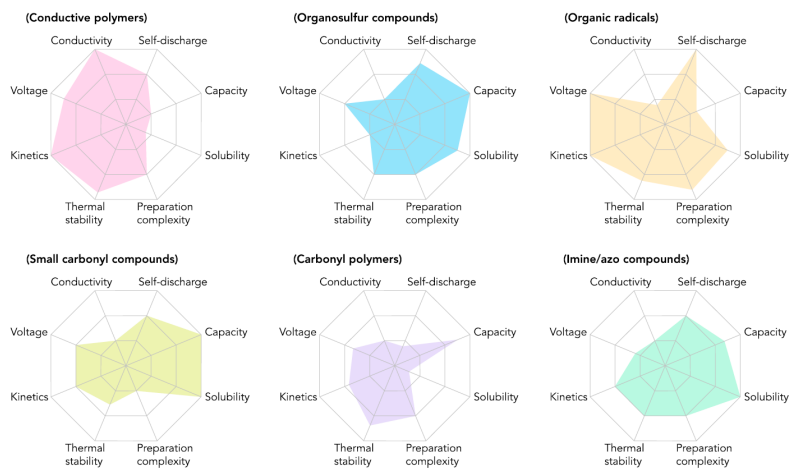


FIGURE 1.7 – récapitulatif des propriétés de différents type de MOE tiré et modifié de Lu.Y, Zhang.Q, Niu.Z, Chen.J, Cell Press Reviews Chem, 2018[28]

### 1.2.2.1 Les dérivés carbonylés conjugués et les quinones

Premièrement, il y a les dérivés carbonylés conjugués[29] et les quinones mono ou poly aromatiques[30]. Ces matériaux sont tous de type n et présentent beaucoup d'avantages. Ces matériaux sont bien connus des biochimistes et des biologistes car ils sont souvent rencontrés dans la biomasse pour leur rôle dans la respiration des plantes[31, 32]. Ils ont un potentiel assez élevé entre 2,0 et 3,0 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  avec la possibilité d'échanger deux électrons. Leur poids moléculaire très faible combiné aux deux électrons échangés leur donnent une grande capacité spécifique.

En 1972, Alt & al[21] étudient la benzoquinone comme matériau d'électrode positive. Ils obtiennent une capacité de 496 mAh/g avec un potentiel de 2.53 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Cependant, l'intermédiaire radicalaire (après mono réduction, voir figure 1.5) de la benzoquinone est très instable en plus de la grande solubilité et la faible conductivité électronique de ce matériau.

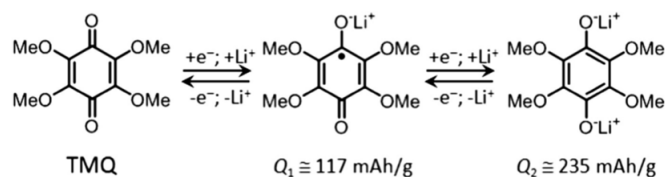


FIGURE 1.8 – réaction d'oxydo-réduction de la tétra méthoxy-benzoquinone[33]

Par la suite, d'autres dérivés de la benzoquinone ont été étudiés[30, 34]. Notons, notamment, la tétra méthoxy-benzoquinone (TMQ) (figure 1.8) et les benzoquinones substituées[35] comme la tétra fluorobenzoquinone ou la dichloro-dicyano-benzoquinone. Il existe aussi des quinones poly-aromatiques qui sont souvent étudiées[36] comme la diamino-antraquinone (DAAQ)[37, 38] ou la naphtho-quinone (NQ) dont les formules et certaines propriétés sont illustrées par la figure 1.9.

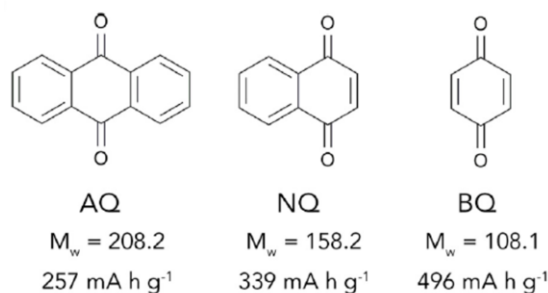


FIGURE 1.9 – formules, masses molaires et capacités spécifiques de plusieurs quinones poly-aromatiques[39]

Ces matériaux sont très intéressants[40, 41, 42] pour le développement de la technologie Li-ion mais ont le gros défaut d'avoir une très faible conductivité électronique[43] et une grande solubilité dans les électrolytes liquides ce qui leur donne une très faible durée de vie.

### 1.2.2.2 Les organo-sulfures

Les organo-sulfures comme les disulfures sont connus pour pouvoir se réduire en donnant deux thiolates de lithium. Il s'agit donc d'une fonction de type n mais il existe aussi des organo-sulfures de type p. Ces matériaux sont plutôt utilisés pour les batteries Li-S. Le groupe de S. J. Visco[44, 45] propose durant les années 1990 l'utilisation du disulfure de tétraéthylthiurame (TETD).

Ces matériaux ont une grande capacité spécifique avec une conductivité électronique et ionique moyenne. Cependant, la réduction d'une liaison disulfure (S-S) entraîne une scission et donc une coupure de la molécule pouvant nuire à la réversibilité de cyclage et participe à la très grande solubilité de ces matériaux dans les électrolytes. Une solution à ce problème est d'utiliser des polymères ramifiés comme le poly(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole) appelé PDMcT ou alors le poly(5,8-dihydro-1H,4H-2,3,6,7-tetrathia-anthracene) appelé PDTTA dont les réactions sont montrées en

figure 1.10. Ces matériaux ont un potentiel supérieur à 2V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

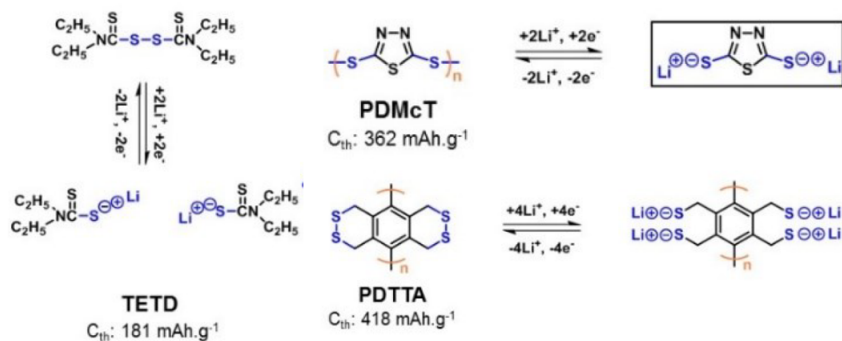


FIGURE 1.10 – Formules, réactions d’oxydo-réduction et capacités spécifiques de plusieurs organo-sulfures

Les organo-sulfures sont toujours beaucoup étudiés mais souffrent toujours d’une cinétique extrêmement lente[46] et d’une forte polarisation ce qui limite leur intérêt.

### 1.2.2.3 Les diimides conjuguées ou aromatiques et les dérivés du malononitrile

Les diimines conjuguées ou aromatiques et les dérivés du malononitrile ( $\text{NC-CH}_2\text{-CN}$ ) qui ont une forte conjugaison sont des matériaux de type n avec un potentiel autour de 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

Kang *et al* ont proposé de s’inspirer de la chaîne respiratoire des mitochondries en utilisant des dérivés de la coenzyme flavinique comme la riboflavine et le lumichrome comme matériaux actifs (voir figure 1.11). La riboflavine permet l’échange de deux ions  $\text{Li}^+$  et donne donc une capacité théorique de 145mAh/g à un potentiel de 2,5V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ [47, 48, 49, 50, 51, 52]. Des calculs DFT ont montré que la réaction d’oxydo-réduction a lieu sur la fonction diazabutadiène[53].

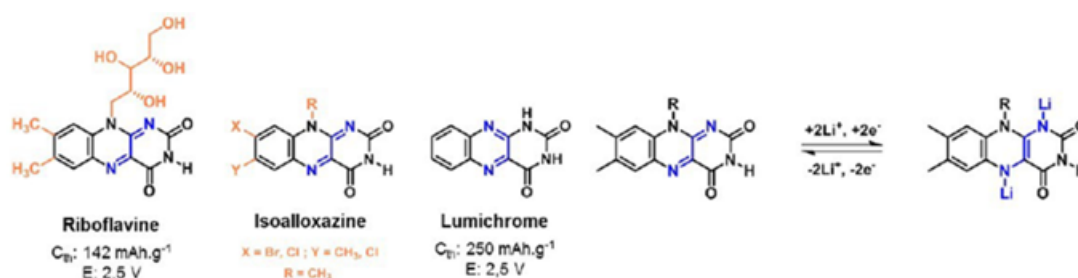


FIGURE 1.11 – Formules et réaction des premières diimines aromatiques étudiées

Les dérivés du malononitrile comme la TCNQ ont été proposés en premier par Morita et al[54]. Ils ont obtenu une capacité de 260 mAh/g à 0,6C avec un potentiel de 2,6V vs Li<sup>+</sup>/Li (voir figure 1.12). Tandis que le groupe de Homna[55] propose un mécanisme en deux étapes avec des plateaux de potentiel à 3,1 puis 2,7 V vs Li<sup>+</sup>/Li. En cyclant à 0,2C, ils arrivent à obtenir une capacité de 215,8 mAh/g-TCNQ et de 170,0 mAh/g-TCNQ après 100 cycles.

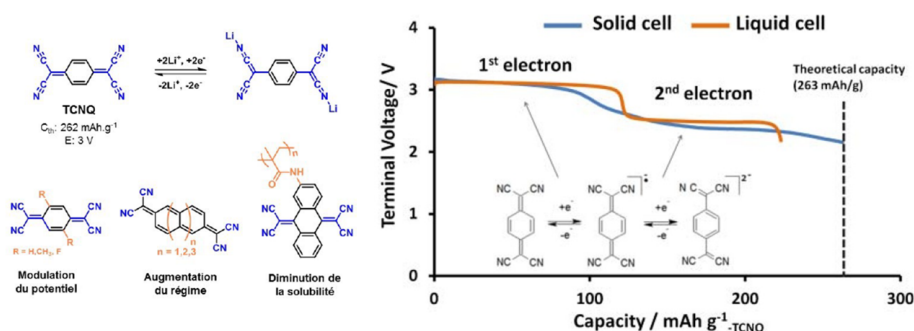


FIGURE 1.12 – réaction d'oxydo-réduction de la TCNQ, potentiel et capacité obtenus en batterie liquide et possibilité de modifications des ses propriétés[55]

Les diimides aromatiques sont un autre moyen de profiter du haut potentiel des fonctions carbonyles. Le Li<sub>2</sub>-PMDI offre par exemple un potentiel de 1,8 V vs Li<sup>+</sup>/Li avec une capacité de 200 mAh/g après 25 cycles[56]. Les dérivés du naphthalène-tétracarboxydiimide (NTCDI)[33, 57, 58, 59], quant à eux, donnent un potentiel d'environ 2,4 V vs Li<sup>+</sup>/Li (voir figure 1.13) avec une capacité comprise entre 60 et 193 mAh/g. Sur ces matériaux, la substitution au niveau de l'azote permet la formation d'un motif polymérisable ou l'introduction d'une fonction ionique permettant de contrôler la solubilité du matériau tandis qu'une substitution sur le noyau aromatique permet de contrôler le potentiel.

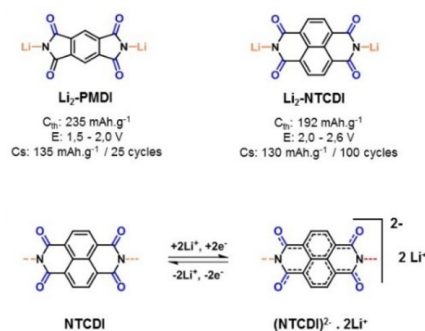


FIGURE 1.13 – exemple de diimides aromatiques étudiés

#### 1.2.2.4 Les radicaux nitroxydes

Les radicaux nitroxydes[60] sont très intéressants du fait de leur haut potentiel (supérieur à 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) et sont donc très étudiés actuellement bien qu'ils soient du type p c'est-à-dire qu'ils fonctionnent par acceptation d'anion. Cette fonction a été proposée pour la première fois par Nakahara et *al*[61] en 2002 et a également conduit au développement des Organic Radical Batteries (ORB)[62]. Les ORBs peuvent être utilisées avec une électrode négative organique ou avec une électrode en lithium métal. La fonction nitroxyde radicalaire va s'oxyder pour former un cation oxoammonium selon la réaction de la figure 1.14, en acceptant un anion, à un potentiel supérieur à 3V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Les nitroxydes radicalaires les plus étudiés actuellement sont des dérivés du TEMPO comme le PTVE, le PTMA et le PTN (voir figure 1.15).

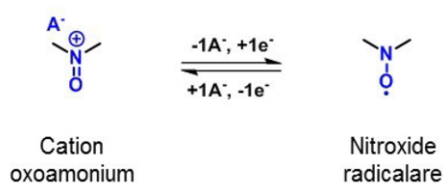


FIGURE 1.14 – réaction d'oxydo-réduction des nitroxydes radicalaire pour les électrodes positives

Ils souffrent cependant d'une capacité relativement faible car ces molécules ne peuvent échanger qu'un seul électron et qu'elles acceptent des anions qui ont généralement des masses molaires bien plus élevées que le lithium. A cela s'ajoute leur très faible conductivité électronique qui impose l'utilisation d'au moins 50 % de carbone en masse dans l'électrode.

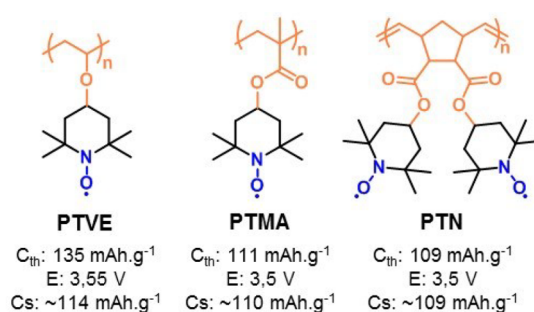


FIGURE 1.15 – exemple de nitroxyde radicalaire étudiés pour les électrodes positives

### 1.2.2.5 Les polymères conducteurs

En 1977, A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid et H. Shirakawa [63] montrent que des polymères conjugués peuvent être conducteurs lorsqu'ils sont dopés avec un anion et auront le prix Nobel de Chimie de l'année 2000 pour ces travaux. Il sera montré, plus tard, que ces polymères ont aussi une activité électrochimique et qu'ils peuvent être utilisés comme matériaux d'électrode pour les batteries[64]. Ils sont généralement de type p et fonctionnent donc par acceptation d'anion.






Structure polymérique	Taux de dopage ( $\chi_{max}$ )	Capacité théorique (mAh.g <sup>-1</sup> )	Potentiel redox (V vs. Li <sup>+/</sup> Li)
 PAC	0,07	144	0-2,0 (a) 3,5-4,0 (p)
 PPP	0,4	141	0-1,0 (a) 4,0-4,5 (p)
 PANI	1,0	295	3,0-4,0
 PPY	0,033	136	3,0-4,0
 PTh	0,225	82	3,0-4,2

TABLE 1.2 – exemple de polymères conducteurs et leurs propriétés tiré de la thèse de A.E. LAKRAYCHI [20]

Aujourd'hui, les polymères les plus étudiés sont : le poly-acétylène (PAC), le poly-paraphénylène (PPP), la poly-aniline (PANI)[65, 66], le poly-pyrrole (PPY) et le poly-thiophène (PTh). Ils sont de type p sauf le PAC et le PPP qui eux sont bipolaires (type n et p)[60].



Ils possèdent un potentiel situé entre 3 et 4,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et permettent une très bonne durée de vie des batteries car ils sont insolubles dans les électrolytes liquides. Cependant, les polymères conducteurs présentent toujours une capacité spécifique inférieure à 150 mAh/g du fait de leur faible taux de dopage effectif lors du cyclage. Le taux de dopage étant le rapport entre le nombre de sites réactifs ayant insérés des ions lithium et le nombre de sites réactifs. De plus, il n'est pas possible de les réduire totalement au risque de les rendre isolants comme on peut le voir sur la figure 1.16.[60].

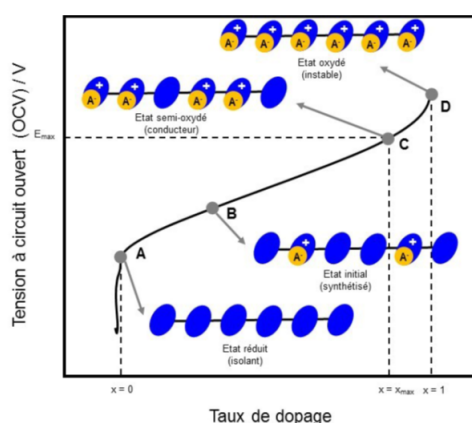


FIGURE 1.16 – potentiel et conductivité électronique des polymères conducteurs en fonction du taux de dopage

### 1.2.3 Matériaux actifs pour électrodes négatives

Les matériaux pour électrode négative doivent avoir les mêmes propriétés que les matériaux de positive en ce qui concerne la conductivité ionique ou électronique, la capacité spécifique, les fonctions redox et la stabilité vis-à-vis de l'électrolyte. Ils doivent, en revanche, avoir un potentiel proche de celui du lithium pour donner une bonne tension de sortie à l'accumulateur mais ne doit pas être trop bas non plus. En effet, un potentiel trop proche du lithium engendrera un dépôt de lithium métallique lors de la réduction de l'électrode. Ce dépôt de lithium n'étant pas homogène, il entraîne la formation de dendrites qui créent un gros risque de court-circuit et d'incendie[67, 68, 69, 70]. Il ne faut pas non plus un potentiel trop haut pour ne pas abaisser la tension de sortie et donc diminuer la densité énergétique de la cellule. En général, les électrodes négatives ont donc un potentiel situé entre 0,5 et 1,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

Souvent, les électrodes négatives jouent le rôle de réserve de lithium (pour avoir un excès de  $\text{Li}^+$  et garantir une tension de sortie fixe). Pour cela, il faut une molécule

contenant beaucoup de lithium pouvant s'extraire de la molécule lors de la décharge de la batterie. En effet, lors de la décharge il y a désinsertion des ions  $\text{Li}^+$  et donc oxydation des fonctions organiques (équivalent à un don d'électrons).

Il existe différents types de molécules pouvant être utilisées comme matériaux actifs pour électrodes négatives mais les deux groupes les plus étudiés sont détaillés dans les deux paragraphes qui suivent.

### 1.2.3.1 Les dérivés nitroxydes et quinonique à bas potentiel

On a vu au paragraphe 1.2.2.4 que les radicaux nitroxydes pouvaient s'oxyder en acceptant des anions à un potentiel supérieur à 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ils peuvent aussi se réduire en formant un anion aminoxyle, selon la réaction de la figure 1.17, à un potentiel relativement bas compris entre 2 et 1.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ils fonctionnent en acceptation de cations et sont donc des matériaux de type n. Nishide et al[71, 72] ont étudié le poly-(nitroxylstyrene) ortho-substitué qui permet d'obtenir une capacité spécifique de 100mAh/g à un potentiel redox de 2,06 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ [73].

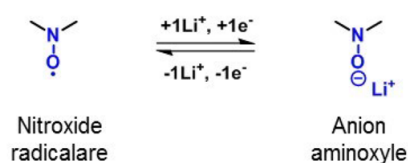


FIGURE 1.17 – réaction d'oxydo-réduction des nitroxydes radicalaires pour électrodes négatives

Les nitroxydes radicalaires ne sont pas les seuls à pouvoir être utilisés comme électrode positive et négative. Le groupe de Nishide a aussi rapporté[74, 75] une structure polymérique basée sur l'acide anthraquinone-2-carboxylique et le polychlorométhylstyrène synthétisée par condensation. Le poly (4-chlorométhylstyrène)-anthraquinone (voir figure 1.18) donne lui aussi une capacité de 100mAh/g à un potentiel de 1.82 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

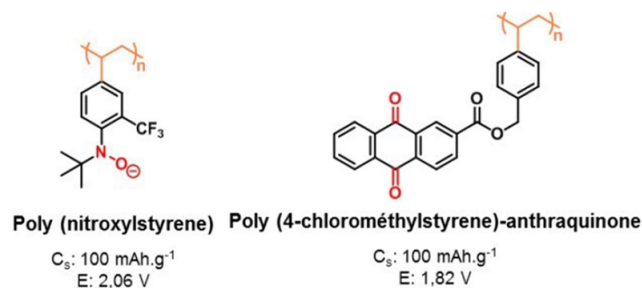


FIGURE 1.18 – exemple de nitroxydes radicalaires étudiés pour les électrodes négatives

Cependant, ces matériaux ne sont plus étudiés car ils ont un potentiel trop élevé et donne une tension de sortie trop faible pour avoir un réel intérêt.

### 1.2.3.2 Les carboxylates de lithium conjugués ou aromatiques et la super lithiation

Les matériaux à bas potentiel les plus étudiés actuellement sont les carboxylates[76] de lithium conjugués ou aromatiques. Ils offrent l'avantage d'un potentiel très bas face au lithium compris entre 0,5 et 1,5 V vs Li<sup>+</sup>/Li ainsi qu'une grande capacité spécifique du fait de l'obligation d'échanger deux ions lithium (voir figure 1.19) pour garantir la stabilité de la structure[77, 78, 79, 80].

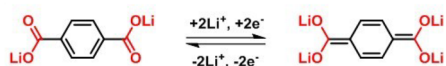


FIGURE 1.19 – réaction d'oxydo-réduction des carboxylates de lithium aromatiques

Le Li<sub>2</sub>-trans-trans-muconate et le Li<sub>2</sub>BDC[81], montrés en exemple en figure 1.20, sont très étudiés actuellement[82]. Ils offrent, respectivement, 175 et 300 mAh/g avec une perte de 20% de capacité après 50 cycles à un potentiel de 1.4 et 0.9 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

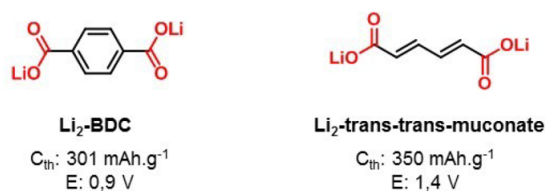


FIGURE 1.20 – Formules et propriétés de deux carboxylates de lithium

Les carboxylates aromatiques et les systèmes très conjugués, en général, offrent surtout la possibilité d'une super lithiation. Pour les matériaux actifs, les systèmes

aromatiques sont indispensables pour la conductivité électronique. Cependant cette partie de la molécule reste une masse morte (non électro-active). Mais, comme pour le PPP et le PAc, les systèmes aromatiques peuvent insérer des ions  $\text{Li}^+$  à très bas potentiel (entre 0 et 1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) en acceptant 2  $\text{Li}^+$  par liaison  $\pi$  ce qui permet d'obtenir une capacité spécifique extrêmement élevée (souvent supérieure à 1000mAh/g).

Par exemple, le NTCDA, en figure 1.21, qui possède trois plateaux d'insertion classique de lithium à 2.34, 1.69 et 1.04 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  possède aussi deux autres plateaux à 0,47 V et 0,001 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  associés au phénomène de « super-lithiation » [83] permettant d'avoir une capacité spécifique théorique de 1800 mAh/g et de 900 mAh/g après 30 cycles en échangeant 14 ions  $\text{Li}^+$ .



FIGURE 1.21 – exemple de super lithiation du NTCDA

Cependant, la super lithiation nécessite une cinétique d'insertion et désinsertion très lente pour pouvoir se faire ce qui limite fortement leur intérêt.

### 1.2.4 Électrolytes liquides

Les solvants utilisés dans les électrolytes pour les batteries Li-ion doivent avoir différentes caractéristiques essentielles pour les performances, la tenue en cyclage et la durée de vie des batteries. Le premier critère, et un des plus importants, le solvant doit être stable avec les espèces lithiées ou le lithium métal et ne doit pas réagir ou faire réagir ces espèces. Cela proscrit l'eau ou les alcools et plus généralement les solvants protiques car le lithium et ses sels réagissent fortement avec les protons contenus dans ces solvants. Il faut aussi qu'ils aient une bonne capacité de solubilisation des sels de lithium et donc qu'ils soient polaires avec une bonne capacité à dissocier les ions. Pour avoir une bonne conductivité ionique et pour minimiser la résistance de la cellule (environ  $10^{-3}$  S/cm), il est important que le solvant ne soit pas trop visqueux même avec une grande quantité

de sel dissous. Il faut aussi une grande fenêtre de stabilité électrochimique (0 à 5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) pour permettre une grande tension de sortie sans dégrader le solvant. Cette fenêtre de stabilité est définie par l'intervalle d'énergie entre l'HOMO et la LUMO de la molécule du solvant[84]. En effet, comme nous le montre la figure 1.22, l'orbitale HOMO est reliée au potentiel d'oxydation (pour une oxydation, un électron de l'HOMO va interagir avec la LUMO d'une espèce électrophile) tandis que la LUMO est reliée au potentiel de réduction. S'ils possèdent, en plus des autres facteurs, une bonne stabilité thermique (une faible modification de la viscosité en fonction de la température permet de ne pas avoir de perte de capacité avec le froid) cela pourrait permettre une utilisation des batteries par toutes les températures rencontrées en pratique (-50 à 70°C)[85].

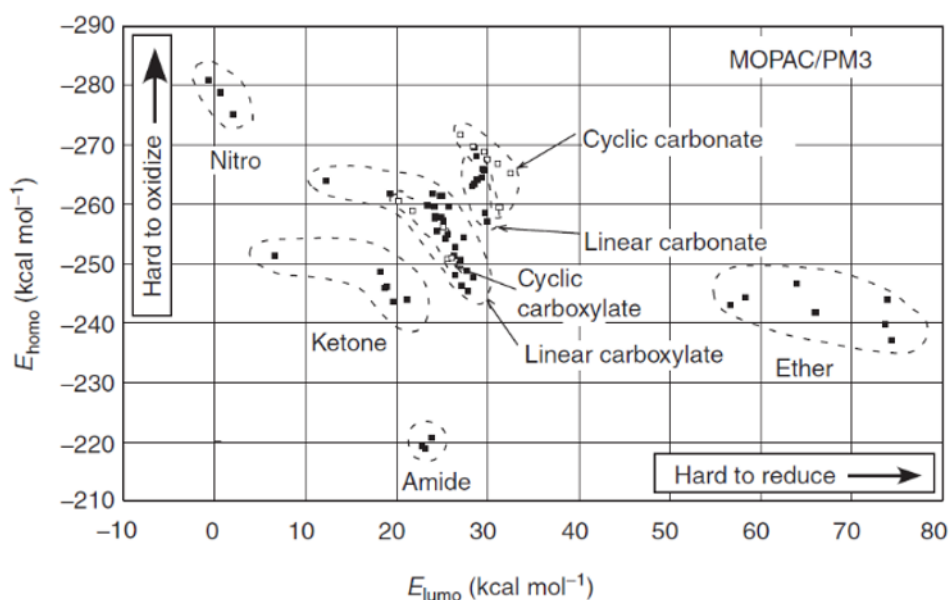


FIGURE 1.22 – Energie de l'orbitale HOMO en fonction de l'énergie de l'orbitale LUMO de différents solvants organiques montrant leur stabilité tiré de l'encyclopédie of electrochemical power sources[85]

On a donc ces deux types de solvants[7] :

- Les liquides organiques aprotiques comme le dioxolane, les carbonates organiques (EC, PC, DEC, DMC) et les éthers (DME) qui ont une faible réactivité avec le lithium, une faible viscosité (même par des températures très faibles) et un coût relativement faible mais sont très inflammables.
- Les liquides ioniques à température ambiante sont aussi très intéressants du fait de leur bonne conductivité, leur grande fenêtre de stabilité électrochimique et leur

grande stabilité thermique ce qui les rend non inflammable, non volatile et peu toxique. Mais ils ont une grande viscosité et une très mauvaise mouillabilité des éléments solides de la cellule. Ils ont aussi tendance à capter très rapidement de l'eau ce qui les rend inutilisable même avec une très faible quantité d'eau. De plus ils sont très coûteux à produire et ils sont, donc, peu utilisés commercialement.

Les solvants et les sels de lithium les plus souvent utilisés sont décrits dans les tables 1.3 et 1.4[86, 87].




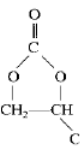
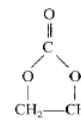
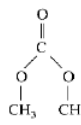
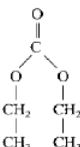


Characteristic	$\gamma$ -BL	THF	1,2-DME	PC	EC	DMC	DEC	DEE	Dioxolane (DN)
Structural formula									
Boiling point, °C	202–204	65–67	85	240	248	91	126	121	78
Melting point, °C	–43	–109	–58	–49	–39–40	4.6	–43	–74	–95
Density, g/cm <sup>3</sup>	1.13	0.887	0.866	1.198	1.322	1.071	0.98	0.842	1.060
Viscosity at 25°C, cP	1.75	0.48	0.455	2.5	1.86	0.59	0.75	0.65	0.58
Dielectric constant at 20°C	39	7.75	7.20	64.4	89.6 (at 40°C)	3.12	2.82	5.1	6.79
Molecular weight	86.09	72.10	90.12	102.0	88.1	90.08	118.13	118.18	74.1
Typical H <sub>2</sub> O content, ppm	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
Electrolytic conductivity at 20°C, 1M LiAsF <sub>6</sub> , mS/cm	10.62	12.87	19.40	5.28	6.97	11.00 (1.9 M)	5.00 (1.5 M)	~10.00 <sup>†</sup>	~11.20 <sup>†</sup>

TABLE 1.3 – Tableau récapitulatif de différents solvants utilisés actuellement et de leur propriétés tiré du Linden's handbook of batteries[7]

TABLE 272 Ionic Conductivity of Some 1 Molar Organic Liquid Electrolytes Used in Secondary Lithium Battery Systems

Salt	Solvents	Solvent, vol %	Conductivities at °C, mS/cm						
			-40	-20	-0	20	40	60	80
LiPF <sub>6</sub>	EC/PC	50/50	0.23	1.36	3.45	6.56	10.34	14.63	19.35
	2-MeTHF/EC/PC	75/12.5/12.5	2.43	4.46	6.75	9.24	11.64	14.00	16.22
	EC/DMC	33/67	—	1.2	5.0	10.0	—	20.0	—
	EC/DME	33/67	—	8.0	13.6	18.1	25.2	31.9	—
LiAsF <sub>6</sub>	EC/DEC	33/67	—	2.5	4.4	7.0	9.7	12.9	—
	EC/DME	50/50	Freeze	5.27	9.50	14.52	20.64	26.65	32.57
	PC/DME	50/50	Freeze	4.43	8.37	13.15	18.46	23.92	28.18
LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub>	2-MeTHF/EC/PC	75/12.5/12.5	2.54	4.67	6.91	9.90	12.76	15.52	18.18
	EC/PC	50/50	0.02	0.55	1.24	2.22	3.45	4.88	6.43
	DME/PC	50/50	—	2.61	4.17	5.88	7.46	9.07	10.61
LiN(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	DME/PC	50/50	—	Freeze	5.32	7.41	9.43	11.44	13.20
	2-MeTHF/EC/PC	75/12.5/12.5	0.50	0.93	1.34	1.78	2.31	2.81	3.30
	EC/PC	50/50	0.28	1.21	2.80	5.12	7.69	10.70	13.86
	EC/DME	50/50	—	Freeze	7.87	12.08	16.58	21.25	25.97
LiBF <sub>6</sub>	PC/DME	50/50	—	3.92	7.19	11.23	15.51	19.88	24.30
	2-MeTHF/EC/PC	75/12.5/12.5	2.07	3.40	5.12	7.06	8.71	10.41	12.02
	EC/PC	50/50	0.19	1.11	2.41	4.25	6.27	8.51	10.79
LiClO <sub>4</sub>	2-MeTHF/EC/PC	75/12.5/12.5	—	0.38	0.92	1.64	2.53	3.43	4.29
	EC/DMC	33/67	—	1.3	3.5	4.9	6.4	7.8	—
	EC/DEC	33/67	—	1.2	2.0	3.2	4.4	5.5	—
	EC/DME	33/67	—	6.7	9.9	12.7	15.6	18.5	—
LiClO <sub>4</sub>	EC/DMC	33/67	—	1.0	5.7	8.4	11.0	13.9	—
	EC/DEC	33/67	—	1.8	3.5	5.2	7.3	9.4	—
	EC/DME	33/67	—	8.4	12.3	16.5	20.3	23.9	—

TABLE 1.4 – Tableau récapitulatif de différents sels de lithium utilisés actuellement et de leur propriétés dans différents solvants et à différentes températures tiré du Linden's handbook of batteries[7]

### 1.2.5 Limites des matériaux actifs organiques dans les systèmes à électrolytes liquides

Comme nous l'avons vu au paragraphe 1.4, les systèmes de batteries actuellement commercialisés sont très polluants notamment à cause des matériaux actifs. Pour cela les scientifiques étudient des systèmes de batteries où les électrodes sont constituées de matériaux organiques. Bien que ces matériaux soient, pour le moment, issus de la pétrochimie, ils sont bien moins coûteux en énergie à produire et à recycler. De plus, la chimie de synthèse se tourne de plus en plus vers l'extraction de la biomasse et les procédés de synthèse issus de la chimie verte ce qui implique que leurs procédés de fabrication vont devenir de plus en plus écologique. Ces matériaux règlent aussi le problème éthique de l'extraction minière étant donné qu'il n'y a pas besoin de cette industrie pour produire ces matériaux.

Cependant, ces systèmes sont loin d'être parfait pour le moment. En effet, les problèmes écologiques et de sécurité sont encore présent du fait que les électrolytes, eux, n'ont pas changés. Ces systèmes posent toujours les mêmes problèmes d'inflammabilité, de court-circuit et de toxicité pour les utilisateurs et l'environnement.

En plus de tout cela, les matériaux organiques couplés aux électrolytes actuels posent

deux problèmes supplémentaires. En effet, en plus de faibles performances de matériaux actifs, venant du développement récent de la technologie, ils sont aussi très solubles dans les électrolytes actuellement utilisés. Tout ceci donne une durée de vie très faible à ces systèmes ce qui les priverait de toutes possibilités d'industrialisation ou de commercialisation.

Une solution au problème de solubilité, qui serait aussi une solution au problème de croissance de dendrite, est l'utilisation d'un électrolyte solide. Ces électrolytes solides permettraient donc l'utilisation de matériaux organiques dans les électrodes mais aussi celle du lithium métal en électrode négative permettant d'avoir un système à faible bilan carbone mais avec une densité énergétique élevée. Cette idée est à l'origine de nombreux projets de recherche et notamment du projet ANR DEOSS dont mon travail de thèse fait partie.

## 1.3 Batteries tout solide

### 1.3.1 Concept et électrochimie

Les électrolytes solides ne sont pas un concept nouveau et sont en réalité déjà utilisés dans certaines applications spécifiques comme les micro-batteries (notamment pour les pacemakers). Cependant, leur utilisation en batteries dites bulk ou monolithiques est toujours en développement bien que des industriels comme les groupes Renault, Toyota et le groupe Bolloré avec les Bluecar et les Bluebus aient commencé à travailler avec ce type de batteries.

Les électrolytes solides doivent permettre de supprimer les risques liés à l'inflammation des électrolytes et au court-circuit et les récentes avancées ont permis d'atteindre des conductivités ioniques similaires aux électrolytes liquides soit  $10^{-2}$  S/cm à température ambiante. Ils sont, de plus, moins sensibles aux changements de températures. On peut voir sur la figure 1.23 la comparaison de la conductivité ionique en fonction de la température pour différents électrolytes.



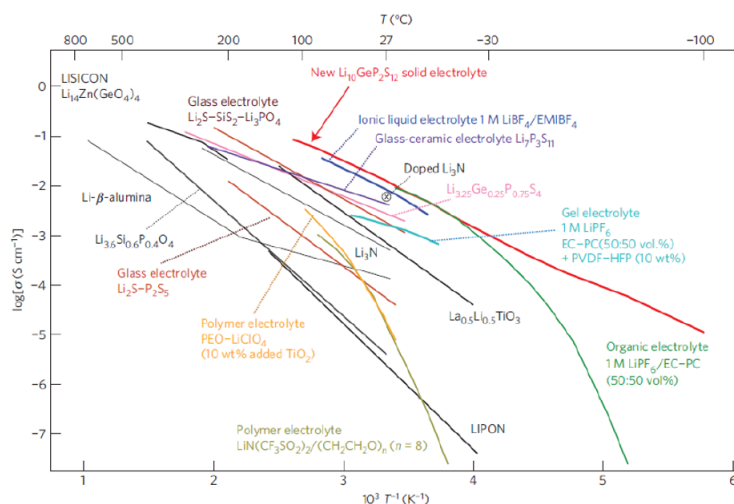


FIGURE 1.23 – Conductivité de plusieurs électrolytes solides et liquides en fonction de la température

Il existe deux grandes familles d'électrolytes solides (voir table 1.5), les électrolytes inorganiques et les polymères qui sont répartis en plusieurs sous catégories qui seront détaillées par la suite :

Electrolytes solides				
Electrolytes inorganiques			Electrolytes polymères	
Oxides (LATP, LISICON, LIPON)	Sulfures		Complexes polymère-sel (PEO-LiBF <sub>4</sub> , PEO-LiCF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> )	Polymère Gel (basés sur le PVDF)
	Cristallins (thio-LISICON, LGPS)	Amorphes (Li <sub>2</sub> S-B <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , Li <sub>2</sub> S-SiS <sub>2</sub> )		Polymère composite (PEO-LiI-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

TABLE 1.5 – Les différentes familles d'électrolytes solides

La conductivité ionique des électrolytes solides inorganiques est assurée par les phénomènes de percolation ionique et de conduction de joint de grain. Lorsqu'il y a percolation ionique, les ions passent d'une lacune, d'un défaut ou d'un site interstitiel à un autre (à l'intérieur de la structure cristalline) par petit saut énergétique ce qui permet la conduction ionique dans un solide cristallin[88] ou par départ d'un cation vers un site anionique faisant migré le défaut anionique sous l'effet du champ électrique. Alors que, la conductivité ionique des électrolytes solides polymères est assurée par les mêmes phénomènes que les électrolytes liquides (convection thermique pour les parties amorphes lorsque l'on est

au-dessus de la température de transition vitreuse, migration électrostatique et diffusion par gradient de concentration) ce qui oblige, pour le moment, à cycler les électrolytes polymères à une température d'environ 70°C.

Cependant, la technologie Li-ion tout-solide souffre encore de deux gros verrous. En premier lieu, la majorité des électrolytes solides ont une fenêtre de stabilité électrochimique très faible limitant très fortement les matériaux actifs utilisables. De plus, une faible fenêtre de stabilité électrochimique entraîne beaucoup de problèmes de dégradations. Le deuxième verrou est directement lié au fait que ces électrolytes sont solides. Le fait qu'ils soient solides engendre énormément de problèmes d'interfaces et de contact.

### 1.3.2 Électrolytes solides polymères

Les électrolytes polymères sont un sujet extrêmement vaste et éloigné du sujet de l'étude. Nous ne donnerons donc que très peu de détails concernant majoritairement le PEO qui sera utilisé pour les travaux du chapitre 5. Les premiers travaux sur les électrolytes solides polymères ont été fait dans les années 1980. M.Armand et *al* montrent en 1983[89] que le poly-éthylène oxyde (PEO) dissout les sels de lithium (LiF et LiCl) et permet la conduction de ions Li<sup>+</sup> sans aucun solvant. Ensuite, plusieurs sels ont été testés comme le LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub> qui sont bien connus dans le monde des batteries Li-ion[90]. Cependant, c'est le LiTFSI qui s'est imposé industriellement avec une première commercialisation dans les batteries LMP pour les Bluecar.

Le PEO[91] à une Tg (température de transition vitreuse : ramollissement de la partie amorphe du polymère) allant -60°C à -40°C et une Tf (température de fusion : fusion de la partie cristalline du polymère) allant de 50 à 90°C en fonction des masses molaires ce qui lui garantit une souplesse à température ambiante (car on se situe au-dessus de la Tg) et une capacité de cyclage au-dessus de 60°C. Les groupements éther présents sur la chaîne solubilisent les sels de lithium et permettent la conduction des ions Li<sup>+</sup>. La conductivité ionique est très liée à la température de transition vitreuse du polymère et à son taux de cristallinité. En 2003, Shin et *al* obtiennent une conductivité de 10<sup>-4</sup> S/cm à 20 °C[92] avec un nombre de transport cationique supérieur à 0,5 avec un électrolyte PEO/PYR13 TFSI/LiTFSI. Dans notre cas, un mélange de PEO 100 000 g/mol et 5000 000 g/mol est utilisé ce qui nous permet d'avoir une température de fusion de l'ordre de 100°C. On aura donc, lors du cyclage à 70°C, un polymère très souple (partie amorphe du polymère fluide) ayant une bonne conductivité ionique mais jouant encore son rôle de séparateur grâce à la présence de cristallites encore solides.

### 1.3.3 Électrolytes solides inorganiques

Les électrolytes solides inorganiques sont répartis en plusieurs grandes familles qui offrent toutes des avantages et des inconvénients différents[93, 94]

Les Perovskites sont des minéraux avec une structure du type  $ABO_3$ . A l'origine, le terme perovskite désignait le titanate de calcium  $CaTiO_3$  qui cristallise en système orthorhombique et désigne maintenant tous les minéraux ayant la même structure[93, 95]. Pour les électrolytes solides, la perovskite la plus étudiée est le LLTO ( $Li_{3x}La_{(2/3)-x(1/3)-2x}TiO_3$ ). Le LLTO offre une conductivité ionique à température ambiante relativement élevée de  $10^{-3}$  S/cm mais il nécessite une haute température de frittage pour la fabrication des batteries[96]. Il est aussi très instable à l'air et à l'humidité ce qui le rend difficile à utiliser.

Les Grenats désigne, à l'origine, les néosilicates cristallisant dans le système cubique mais il désigne plus généralement les minéraux ayant une structure du type  $A_3B_2(XO_4)_3$ [97]. Pour les électrolytes solides, on a généralement A qui est : Ca, Mg, Y, La ou terre rare ; B qui est Al, Fe, Ga, Ge, Mn, Ni ou V et X qui est Si, Ge, Al ou un métal.[98] Un des exemples les plus étudiés est  $Li_5La_3M_2O_{12}$  (M=Nb ou Ta). Ils ont le gros avantage d'être stable à l'air et l'humidité avec, cependant, la formation de carbonates en surfaces ce qui facilite beaucoup la fabrication des batteries. En revanche, ils ont une conductivité ionique de l'ordre de  $10^{-3}$  S/cm et une bonne fenêtre stabilité électrochimique. Ils sont aussi stable face au lithium mais ne permettent pas d'empêcher la croissance des dendrites.

Les NASICON/LiSICON[99] dont le nom est un acronyme de  $Na^+/Li^+$  Super Ionic CONductor[100] ont pour formule générale  $A_xMM'(XO_4)_3$ . Dans le cas des électrolytes solides, A est un cation monovalent ( $Li^+$  ou  $Na^+$ ), M et M' sont des métaux de transition et X est un élément léger cationique comme  $Si^{4+}, P^{5+}, S^{6+}$ ... La structure  $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$  donne une conductivité de  $9,4 \times 10^{-4}$  S/cm à  $25^\circ C$  ce qui est très acceptable. Cependant ils nécessitent toujours un frittage à haute température ( $850^\circ C$ ).

La famille des thio-LiSICONs[101, 102, 103] dérive des LiSICON mais où l'oxygène est remplacé par du soufre. La structure  $Li_{10}GeP_2S_{12}$  découverte en 2011 par le groupe de Kanno et ayant 12 mS/cm, ce qui est comparable aux électrolytes liquides, donnait beaucoup d'espoir pour cette technologie. Cependant Céder & al [94] montrent que la fenêtre de stabilité de ces électrolytes est très faible et comprise entre 2 et 2,5 V vs  $Li^+/Li$  ce qui limite fortement leur intérêt.

Une des familles d'électrolytes solides la plus intéressante sont les vitrocéramiques à base de soufre[104]. Ils présentent une très bonne conductivité ionique à température

ambiante (de l'ordre de  $10^{-3}$  S/cm)[102], ils sont aussi relativement simples à synthétiser et peuvent être mis en forme à froid. Cependant, ils ont généralement un fenêtre de stabilité électrochimique relativement restreinte les rendants instable vis à vis du lithium. L'utilisation d'un alliage LiIn plutôt que Li métallique en tant qu'électrode négative permet en plus de ne pas avoir de dégradation de l'électrolyte au contact de l'électrode négative.

Une des vitrocéramiques (amorphe et cristalline)[105] soufrées les plus étudiés est l'argyrodite (ArgCl)[106, 107] de formule  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Elle offre une très bonne conductivité ionique à température ambiante (environ  $10^{-2}$  S/cm) bien qu'elle ait une fenêtre de stabilité très restreinte entre 2 et 2,5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . [108].

Ces électrolytes solides inorganiques présentent tous de bonnes stabilités thermiques et de fortes conductivités ioniques ce qui est très intéressant. Cependant, ils ont pour la plupart un défaut majeur qui est leur faible stabilité électrochimique. En effet, la plupart des électrolytes solides inorganiques ne sont pas stable face au lithium métal et ont une fenêtre de potentiel, où ils ne se dégradent pas, relativement petite comme on peut le voir sur la figure 1.24. Cette fenêtre de stabilité va définir, pour chaque électrolyte, les potentiels minimum et maximum de travail sans dégradation. Si cette fenêtre est petite, comme c'est le cas pour  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  ou  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , il ne sera pas possible d'utiliser des matériaux d'électrode à très bas ou très haut potentiels. Tout ceci limite donc la tension de sortie de la batterie et implique des réactions de dégradation au contact des électrodes limitant la durée de vie.

De plus, comme dit dans le paragraphe 3.1, ces électrolytes posent des problèmes de contacts entre le matériau d'électrode et l'électrolyte ce qui augmente la résistance de la cellule. Cette augmentation de résistance implique obligatoirement une augmentation locale du potentiel donnant lieu à une dégradation du matériau actif et de l'électrolyte. Le principal verrou de la technologie tout solide est donc le problème de stabilité électrochimique des électrolytes impliquant beaucoup de réactions de dégradation aux interfaces avec les matériaux d'électrodes. D'où l'importance d'étudier ces interfaces par XPS afin de comprendre les mécanismes et résoudre les problèmes de dégradation aux interfaces.



dant plusieurs heures avant filtration et purification/cristallisation par traitement thermique.

L'argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  a une fenêtre de stabilité électrochimique théorique de 1,35 à 2,62 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  avec une conductivité ionique[113] généralement comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  S/cm reporté par Deiseroth & al en 2008[108]. En réalité, l'argyrodite reste stable entre 0,4 et 3,0 V vs  $\text{LiIn}$ . L'argyrodite cristallise dans un système cubique faces centrées (voir figure 1.25) pour les  $\text{Cl}^-$  où les lacunes octaédriques sont occupées par les tétraèdres de  $\text{PS}_4^{3-}$ , une moitié des lacunes tétraédriques sont occupées par des  $\text{S}^{2-}$  et 1/3 des lacunes tétraédriques sont occupées par les ions  $\text{Li}^+$  qui peuvent donc se déplacer d'une lacune à une autre permettant la conduction des ions[114].

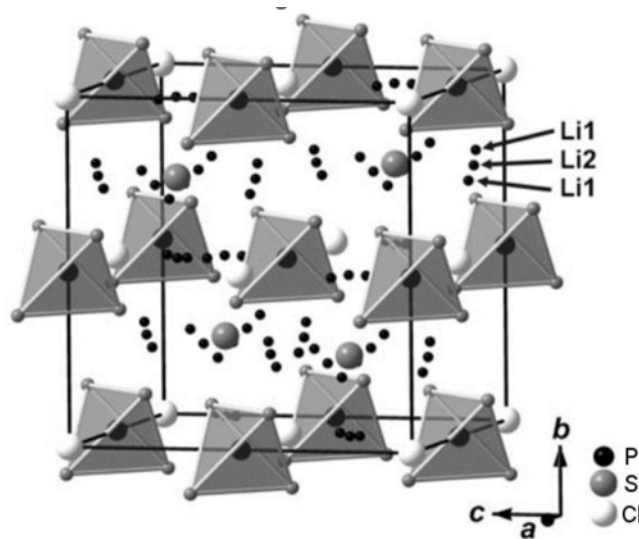


FIGURE 1.25 – structure de l'argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$

En XPS, l'argyrodite a une signature bien spécifique (voir figure 1.26) et des impuretés qui diffère légèrement en fonction des méthodes de synthèses et des fournisseurs. Il est important de connaître cette signature pour pouvoir observer et comprendre toutes les modifications dues au cyclage ou à la réactivité avec les matériaux actifs.

Sur la figure 1.26, on observe donc une signature complexe sur l'analyse haute résolution des pics de cœur. Le pic S 2p montre 4 doublets à des énergies de liaisons de 160,5, 161,7, 163,4 et 167,1 eV qui correspondent respectivement au  $\text{Li}_2\text{S}$ , à l'argyrodite (plus précisément au tétraèdre de  $\text{PS}_4^{3-}$ ), aux polysulfures de phosphore  $\text{P}_2\text{S}_x$  et au sulfite de lithium ( $\text{Li}_2\text{SO}_3$ ). Le spectre du P 2p montre deux doublets à 132 et 133 eV correspondant respectivement à l'argyrodite et aux polysulfures de phosphore  $\text{P}_2\text{S}_x$  qui sont des impuretés résultant de la synthèse ou du cyclage. Le spectre du

Cl 2p montre un doublet à 198,8 eV qui correspond au LiCl contenu dans l'argyrodite. On n'observe qu'un seul pic sur le spectre Li 1s à 55,6 eV. Les composantes sur les spectres C 1s et O 1s ne correspondent qu'à de la contamination carbonée et au  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ .

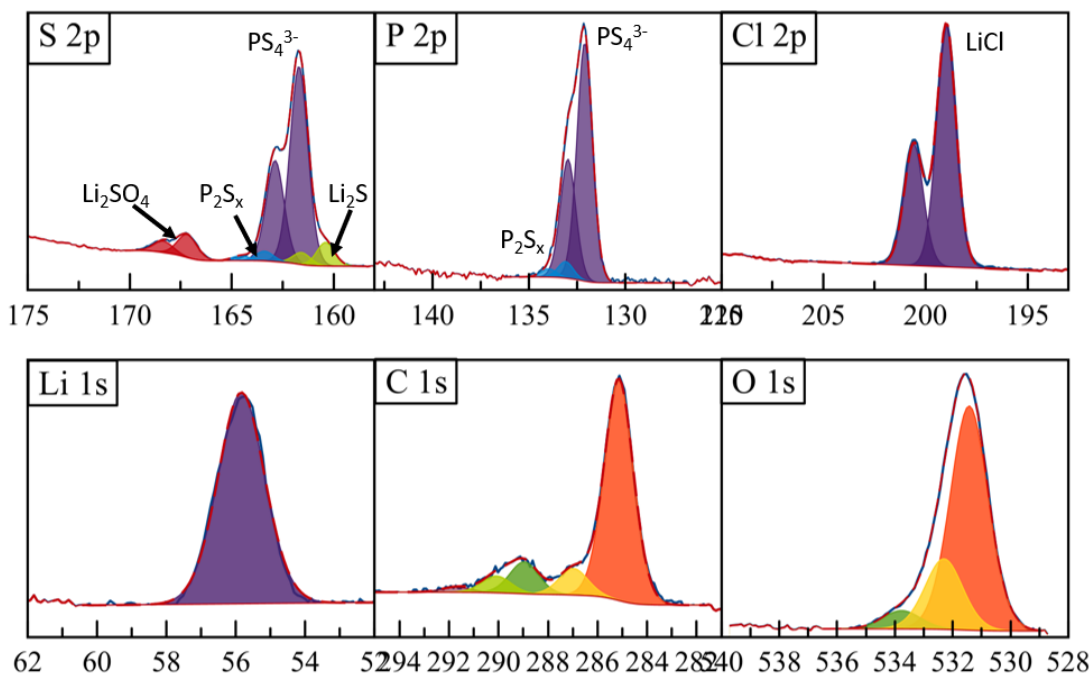


FIGURE 1.26 – Spectres XPS haute résolution de pics S2p, P2p, Cl2p, Li1s, C1s et O1s de l'argyrodite commerciale Ampcera

### 1.3.4 Limites des électrolytes solides

Comme nous l'avons vu dans les paragraphes précédents, les électrolytes solides sont très prometteurs notamment en ce qui concerne la sécurité, la stabilité et les possibilités de mise en forme (bien qu'elles diffèrent beaucoup selon les matériaux). Cependant, les électrolytes polymères nécessitent un cyclage à haute température pour avoir une bonne conductivité. En réalité, les électrolytes solides polymères cyclent lorsqu'ils sont au-dessus de leur température de transition vitreuse et donc lorsqu'ils sont en partie fluide.

En ce qui concerne les électrolytes inorganiques, la limite de conductivité ionique n'existe plus grâce aux récentes découvertes mais ils ne résolvent pas les problèmes écologiques étant donné les éléments qui les composent et les difficultés de synthèse de la plupart de ces électrolytes. Ils ont aussi une limite mécanique. En effet, les changements de volume des électrodes (à cause des changements de densité des matériaux actifs) peuvent

entraîner des fissures qui finissent par détruire l'électrode. Cependant, le verrou le plus important pour l'utilisation des électrolytes solides inorganiques est leur faible fenêtre de stabilité électrochimique qui induit beaucoup de problèmes de réactivité et de dégradation aux interfaces que ce soit avant et pendant le cyclage.

## 1.4 Conclusion et positionnement de la thèse

L'objectif du projet DEOSS est de développer des batteries tout-organiques en utilisant la technologie tout solide. Ceci permettrait d'avoir des systèmes de stockage électrochimique de l'énergie écologiques avec un bilan carbone très faible mais aussi avec des performances intéressantes surtout au niveau de la durée de vie bien que leur densité énergétique volumique ne puisse jamais rivaliser avec les batteries actuelles du fait de la faible densité des matériaux.

Dans un premier temps, nous étudierons donc des matériaux actifs organiques :

- D'électrode positive :
  - des dérivés de la quinone : La DAAQ, la TMQ, le Li<sub>4</sub>-pDHBDS et le Mg-D-Lawsone
  - des diimides aromatique : Le Li<sub>2</sub>-pyromellitic-diimide et le pérylène-diimide (PDI)
  - des dérivés du malononitrile : La TCNQ, la LiTCNQ et un complexe à transfert de charges TTF-TCNQ
- D'électrode négative :
  - di-carboxylate de lithium aromatique : le Li<sub>2</sub>BPDC et le Li<sub>2</sub>NDC

Ces matériaux ont tous une forte conjugaison et une faible masse molaire afin d'optimiser leur conductivité électronique et leur capacité spécifique des électrodes. L'utilisation de ce type de matériaux est possible car le problème de solubilisation sera inexistant du fait de l'utilisation d'un électrolyte solide inorganique très connu : l'argyrodite.

L'objectif de cette première étude avec un électrolyte inorganique connu est de déterminer la stabilité chimique des matériaux actifs et d'étudier la réactivité des ces matériaux en cyclage par XPS en connaissant la réactivité de l'électrolyte de la même manière que Auvergiot et al[114]. Cela nous permettra d'obtenir des références sur les produits de cyclage et sur la modification des matériaux actifs lors de la lithiation électrochimique. De plus, cela nous permettra d'éliminer certains matériaux actifs si leurs performances électrochimiques en cyclage ne sont pas bonnes.



Dans un second temps, nous étudierons la réactivité et le cyclage de deux matériaux actifs ayant donné de bons résultats avec l'argyrodite mais en utilisant un électrolyte solide organique. Cet électrolyte est basé sur la technologie des Covalent Organic Framework (COF, voir figure 1.27)[115, 116]. Sa synthèse ainsi que son étude détaillée est le travail de thèse de Boris Irié-Bi qui est doctorant du projet DEOSS et travaille au LRCS et au LG2A sous la supervision de F.Dolhem et M.Becuwe

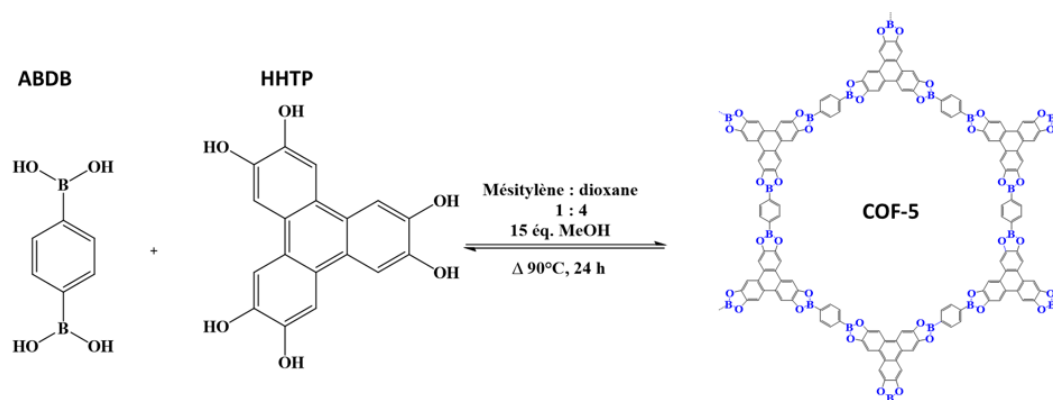


FIGURE 1.27 – réaction de synthèse et structure du COF5

Ces matériaux sont des réseaux bi ou tri dimensionnels très organisés[117, 118] (similitude avec le graphite), poreux[119] et lamellaires[120] ayant une très grande surface spécifique ( $\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Les COFs seuls n'ont pas la possibilité de conduire les ions à proprement parler mais ils peuvent être imprégnés de sels de lithium ou être modifiés par ingénierie moléculaire[118] pour greffer sur le réseau des groupements anioniques connus pour assurer la conduction des ions comme l'anion TFSI. Pour le moment, les COFs ont une faible conductivité ionique d'environ  $5.10^{-8} \text{ S/cm}$  à  $30^\circ\text{C}$  sans solvant[121] et de  $3.10^{-4} \text{ S/cm}$  à  $30^\circ\text{C}$ [122] lorsqu'un peu de solvant est ajouté (ce qui n'en fait plus un électrolyte solide). Les COFs que nous étudierons ont une structure boratée les rendant très instables avec l'eau (destruction par hydrolyse) mais aussi bon conducteur ionique lorsqu'ils sont couplés à l'iodure de lithium. Nous utiliserons aussi les COFs comme additifs pour la conductivité ionique dans des systèmes organiques polymères basés sur le PEO.

# Méthodes expérimentales

---

## 2.1 Fabrication des batteries

### 2.1.1 Composites inorganiques

La technologie tout-solide implique que l'électrolyte ne peut pas rentrer dans les porosités d'une électrode comme le fait un électrolyte classique. En effet, dans une batterie conventionnelle, la faible viscosité de l'électrolyte permet le remplissage des pores et la mouillabilité de l'électrode et fait en sorte que la totalité du matériau actif de l'électrode ait la possibilité de réagir et d'insérer des ions  $\text{Li}^+$ . Si on utilise une électrode classique avec un électrolyte solide, on ne fera réagir que la surface de l'électrode en contact avec l'électrolyte ce qui donnera une capacité très faible. Pour résoudre ce problème, nous allons utiliser une électrode composite constituée de matériau actif, de carbone conducteur et d'électrolyte solide, pour assurer la percolation ionique de l'électrode.

Chaque électrolyte solide se comporte différemment ce qui implique une fabrication différente. Mais d'une manière générale il faut réduire et homogénéiser la granulométrie des particules de tous les composants pour augmenter la surface de contact et ainsi augmenter la capacité de l'électrode. Pour certains électrolytes (LLTO,  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ...), l'utilisation du ball-milling permet d'obtenir une granulométrie parfaitement homogène et très faible (50 nm). Dans notre cas, l'argyrodite ne supporte pas bien le ball-milling (ou alors avec très faible vitesse avec des billes relativement grosses, donc une faible énergie) car elle s'agrège et forme des flocs plutôt que d'obtenir des particules plus fines. On procédera donc par broyage manuel dans un mortier en agate pendant 5 à 10 minutes.

Auvergniot et al[114, 123, 124] ont optimisé la composition des électrodes composites avec l'argyrodite pour le LCO et le LTO et sont arrivés à un taux de 37,5 % de matériau actif dans l'électrode[125] ce qui est très faible en comparaison aux teneurs de matière active des électrodes classiques qui atteignent 90 %. Dans notre cas, la cinétique lente d'insertion des ions lithiums dans nos matériaux actifs et leurs grandes différences de fonctionnement avec les matériaux actifs classiques impliquent que l'on ne peut pas

se baser sur les travaux précédents. Nous allons donc travailler avec plusieurs teneurs en matériaux actifs : 10, 20 et 40 %. Le reste du composite est composé de 10 % de VGCF (vapor grown carbon fiber) comme additif conducteur électronique et d'électrolyte solide afin d'assurer la conduction ionique dans l'électrode. La plus grande part de nos expérimentations seront faites avec des composites à 20 % de matériau actif. Tous les pourcentages présents dans ce paragraphe sont des pourcentages massiques.

Pour l'électrode négative, nous utilisons un alliage de Lithium-Indium qui permet d'éviter la croissance de dendrites mais celui-ci a un potentiel légèrement supérieur à celui du Lithium seul[125] (0.6 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Cependant, pour avoir un meilleur contact et un meilleur échange d'ion entre l'alliage  $\text{LiIn}$  et l'argyrodite, nous n'utilisons pas une simple feuille de  $\text{LiIn}$  mais un composite à base d'argyrodite où le  $\text{LiIn}$  est réduit en poudre et mélangé avec l'électrolyte. Pour faire ce composite, le lithium est mélangé à l'Indium par pressage (dans un mortier) dans un ratio 0.5 Li pour 1 In (soit un ratio massique de 1 pour 33.1). Lorsque l'alliage (gris-bleu et collant) est obtenu, il est broyé manuellement avec l'argyrodite dans un mortier en agate avec un pilon. Le  $\text{LiIn}$  représente 40 % du composite et est suffisamment conducteur électronique pour qu'il n'y ait pas besoin de mettre de VGCF. La forte teneur en Lithium-Indium dans le composite nous permet de l'avoir toujours en excès dans nos batteries et donc de garantir un potentiel d'électrode négative stable (on s'en servira de référence). Cela nous permet aussi d'avoir une réserve d'ions lithium suffisante pour assurer le cyclage étant donné que nos matériaux actifs sont tous de type n et à l'état oxydé avant le cyclage.

### 2.1.2 Batteries inorganiques et swagelok-cell

Comme nous l'avons vu précédemment, les batteries tout solide sont composées de trois parties bien distinctes : deux électrodes (une négative et une positive) et une couche d'électrolyte. Pour la mise en forme, dans notre cas, l'argyrodite se prête bien à la technique de pressage à froid. C'est-à-dire que chaque couche va être fabriquée à partir d'une poudre compactée à température ambiante dans une matrice en polycarbonate et entre deux pistons en inox 316L qui serviront finalement de collecteur de courant. Toute l'opération de mise en forme des batteries se fait en boîte à gants sous argon pour ne pas dégrader le lithium ou l'électrolyte[125, 126].

Premièrement, et comme on peut le voir sur la figure 2.1, la couche d'électrolyte est pressée (à 1,2 t pour une pastille de 10mm et 1,9 t pour une pastille de 12,7 mm soit 1/2 in soit 150MPa). Par-dessus, sont pressés, successivement le composite d'électrode

positive puis celui de négative (à 3 t pour une pastille de 10 mm et 4,8 t pour une pastille de 12,7 mm soit 1/2 in soit 400 MPa). Lorsqu'une électrode est pressée, il ne faut surtout pas retirer le piston en contact avec celle-ci car il est important d'avoir un bon contact électronique. La matrice qui sert pour la fabrication servira aussi de corps pour le cyclage. Cependant, ces matrices n'étant pas étanches et ne pouvant pas appliquer de pression durant le cyclage, il faut mettre la cellule entière dans un étai puis dans un pot étanche sous argon pour le cyclage (voir figure 2.1.B)[125].

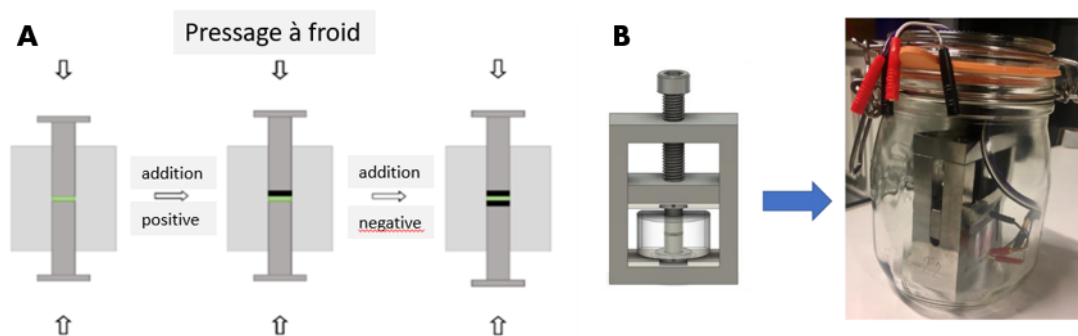


FIGURE 2.1 – A : Schéma de la fabrication des batteries dans les matrices en polycarbonate, ici l'électrolyte solide pressé en premier est en vert et les électrodes sont en noir (tiré de la thèse de J. Auvergniot [114]); B : Schéma et photo de l'étai et du pot utilisés pour les cyclages avec les matrices en PC.

La matrice en polycarbonate n'étant pas très pratique du fait de l'utilisation d'un pot étanche, nous avons décidé de fabriquer et cycliser nos batteries dans des cellules swagelok (dont le schéma est visible en figure 2.2) bien connues dans le monde des batteries. La seule différence avec les cellules pour électrolyte liquide est que l'on retire le ressort et les spacers en inox. Ceci nous permet d'avoir une cellule étanche et qui maintient une certaine pression de cyclage sans aide extérieure et de pouvoir cycliser en température à l'étuve. Les cellules swagelok que nous utilisons doivent impérativement résister aux fortes pressions (imposées par la fabrication des batteries). On utilise donc des swagelok en acier inoxydable 316L ce qui nous impose l'utilisation d'un film isolant entre le corps de la cellule et nos batteries.

Les masses de chaque composite sont calculées pour que l'électrode négative soit toujours en excès pour les raisons expliquées dans la sous-partie précédente (Ch.2,1.1). D'une manière générale, pour les matrices de 10 mm, nous mettrons environ 80 mg

d'électrolyte, 15 mg de composite d'électrode positive ou négative. Pour les matrices de ½ pouce (12,7mm), nous mettrons environ 100 mg d'électrolyte, 25 mg de composite d'électrode positive ou négative.

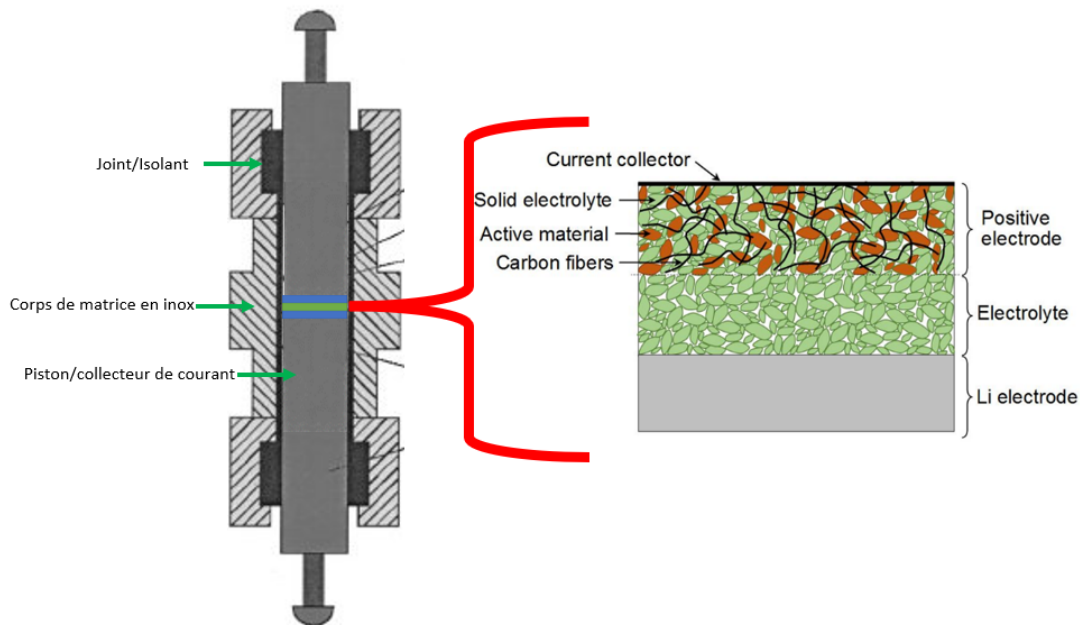


FIGURE 2.2 – Schéma des cellules Swagelok utilisées pour nos batteries

### 2.1.3 Encre d'électrodes organiques

Pour les batteries tout solide tout organiques avec le PEO, il n'est pas possible d'utiliser la technique des poudres pressées à froid. Il faut donc procéder de la même manière que pour les électrodes de batteries classique, en formulant une encre liquide à enduire sur un collecteur de courant en aluminium ou sur une plaque de verre dans le cas de l'électrolyte.

L'électrolyte PEO est donc formulé puis dissous avant d'être drop-casté sur une plaque de verre propre (nettoyage à l'acétone puis à l'isopropanol). La formulation de l'électrolyte n'étant pas le sujet de cette thèse, nous avons choisi une formulation relativement simple et qui a fait ses preuves par le passé[127]. Il s'agit d'un mélange de 90 % de PEO 100 000 g/mol et de 10 % de PEO 5 000 000 g/mol avec du LiClO<sub>4</sub> dans un ratio de 1 Li<sup>+</sup> pour

20 motifs de PEO. Donc pour 792 mg de PEO 100 000 g/mol et 88mg de PEO 5 000 000 g/mol, il faudra 106 mg de  $\text{LiClO}_4$  et le tout sera dissous dans 2 mL de méthanol anhydre et 5 mL d'acétonitrile anhydre[89]. Pour s'assurer de l'homogénéité de la solution, l'agitation sera maintenue toute une nuit avant le drop casting. Le drop casting est fait directement sur la plaque de verre à l'air et la solution est répartie sur 1 dm<sup>2</sup> environ avant séchage à l'air pendant 24h. Le film polymère est ensuite découpé à l'emporte-pièce de diamètre 20 mm avant d'être décollé de la plaque de verre pour être stocké sous argon en boîte à gants après un séchage sous vide (dans le sas de la boîte à gants) de 2 h.

Les électrodes, quant à elles, sont formulées sur la base de l'électrolyte mais le sel de lithium utilisé est de l'iodure de lithium (LiI) en remplacement du  $\text{LiClO}_4$ . De plus, la partie solide de l'électrolyte (PEO plus sel de Li) ne représente que 35 % de la masse du solide de l'électrode. Le matériau actif représente 20 %, le carbone conducteur 10 % et les 35 % restant seront détaillés dans le chapitre 4 où nous parlerons des batteries tout organiques tout solides. Les masses de poudres sont calculées afin d'avoir à peu de chose près la même masse de solide que pour l'électrolyte. De ce fait, les solvants et l'agitation sont les mêmes. L'enduction, quant à elle, est faite avec un couteau à enduire (pour avoir une épaisseur homogène d'environ 300  $\mu\text{m}$  avant séchage)[128] sur un collecteur de courant en aluminium et en atmosphère argon (en boîte à gants). Le séchage est fait en boîte à gants pour une durée de 2 h puis sous vide pendant 2 h. Les électrodes sont ensuite découpées à l'emporte-pièce de diamètre 10 mm puis stockées dans des flacons en verre sous argon. La faible quantité de matière non soluble dans la formulation des électrodes nous permet d'obtenir une densité optimale directement après le séchage et rend le calandrage inutile.

#### 2.1.4 Batteries tout organiques et piles bouton

Les batteries tout organiques, que nous étudions, sont montées de manière classique en pile bouton CR2032 en inox 316L qui permettent le cyclage à haut potentiel (jusqu'à 5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ). Ce type de cellule est intéressant car très économique en matière et leur petite taille permet un maintien en température de cyclage bien plus homogène. Nos cellules sont montées de la même manière que les batteries à électrolytes liquides. Il s'agit d'un simple empilement de nos différentes couches (électrode positive puis électrolyte puis électrode négative en lithium métal)[128] entre deux spacers en acier inox 316L. Cet empilement est maintenu ensemble par les deux coupelles extérieures de la pile qui sont serties de manière étanche tout en assurant l'isolation électronique des deux parties (négative et positive) afin

d'éviter les courts-circuits (voir schéma fig.2.3). Un ressort est placé entre le capuchon de négative et le spacer qui supporte le lithium pour assurer la pression nécessaire pour le cyclage.

Il est important de faire en sorte que les deux électrodes soient bien alignées entre elles pour optimiser les performances de cyclage et diminuer la polarisation. Il faut aussi que le film d'électrolyte soit bien plus grand que les deux spacers supportant les électrodes pour empêcher toute possibilité de court-circuit.

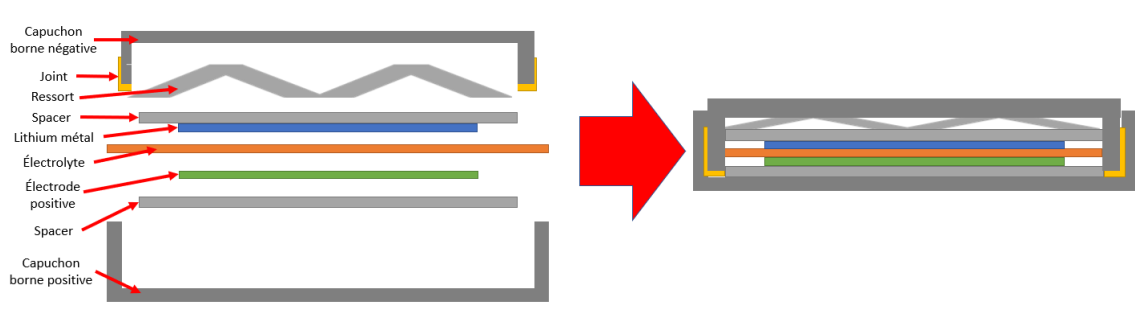


FIGURE 2.3 – Schéma du montage des batteries en pile bouton

## 2.2 Cyclages et études électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques de nos matériaux ont toutes été réalisées avec des galvanostat-potentiostats (il s'agit d'un générateur de tension et de courant couplé à un ampèremètre et à un voltmètre dont le schéma électrique est visible en figure 2.4) Biologic : VMP3 et MPG. Les différents programmes d'études ont tous été écrits sous EC-Lab (Logiciel Biologic) et les données ont été traitées par le même logiciel.

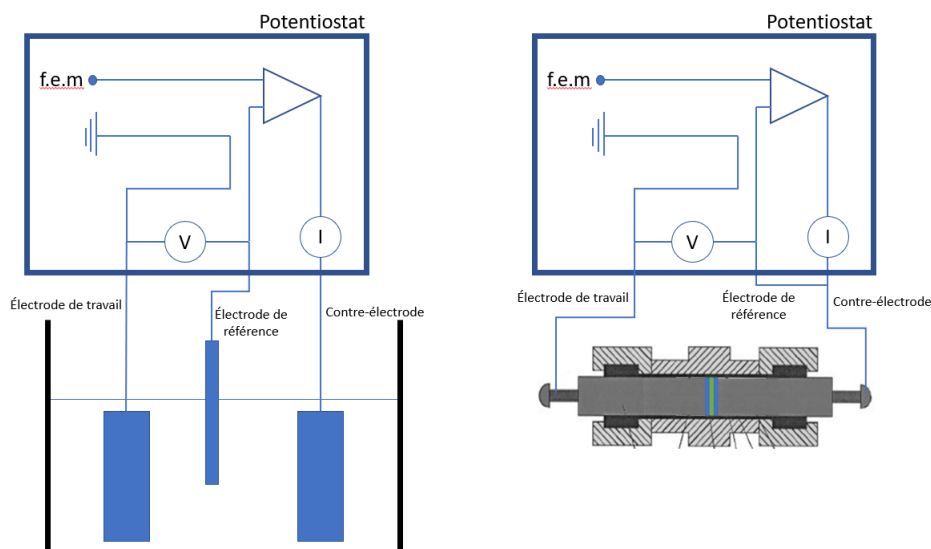


FIGURE 2.4 – Schéma électrique d'un potentiostat-galvanostat

### 2.2.1 Cyclage galvano-statique

Le cyclage galvano-statique est la caractérisation la plus commune dans le monde des batteries. Il s'agit d'une méthode de potentiométrie (on mesure donc la tension de nos batteries) avec un courant constant imposé, avec une valeur positive pour la charge et une valeur négative pour la décharge[129]. Le courant appliqué est calculé en fonction de la quantité de matière de matériau actif limitant et de la capacité spécifique du matériau. Nous allons appliquer un courant pour obtenir une charge ou une décharge complète (selon la capacité théorique attendue) en un certain nombre d'heures. Cette vitesse de cyclage est appelée  $C_{rate}$  ( $C_{rate} = \text{courant appliqué} / \text{capacité spécifique du matériau actif} * \text{masse de matériau actif}$ ) et permet de contrôler la vitesse de cyclage. Le courant est imposé et nous mesurons le potentiel, mais le potentiel est limité par deux bornes positive et négative. Elles permettent au potentiostat de savoir quand passer de la charge à la décharge et inversement. Mais surtout, ces deux bornes permettent de cycler dans une gamme de potentiel bien définis par l'utilisateur en fonction de nombreux paramètres (potentiels de travail des matériaux actifs, stabilité électrochimique et chimique de l'électrolyte face au lithium ...).

En connaissant la quantité de matériau actif contenu dans l'électrode, les différentes masses molaires (du matériau actif et de l'ion inséré) et la capacité spécifique théorique du matériau d'électrode, on peut remonter à la quantité d'ions lithium insérés au cours du



cyclage (soit le nombre de mole d'ions insérés par mole de matériau actif :  $x \text{ Li}^+$ ).

Le cyclage nous permet donc d'obtenir des courbes (voir figure 2.5) :

- Potentiel =  $f(\text{temps})$
- Potentiel =  $f(x \text{ Li}^+)$

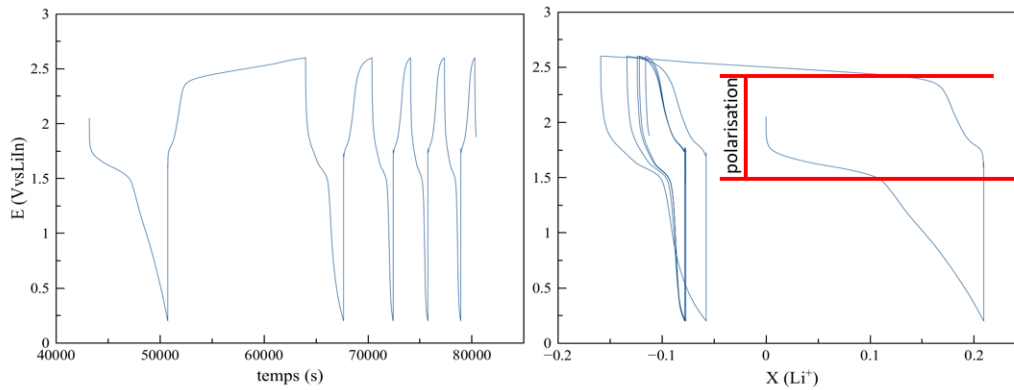


FIGURE 2.5 – Courbes types obtenues lors du cyclage d'une batterie

Ces courbes nous communiquent des informations sur les potentiels auxquels ont lieu les réactions dans l'électrode positive car on cycle face au Lithium ou LiIn qui constitue aussi notre électrode de référence en plus d'être la contre électrode (montage à 2 électrodes au lieu de 3). Comme on place le lithium en excès par rapport à l'électrode positive, on considère que le potentiel de l'électrode négative (en lithium métal) ne change pas au cours du temps. Nous pouvons donc considérer que l'électrode de lithium métal est une électrode de référence. Chaque plateau horizontal ou pseudo-horizontal (causé par une augmentation régulière de la surtension lors du transfert des ion  $\text{Li}^+$  ou un matériau actif sous forme de solution solide qui induit une modification du potentiel de l'électrode positive tout au long de la réaction) est dû à une réaction chimique biphasée consommant ou libérant des électrons. Ces plateaux peuvent être soit une insertion d'ion  $\text{Li}^+$  ou d'un de ses anions (dans l'électrode négative et si le coefficient de transfert cationique n'est pas égal à 1) dans une électrode soit une dégradation électrochimique des composants de la batterie étudiée. Ces courbes nous permettent aussi de calculer la polarisation (écart de potentiel entre la charge et la décharge). La polarisation est due à une limitation thermodynamique qui est la chute ohmique (résistance du système) et à une limitation cinétique causée par un transport de matière insuffisant que l'on appelle surtension et impliquant que le potentiel expérimental d'échange des ions est différent (inférieur en décharge et supérieur en charge) du potentiel thermodynamique du matériau actif. Dans les faits, cela implique qu'il faut fournir une tension plus importante (lors de la charge) pour faire l'échange d'ion

ou que la tension fournie par le système (lors de la décharge) est plus faible. C'est donc une quantité d'énergie fournie à la batterie lors de la charge qui ne sera pas restituée lors de la décharge.

Lors de cyclage long (où l'on fait de beaucoup de cycles : 50, 100, 500 cycles), nous allons aussi pouvoir observer le comportement en vieillissement de nos batteries (pertes de capacité [130], modification des plateaux d'échanges ou même modification de la polarisation) et leur durée de vie.

Nous avons, en plus, la possibilité de couper le cyclage à différents endroits du cycle ce qui nous permet de faire des analyses chimiques à tous les stades de cyclages et comprendre tous les mécanismes réactionnels mis en jeu dans nos batteries.

## 2.3 Spectroscopie XPS

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) a été développée dans les années 1950 par le groupe de K. Siegbahn[131] à l'université d'Uppsala (Suède). Cette technique d'analyse permet de connaître la chimie de l'extrême surface ( $\approx 10$  nm) des matériaux.

### 2.3.1 Principe physique et fonctionnement de la technique

L'XPS est basé sur l'effet photo-électrique (mis en évidence et expliqué par A. Einstein en 1905) ainsi que sur la mesure de l'énergie cinétique de ces photoélectrons. En XPS, l'échantillon est irradié par un faisceau mono-chromatique de rayons X (souvent issus de la raie d'émission  $K\alpha$  de l'aluminium à 1486,6 eV).

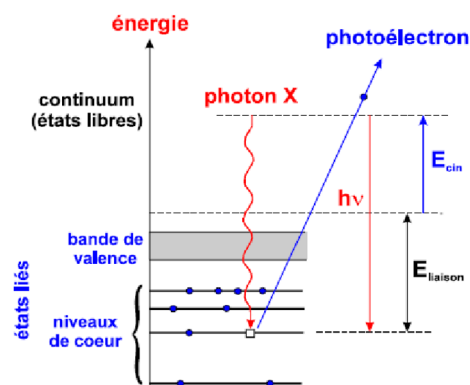


FIGURE 2.6 – diagramme d'énergie de photo-émission

Cette irradiation engendre l'émission, par effet photoélectrique, d'électrons de cœur et de valence des atomes irradiés (comme on peut le voir sur le diagramme d'énergie de la figure 2.6) dans le cas où l'énergie des photons X incidents est supérieure à l'énergie d'ionisation des atomes. L'application de la loi de conservation de l'énergie nous permet de relier l'énergie cinétique KE des photoélectrons émis à l'énergie de liaison B.E de ces électrons par la relation [132] présentée ci-dessous :

$$h\nu + E_i^k(N) = E_f^k(N-1) + E_{cin}(k)$$

Soit  $E_{cin}(k) = h\nu - E_l$  avec  $E_l = E_f^k(N-1) - E_i^k(N)$

Où  $E_{cin}$  est l'énergie cinétique du photoélectron ;  $E_i$  et  $E_f$  sont les énergies totales du système dans les états initial (N électrons) et final (N-1 électrons) de la photoémission ;  $h\nu$  est l'énergie du photon – *en XPS des rayons X d'énergie assez faible sont utilisés (AlK $\alpha$  = 1486,6 eV ; MgK $\alpha$  = 1253,6 eV).*

Cela nous permet d'obtenir l'énergie de liaison des électrons et donc d'identifier de quel atome et de quel niveau d'énergie de cet atome ils proviennent. Il est aussi possible de connaître les atomes et les fonctions chimique au voisinage des atomes d'origine des électrons (on peut distinguer un électron venant d'une orbitale C 1s d'un carbonyle d'un électron venant d'une C 1s d'un carbonate).

L'intensité des électrons émis suit une loi d'atténuation du type Beer Lambert, présentée en figure 2.7, ce qui implique que les électrons émis à une profondeur supérieur à 10-15 nm (pour une raie incidente K $\alpha$  Al) ne peuvent pas ressortir de l'échantillon à cause du libre parcours moyen des électrons dans les solides. En effet, au-delà de  $3\lambda$  (cf. figure 2.7) [132], la majorité des électrons n'ont plus d'énergie cinétique (perdue lors de collisions inélastiques avec des atomes) et sont réabsorbés par les atomes environnants. La profondeur maximale d'origine des électrons dépend aussi de l'énergie de liaison des électrons aux atomes. Un électron venant d'une orbitale à faible énergie de liaison aura plus d'énergie cinétique et pourra donc venir de plus profond. La majorité des électrons détectés sont sortis de l'échantillon en subissant des collisions inélastiques et sont donc à l'origine du bruit de fond des spectres. Les autres électrons ne subissent pas de collisions inélastiques et constituent les pics observés sur les spectres.

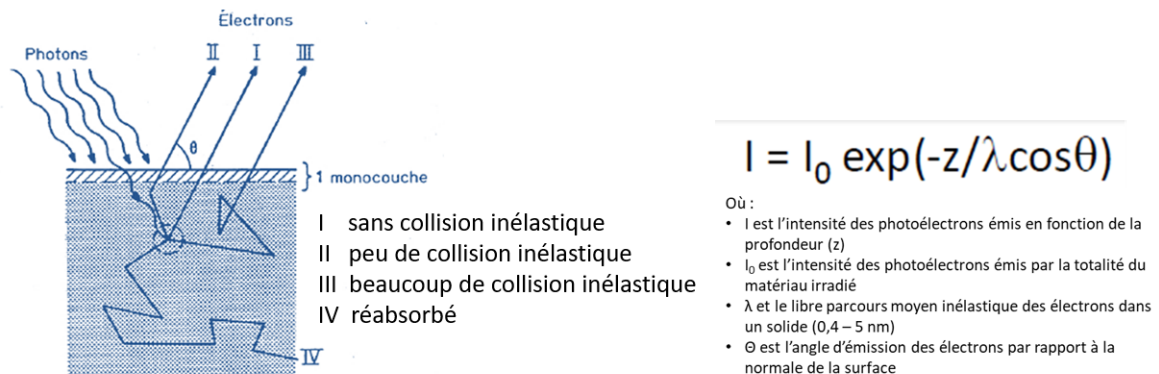


FIGURE 2.7 – Schéma des collisions inélastiques et de l'équation d'atténuation de l'intensité de photoémission

Le principe de la mesure consiste à compter le nombre d'électrons récupérés pour un certain laps de temps (dwell time) pour une bande d'énergie cinétique précise (que l'on définit : pass energy). Le détecteur fait cette opération pour chaque valeur d'énergie cinétique demandée. Le nombre d'électrons comptés représente donc l'intensité du signal en coups par seconde. Un spectre XPS est donc l'ensemble des intensités mesurées en fonction de l'intervalle d'énergie cinétique voulu. Le nombre de pics de cœur accessibles pour un élément donné est fonction de l'énergie excitatrice; les sources généralement utilisées ( $AlK\alpha$ ) permettent l'analyse d'au moins un pic de cœur pour tous les éléments à partir du lithium.

Après la photoionisation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental selon deux processus présentés ci-dessous et en figure 2.8 :

- l'effet Auger : un électron d'une orbitale plus externe comble la vacance laissée par le photoélectron et communique l'énergie libérée à un autre électron plus externe, éjecté à son tour de l'ion;
- la fluorescence X : un électron d'une orbitale plus externe comble, là aussi, la vacance laissée par le photoélectron – cette désexcitation du système se traduit par l'émission de rayons X.

*L'effet Auger se rencontre plus souvent pour les atomes légers ( $Z < 35$ ), tandis que la fluorescence X est plus probable pour les atomes lourds.*

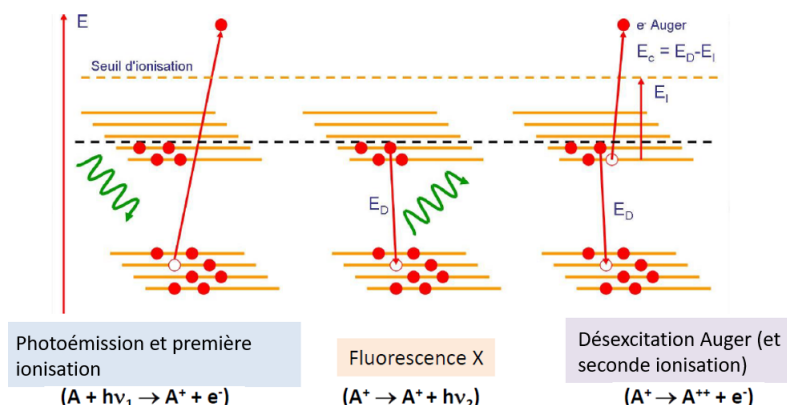


FIGURE 2.8 – diagrammes d'énergie des possibilités de désexcitation

La dispersion des valeurs reportées pour les énergies de liaison des niveaux électroniques de composés semblables est souvent importante[133, 134]; cette observation met en évidence la difficulté de mesurer des énergies de liaison absolues principalement dans le cas de composés non conducteurs.

Le problème posé par les échantillons isolants est double[135, 136] (cf. figure 2.9) :

- la création d'une charge résiduelle et non homogène à la surface de l'échantillon suite à la photoionisation élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées que la réalité. Un flux d'électrons et d'ions argon de faible énergie sur la surface de l'échantillon pour maintenir le potentiel de surface fixe. On appelle ce dispositif flood gun (car on inonde de charges positive et négative la surface) ou neutraliseur de charges.
- les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre ne sont pas en équilibre ; il s'en suit une différence entre la valeur d'énergie de liaison mesurée dans le spectromètre ( $E_l$  mesurée) et la valeur réelle dans l'échantillon ( $E_l$  exacte) :

$$\begin{aligned} \text{dans le spectromètre } E_{l \text{ mesurée}} &= hv - E_{cin} - \Phi_{\text{spectrometre}} \\ \text{par rapport à l'échantillon } E_{l \text{ exacte}} &= hv - E_{cin} - \Phi_{\text{chantillon}} + \Phi^* \\ E_{l \text{ exacte}} - E_{l \text{ mesurée}} &= \Phi^* - \Phi_{\text{chantillon}} + \Phi_{\text{spectrometre}} \\ &= \Phi^* + \Phi_{\text{contact}} \end{aligned}$$

$\Phi^*$  est l'énergie nécessaire pour amener l'électron du niveau du vide de l'échantillon au niveau du vide du spectromètre  $\Phi_{\text{contact}} = \Phi_{\text{spectrometre}} - \Phi_{\text{chantillon}}$

L'énergie de liaison mesurée diffère de l'énergie de liaison dans l'échantillon par des grandeurs dépendant de l'échantillon et des conditions expérimentales. Il est donc nécessaire d'opérer par calibration interne. Les expérimentateurs se réfèrent fréquemment à la raie 1s du carbone de contamination posée à 285 eV ou à une raie connue et fixe.

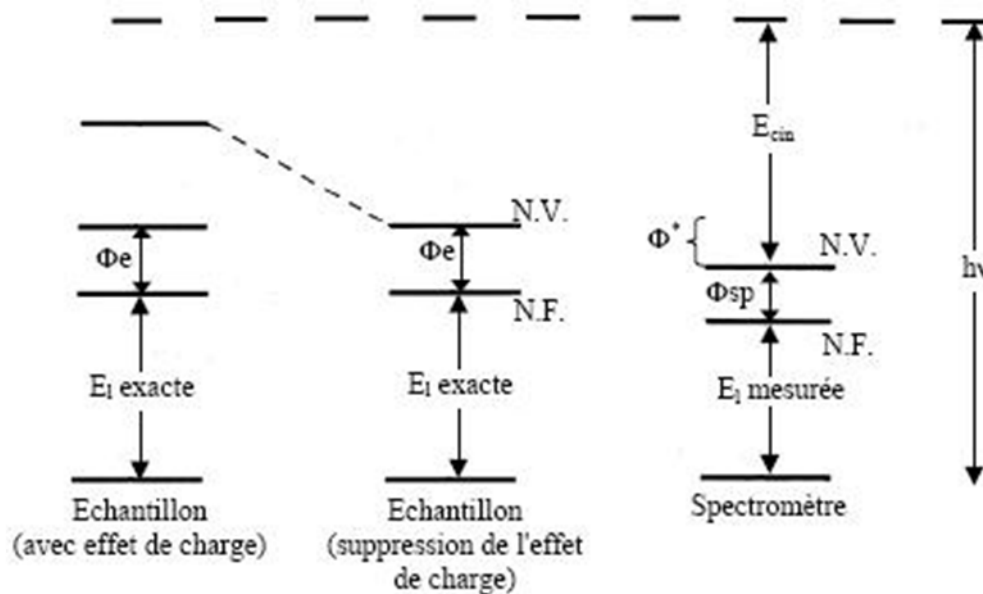


FIGURE 2.9 – Diagrammes des niveaux d'énergie pour des expériences XPS (NV : niveau du vide, NF : niveau de Fermi) pour un échantillon isolant

Le calibrage des échantillons isolants est donc un problème complexe dont on peut s'affranchir au mieux en effectuant des études comparatives avec des travaux réalisés selon la même systématique.

Dans la deuxième rangée du tableau périodique, qui renferme les atomes constitutifs des composés organiques (carbone, azote, oxygène, fluor), seul le niveau 1s se situe dans la région des pics de cœur. Les éléments de la rangée suivante, dont le soufre et le chlore, offrent quant à eux des possibilités plus étendues. Cependant, la raie 2p est de loin la plus étudiée ; elle apparaît en effet plus fine que son homologue 2s, et permet ainsi une analyse plus précise de l'énergie de liaison et une mise en évidence plus aisée de l'existence de différentes contributions.

A ce stade, il est intéressant de décrire rapidement les facteurs influençant la largeur de raie. On peut distinguer les facteurs liés à l'appareillage utilisé, et ceux qui sont intrinsèques au processus de photoémission. Ainsi, la largeur finale du signal XPS peut dépendre de la largeur de la distribution en énergie des photons incidents. La raie excitatrice  $K\alpha$  de l'aluminium présente des satellites  $\alpha_{3,4}$  ; l'utilisation d'un monochromateur permet de sélectionner la raie  $K\alpha_{1,2}$  et de diminuer sensiblement sa largeur naturelle. D'autre part, la largeur de la raie résultant du processus de photoémission est reliée, par le principe d'incertitude d'Heisenberg, au temps de vie de l'état ionisé :

$$\Delta E = \hbar/\Delta t$$

Donc, plus la vacance électronique est instable ( $\Delta t$  petit), plus on observe un élargissement du signal. La photoionisation des couches électroniques de plus en plus profondes d'un atome conduit à des états ionisés dont le temps de vie devient de plus en plus court ; il en résulte donc un élargissement graduel des raies. En conséquence, l'analyse XPS se révèle généralement la plus fructueuse pour le niveau de cœur le plus externe. Ainsi se justifie le choix de la raie 2p pour les éléments de la troisième rangée.

La principale information tirée de l'étude d'un pic de cœur est sa position sur l'échelle d'énergie de liaison. La comparaison avec des composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques. Ainsi, dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome électroattracteur. Extraire un électron d'un environnement appauvri en électron requiert plus d'énergie ; l'énergie cinétique du photoélectron issu de l'atome électropositif est donc diminuée : il apparaît sur le spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photoionisation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement vers les faibles énergies de liaison.

Le plus fréquemment, les variations de déplacement chimique sont discutées de façon qualitative sur la base de propriétés liées à l'état initial (atome porteur d'une charge plus ou moins importante par rapport à une référence neutre). Pour les orbitales s, la photoémission donne des pics simples (singulet) mais pour les orbitales p, d et f l'émission se fait sous forme d'un doublet. En effet, il y a une interaction entre le spin d'un électron et son mouvement orbitalaire. Cette interaction dédouble les niveaux d'énergie des orbitales ayant un nombre quantique azimutal  $l$  non nul. C'est le couplage de Russel-Saunders ou LS qui définit le moment angulaire total  $J$  comme :

$$J = |l \pm s|$$

Où  $l$  est le nombre quantique azimutal (« forme de l'orbitale » : 0 pour s, 1 pour p, 2 pour d et 3 pour f) et  $s$  et le nombre magnétique de spin ( $\pm 1/2$ ) de l'orbitale. Ceci implique que pour une orbitale ayant un  $l$  supérieur ou égal à 1, on obtient deux états d'énergie possible. Ces deux états d'énergie apparaissent en XPS sous la forme d'une émission en doublet pour les orbitales p, d et f.

L'énergie qui sépare les deux états quantiques possibles peut être calculée par la relation de Van Vleck et va être différente pour chaque orbitale (voir figure 2.10). Parfois, cette énergie de « splitting » permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément.

Séparation en énergie des multiplets de spin ( relation de Van Vleck) :

$$\Delta E = \frac{2S + 1}{2l + 1} G$$

Spin total de l'état initial

Intégrale d'échange de l'interaction répulsive

Moment orbital de l'orbitale ionisée

FIGURE 2.10 – équation de Van-Vleck permettant de calculer l'énergie de splitting des deux états quantiques possible pour les orbitales p, d et f

Dans un processus de photoionisation, le pic primaire (généralement le plus intense) correspond au passage d'un état fondamental neutre à un état fondamental ionisé. Mais la photoionisation peut aboutir à des configurations électroniques finales différentes et conduire à l'observation de structures additionnelles. Des processus à deux électrons ont une certaine probabilité à se produire. Cela se traduit par l'apparition de pics satellites, à côté du pic principal, situés vers les faibles énergies cinétiques selon trois mécanisme différents :

- Les plasmons qui sont principalement dus à la conductivité électronique de surface qui retarde les électrons émis en absorbant une petite quantité de leur énergie cinétique. Les plasmons ont généralement une énergie de liaison supérieure de 15 à 30 eV par rapport au pic principal.
- Les shake-off viennent de l'ionisation d'un électron de valence lors de la photoémission principale. Cet électron de valence va interagir avec le photoélectron émis et diminuer son énergie cinétique ce qui va augmenter artificiellement son énergie de liaison d'environ 10 à 15 eV[132].
- Les shake-up apparaissent lorsqu'un électron de valence est excité vers le niveau de Fermi par un photoélectron émis. Cette excitation va prendre une petite part de l'énergie du photoélectron qui apparaîtra avec une énergie de liaison un peu plus grande (5 à 10 eV). Ce type de satellite apparaît lorsque la bande de valence contient beaucoup d'électrons comme dans le cas des métaux mais aussi dans le cas d'électrons  $\pi$  délocalisés (conjugaison et aromaticité)[131].



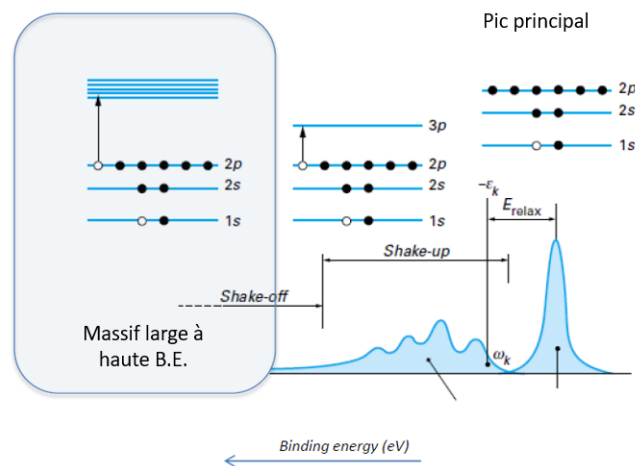


FIGURE 2.11 – diagramme d'énergie expliquant l'apparition des différents types de pics satellites issu de l'article technique de l'ingénieur P2625 V2[137]

L'étude des intensités des pics de cœur ouvre la possibilité d'analyse quantitative par spectroscopie de photoélectrons. L'intensité de chaque pic va dépendre de plusieurs facteurs. Le premier est la concentration de chaque élément (plus on a de carbone et plus son pic sera grand). Cependant, l'intensité des pics n'est pas directement proportionnelle à la quantité de chaque éléments ou environnement chimique présent dans l'échantillon. Chaque orbitale de chaque élément va réagir différemment aux rayons X et aura une probabilité d'interaction et de photoémission différente. Cette probabilité d'interaction est la section efficace et plus elle est grande plus la probabilité d'interaction est grande ce qui se traduira par un pic XPS plus grand. La section efficace [138] dépend de l'élément (numéro atomique), de l'orbitale, de l'angle d'analyse, de l'énergie des rayons X incidents et du détecteur. On va donc corriger l'intensité de chaque pic grâce à la section efficace pour pouvoir comparer leurs aires et faire une analyse quantitative de la composition de l'extrême surface de notre matériau.

### 2.3.2 Analyses de routine et traitements des données

Pour ces travaux de recherche, toutes les analyses ont été faites sur un Thermo-Fischer Escalab 250 Xi directement connecté à une boîte à gants sous Argon. La source utilisée pour les rayons X est la raie spectrale  $K\alpha$  de l'aluminium monochromatique. Nous utiliserons aussi des conditions expérimentales fixées :

- Pour les survey : pass energy de 200 eV, dwell time de 200 ms avec un seul scan et flood gun

- Pour les spectres haute résolution : pass energy de 20eV, dwell time de 250 ms avec itération (le nombre d'itérations sera calculé pour avoir un rapport signal sur bruit d'environ  $10^4$ ) et flood gun,
- Pour les spectres de valence : de -5 à 40 eV, pass energy de 40 eV, dwell time de 100 ms pour 30 à 50 scans avec flood gun en fonction du rapport signal sur bruit.

La boîte à gants de l'XPS sera toujours avec des taux d'humidité et d'oxygène inférieurs à 1ppm pour éviter toute dégradation de nos produits.

Pour prévenir tout risque de perte d'information à cause de la dégradation de nos échantillons (les matériaux organiques étant très sensibles aux rayons X), pour les spectres haute résolution de chaque orbitale, on procèdera par itération ce qui signifie que chaque accumulation donnera un spectre différent qui seront ensuite sommés manuellement dans le logiciel de traitement de données. Cette méthode nous permet de voir si l'échantillon se modifie au cours du temps et, s'il se modifie, de ne prendre que les données avant dégradation. De plus, dans tous les cas, nous avons effectué plusieurs analyses afin de s'assurer de la bonne reproductibilité des mesures.

Le pic C1s du carbone de contamination fixé à 285,0 eV a été choisi pour la calibration des spectres. Lorsque celui-ci était non discernable, notamment au cause de la présence de carbone conducteur dans la formulation des électrodes, la calibration s'est faite à partir de la composante S 2p<sub>3/2</sub> attribuée au tétraèdre PS<sub>4</sub><sup>3-</sup> de l'argyrodite fixée à 161,7 eV.

La première chose à faire pour avoir une analyse et une déconvolution fiable est de soustraire l'intensité du bruit de fond de l'intensité due au pic de photoémission. Pour cela, nous allons définir une ligne de base pour le pic qui se base sur le bruit de fond avant et après le pic. La plupart du temps cette ligne de base sera une Shirley qui se base sur le principe des effectifs cumulés des électrons émis pour le pic d'intérêt. Cependant il arrive que le bruit de fond soit descendant et dans ce cas la Shirley serait un non-sens physique (du fait de l'effectif cumulé) et on utilisera donc plutôt une ligne de base linéaire. On peut voir sur la figure 2.12, ci-dessous, le choix de ligne de base qui sera fait en fonction du bruit de fond.

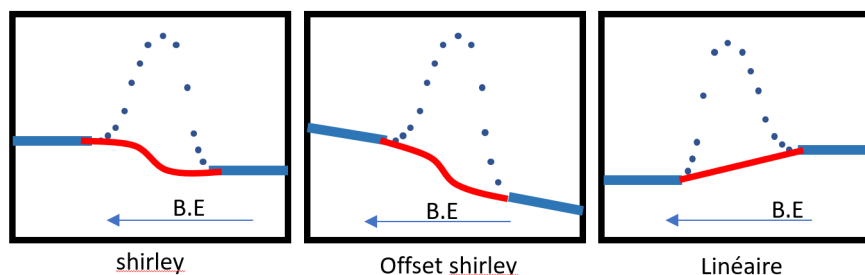


FIGURE 2.12 – équation de la modification de l'énergie de liaison par l'environnement chimique

Après avoir défini la limite entre le pic et le bruit de fond, on peut donc déconvoluer les spectres et ainsi attribuer une composante à chaque environnement chimique qui constitue le pic. La procédure générale consiste au départ :

- à préciser la nature de la fonction décrivant chaque composante ainsi que les paramètres associés (position énergétique, largeur de bande à mi-hauteur, écart entre les composantes du doublet) ;
- à définir le nombre de composantes ;
- à effectuer une synthèse de ces pics pour obtenir un spectre recomposé qui sera comparé à la courbe expérimentale.

Dans cette étude, la fonction représentative de chaque composante correspond à une combinaison de fonctions à caractère gaussien, dérivé de la fonction du spectre, et à caractère lorentzien venant du processus photoélectronique lui-même (largeur naturelle du niveau associé au temps de vie de l'état ionisé) ; un mélange 70 % de fonction gaussienne, 30 % de fonction lorentzienne a été adopté conformément aux tests réalisés au laboratoire. L'ajustement entre le spectre synthétisé et la courbe expérimentale s'effectue par une méthode des moindres carrés. Lors de la déconvolution, on fera attention à ne pas définir trop de composantes ce qui améliorerait le fit mais n'aurait aucune signification chimique réelle. Il faut obtenir le meilleur fit possible avec le minimum de composantes. L'utilisation du logiciel casa XPS facilite l'ensemble de ces procédures.

Pour ces travaux de recherche, une grande quantité d'échantillons va être analysée par routine. Il s'agit, la plupart du temps, de mélange pour étudier la réactivité entre nos différents matériaux actifs ou électrolytes. Nous avons donc analysé :

- Des références : chacun des matériaux seuls et en poudre pour connaître leur signature XPS et être capable d'identifier les modifications lors de la fabrication des composites ou après cyclage

- Des mélanges matériaux actifs/électrolyte en poudre avant cyclage pour étudier la réactivité avant cyclage
- Des électrodes formées après cyclage pour étudier les différents phénomènes chimiques et électrochimiques qui ont lieu lors du fonctionnement des batteries.

### 2.3.3 Lithiation in-situ

Dans le cadre du développement de nouveaux électrolytes solides pour batteries lithium métal, il est important d'étudier la réactivité et la stabilité de ces matériaux avec le lithium métal. Il peut aussi être intéressant de faire réagir nos matériaux actifs d'électrodes directement avec du lithium pour obtenir des références lithiées de nos matériaux actifs. Pour cela, il est possible de faire une lithiation in-situ (dans la chambre d'analyses XPS sous ultravide) par pulvérisation ionique. En utilisant le canon à ion argon (servant habituellement pour faire du décapage pour le profil XPS en profondeur) sur une cible en lithium métallique proche de l'échantillon à analyser, il est possible de pulvériser du lithium métallique sur l'échantillon[139].

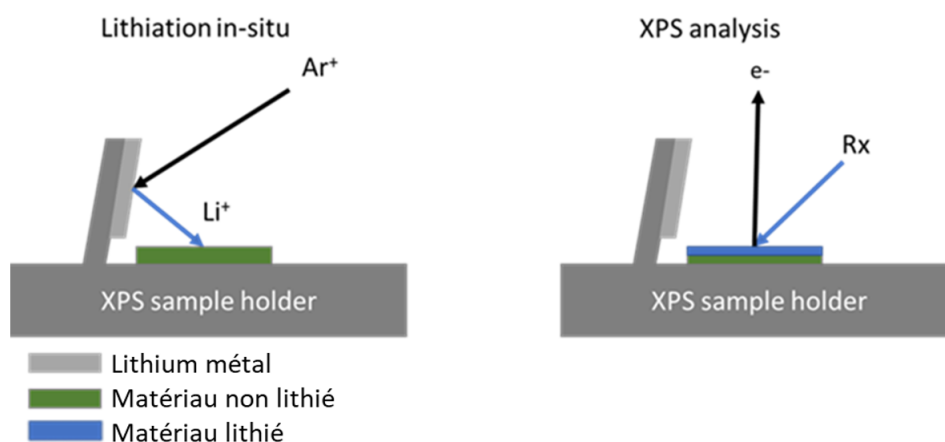


FIGURE 2.13 – Schéma du porte-échantillon utilisé pour la lithiation in-situ

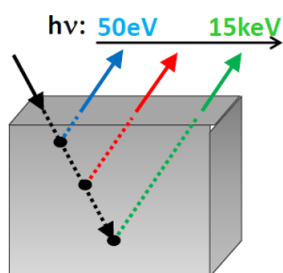
Pour réaliser la lithiation in-situ de nos matériaux, un porte échantillon spécifique, dont le schéma est présenté en figure 2.16, a été réalisé. Il permet de pouvoir maintenir une feuille de lithium proche de la verticale et juste à l'aplomb du matériau que l'on souhaite faire réagir avec le lithium[111]. Ensuite, après une analyse XPS de référence (avant lithiation), on bombarde le lithium avec un faisceau d'ion  $Ar^+$  avec une énergie de 2000 eV pendant 10 minutes. Ce faisceau est focalisé sur le lithium et permet la pulvérisation de ce lithium à la surface de l'échantillon. Le lithium pulvérisé, extrêmement réactif,

va ensuite venir se déposer sur notre matériau et réagir avec celui-ci. Après lithiation on réalise une analyse XPS afin de regarder la différence par rapport à notre référence avant lithiation. Ces étapes de lithiation puis analyse sont répétées une dizaine de fois. En réalité, le lithium pulvérisé réagit très rapidement avec l'oxygène et l'eau résiduels de la chambre d'analyse, ainsi on ne peut éviter le dépôt de  $\text{Li}_2\text{O}$  et éventuellement de  $\text{LiOH}$ . Il faudra donc suivre de près la formation éventuelle de ces composés à la surface. Cependant, ce n'est pas forcément un problème car lorsque l'on met en contact nos matériaux avec du lithium pour monter une batterie, le lithium est lui aussi recouvert d'oxyde naturel. Par ailleurs, il sera possible de montrer si oui ou non on a réellement formé du lithium métallique en observant la réduction chimique imposée au matériau.

#### 2.3.4 HAXPES

La spectroscopie HAXPES (Hard X-ray Photo-Emission Spectroscopy) est la même technique d'analyse que l'XPS cependant l'énergie des rayons X incidents est supérieure. En effet, l'XPS utilise des rayons X d'une énergie habituelle de  $\approx 1500$  eV tandis que l'HAXPES utilise des rayons X durs ayant une énergie supérieure à 2000 eV et jusqu'à 10 000 eV dans notre cas. La conséquence est un changement de profondeur d'analyse. Comme on l'a vu dans le paragraphe 2.3.1, la spectroscopie de photoémission est une analyse de surface et la profondeur d'analyse dépend de l'énergie des rayons X incidents comme on peut le voir sur la figure 2.17. En laboratoire, il est désormais possible de faire de l'HAXPES si on a une source adaptée comme les sources au Gallium liquide ( $K\alpha$  : 9250 eV) ou au Chrome ( $K\alpha$  : 5414.8 eV). Cependant, la méthode pour obtenir des rayons X de haute énergie avec une forte brillance pour l'HAXPES (ce qui est important à cause de la chute vertigineuse des sections efficaces à ces énergies) est la source synchrotron.

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement émis principalement par des électrons lorsqu'ils se déplacent dans un champ magnétique qui dévie leur trajectoire et les soumet à des accélérations. Il s'agit d'un phénomène de rayonnement proche du rayonnement de freinage. Un synchrotron est un anneau qui va d'une part accélérer les électrons à une vitesse proche de celle de la lumière et d'autre part courber la trajectoire des électrons ce qui va les forcer à émettre de l'énergie sous forme de photons (rayonnement synchrotron). Ce rayonnement est particulièrement brillant (intense et focalisé) et stable. Il offre, en plus, l'avantage de pouvoir choisir très facilement l'énergie des photons incidents grâce à un monochromateur et de la modifier relativement rapidement.



Analyse depth  $\approx 3 \text{ IMFP} = f(\text{K.E.})$

FIGURE 2.14 – équation de la modification de l'énergie de liaison par l'environnement chimique

La ligne GALAXIES sur le synchrotron SOLEIL (Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE), sur laquelle nous avons pu faire nos études, permet d'obtenir des rayons X allant de 2300 eV à 12 000 eV. La ligne GALAXIES dispose d'un détecteur SCIENTA EW4000 à haute résolution (30 meV à 12 keV). Dans cette étude, afin de réaliser un dépôt de lithium in-situ, nous avons utilisé un évaporateur thermique de lithium métallique et un spectromètre de masse pour s'assurer que l'on évapore bien du lithium et que l'atmosphère de la chambre n'est pas polluée.

Grâce à l'HAXPES et à l'évaporateur thermique, nous allons pouvoir étudier la stabilité des électrolytes organique envisagés dans cette thèse vis-à-vis du Lithium métal de la même manière qu'avec la lithiation in-situ en laboratoire à l'IPREM mais avec une plus grande profondeur d'analyse (énergie des rayons X incidents bien plus élevée) et un taux de comptage bien plus important (flux très important de la source synchrotron). De plus, l'évaporateur thermique présent directement sur la chambre d'analyse permet d'obtenir un dépôt de lithium bien meilleur (par décomposition thermique d'un sel de lithium au lieu d'un bombardement ionique d'une surface de lithium métallique présentant des oxydes de surface).



# Batteries à matériaux actifs organiques et électrolyte inorganique

---

## 3.1 Introduction

Comme évoqué dans l'état de l'art, les matériaux actifs organiques sont nombreux et peu étudiés pour la technologie tout solide. L'objectif de ce troisième chapitre est d'étudier plusieurs matériaux actifs connus et très utilisés pour des études sur les batteries organiques à électrolytes liquides. Dans un premier temps, l'argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  sera utilisée comme électrolyte solide bien qu'elle soit un solide inorganique. L'objectif avec cet électrolyte est d'étudier la réactivité, encore inconnue, des matériaux actifs dans des systèmes tout solide mais avec un électrolyte dont on connaît bien les propriétés et la réactivité (cf. chapitre 1). De plus, l'argyrodite est un électrolyte ayant une très bonne conductivité ionique et la possibilité d'être mis en forme par pressage à froid ce qui est indispensable dans le cas des matériaux actifs organiques.

La réactivité des matériaux actifs étant complexe et pouvant avoir lieu lors des différentes étapes (lors de la fabrication ou lors du cyclage), des analyses XPS permettant la caractérisation chimique des matériaux et des interfaces seront faites après chaque étape. Il sera donc présenté des caractérisations des matériaux purs (matériaux actifs ou électrolyte), des caractérisations de la réactivité de contact entre un matériau actif et l'argyrodite (avec mélange spécifique fait sans carbone additionnel pour la conduction électronique), des caractérisations après lithiation *in-situ*, des caractérisations réalisées après cyclage face au  $\text{LiIn}$  ainsi que les courbes de cyclages. Toutes ces analyses permettront de connaître parfaitement la réactivité chimique et électrochimique de ces matériaux.

L'idéal serait d'étudier des matériaux actifs organiques qui se situent dans la fenêtre de stabilité thermodynamique de l'argyrodite ou alors très proches. Cependant, comme on a pu le voir au paragraphe 1.3.3, l'argyrodite a une très étroite fenêtre de stabilité électrochimique comprise entre 1.7 et 2.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Peu de matériaux actifs, y compris



inorganiques se retrouve dans cette fenêtre [140]. De plus, le principe du projet DEOSS est d'avoir les molécules actives les plus simples possibles et facilement disponibles ce qui ne laisse que très peu de choix. Par ailleurs, on peut très bien travailler avec un matériau actif dont le potentiel de travail se situe en dehors de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte, si une couche de passivation stable est formée à l'interface entre les deux matériaux (puisque c'est le cas dans les batteries Li-ion classiques entre l'électrolyte liquide et le graphite lithié).

Hormis la Mg-D-Lawsone et le Li<sub>2</sub>-PMDI qui remplissent tous ces critères et qui sont, de plus, directement disponible dans le cadre du projet DEOSS, nous avons choisi quatre autres matériaux pour l'électrode positive et deux matériaux pour l'électrode négative. Ces autres matériaux sont particulièrement intéressants et très étudiés bien qu'ils soient hors de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte. Par ailleurs, beaucoup d'études avec l'argyrodite sont faites avec des matériaux hors de sa fenêtre de stabilité et même avec des matériaux inorganiques comme le LTO ou les NMC. C.Barcha[125] et J.Auvergniot[114] ont quand même obtenu des performances intéressantes avec ces matériaux (LTO, NMC) et ont montré la possibilité qu'une interface passivante se forme entre les matériaux actifs et l'argyrodite. Cette interface permet de cycliser ces matériaux à haut potentiel sans dégrader trop fortement l'électrolyte. Nous avons donc étudiés la DAAQ, la TMQ, le Li<sub>4</sub>-p-DHBDS, le PDI, Li<sub>2</sub>-NDC et le Li<sub>2</sub>-BPDC qui ont tous un potentiel légèrement en dehors de la fenêtre de stabilité de l'argyrodite.

Dans un premier temps, des matériaux dérivés de la benzoquinone (DAAQ, TMQ, Li<sub>4</sub>-p-DHBDS et Mg-D-Lawsone) seront étudiés avant de se concentrer sur les deux diimides aromatiques retenus (Li<sub>2</sub>-PMDI et PDI) tous en tant que de matériaux actifs pour électrodes positives. Pour finir, nous verrons deux matériaux pour électrodes négatives qui sont des di-carboxylates de lithium aromatiques (Li<sub>2</sub>-NDC, Li<sub>2</sub>-BPDC).

### **3.2 Matériaux d'électrodes positives dérivés de la benzoquinone**

Comme nous avons pu le voir dans le chapitre 1, la benzoquinone et ses dérivés sont des molécules très étudiées pour les batteries organiques notamment grâce à leurs performances. Ils ont cependant une très grande solubilité dans les électrolytes liquides. Il est donc très intéressant de les étudier pour des systèmes tout-solide.

### 3.2.1 La DAAQ : 2,6-diamino-anthraquinone

La 2,6-diaminoanthraquinone (DAAQ) est une poudre rouge brique de formule brute  $C_{14}H_{10}N_2O_2$ . C'est une molécule poly-aromatique fortement délocalisée ayant une masse molaire de 238,24 g/mol et dont la formule est présentée dans la figure 3.1.

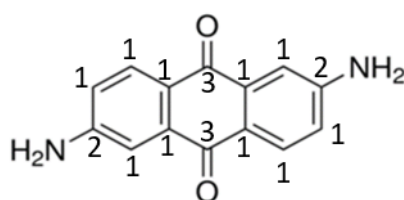


FIGURE 3.1 – Formule développée de la 2,6-diamino-anthraquinone

La DAAQ utilisée pour cette étude est commerciale et provient de sigma-aldrich avec une pureté de 97%. La DAAQ est insoluble dans l'eau mais très soluble dans les solvants organiques polaires comme l'éthanol à chaud ou les carbonates. Comme pour tous les dérivés de la quinone, il est possible d'insérer deux ions lithiums dans la structure de la DAAQ à un potentiel d'échange de 2,4 V vs  $Li^+/Li$ [38] selon la réaction présentée en figure 3.2.

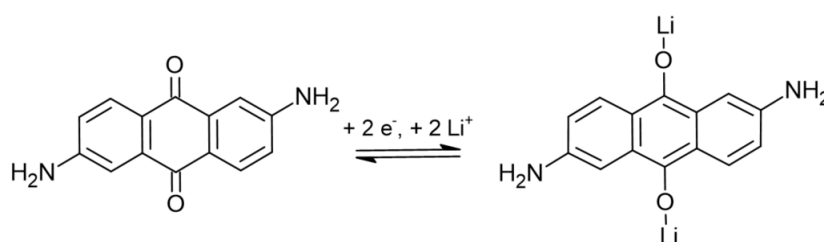


FIGURE 3.2 – équation d'insertion et désinsertion du lithium dans la DAAQ

La DAAQ a donc une capacité spécifique théorique de 225,03 mAh/g, expérimentalement il a déjà été obtenu 200 mAh/g à C/10 avec une perte de capacité d'environ 80% après 15 cycles dans un électrolyte liquide[76].

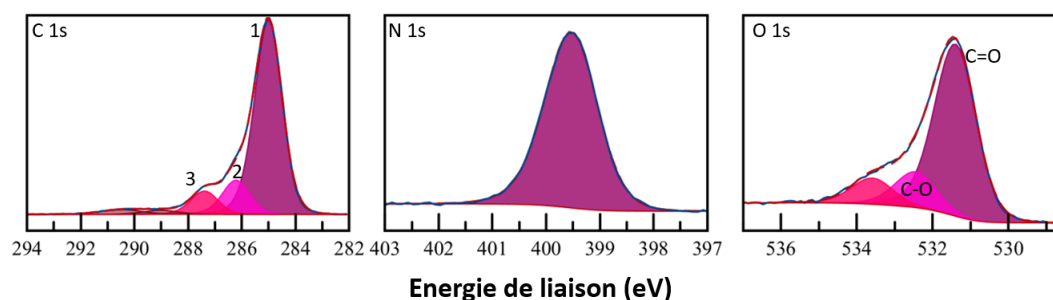


FIGURE 3.3 – Spectres XPS C 1s, N 1s et O 1s de la 2,6-diamino-anthraquinone

Les résultats de l'analyse XPS de la DAAQ[141] sont présentés sur la figure 3.3. Le spectre haute résolution du pic C 1s montre 4 composantes : à 285 eV correspondant aux carbones 1 (C=C aromatique ne portant aucun hétéroatome), à 286.3 eV correspondant aux carbones 2 (C-NH<sub>2</sub>), à 287.4 eV correspondant aux carbones 3 (C=O) et à 290.5 eV correspondant au pic satellite shake up  $\pi - \pi^*$  dû aux double-liaisons  $\pi$  dans la molécule. Le spectre de l'azote N 1s ne montre qu'une seule composante à 399.5 eV correspondant aux deux fonctions amines aromatiques portées par la molécule. Le spectre de O 1s, quant à lui, montre 3 composantes : à 531.4 eV correspondant aux oxygènes des 2 fonctions cétones, à 532.5 eV correspondant à un oxygène simplement lié à un atome de carbone (O-C) et à 533.6 eV correspondant à de l'eau.

Les pics correspondant aux carbones 2 et 3 devraient avoir une intensité similaire mais on observe que le pic à 286.3 eV est légèrement plus intense ce qui indiquerait une légère réduction de la DAAQ. De plus, le spectre O 1s ne devrait théoriquement montrer qu'un seul pic. Les deux pics supplémentaires correspondent probablement à une forme réduite de la quinone (réduction de la cétone en hydroxyle) et à de l'eau adsorbée sur la molécule. Toutes ces observations sont en accord avec la DAAQ contenant de l'eau et étant partiellement réduite.

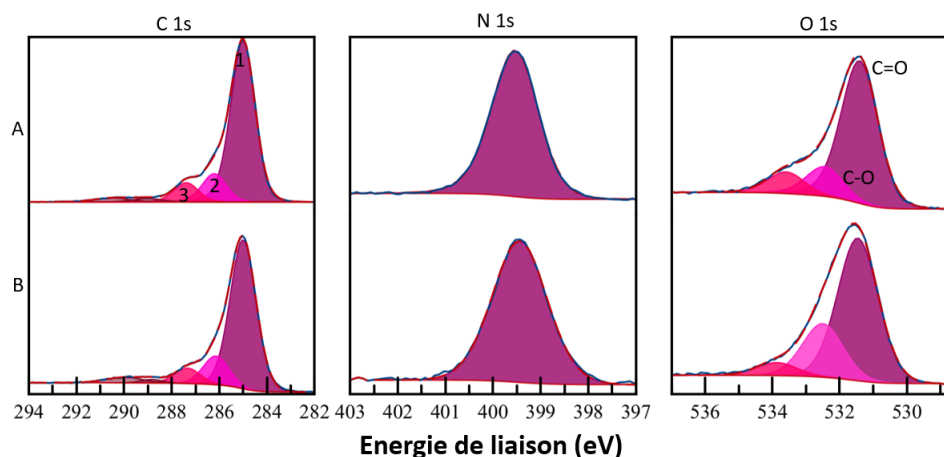


FIGURE 3.4 – Spectres XPS C 1s, N 1s et O 1s de la DAAQ (A) et du mélange de la 2,6-diamino-anthraquinone avec l'argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  (B)

Après avoir mélangé la DAAQ avec l'argyrodite pour étudier leur réactivité par simple contact (la formulation et la méthode de fabrication du mélange est détaillée dans le chapitre 2 paragraphe 2.1.1). Visuellement, le mélange apparaît homogène et hormis l'éclaircissement causé par l'ajout de l'argyrodite, on n'observe pas de changement de couleur. En XPS, (figure 3.4) les spectres C 1s, N 1s et O 1s ne montrent quasiment aucune modification du matériau actif après le mélange avec l'argyrodite. Seule une légère perte de résolution pour l'oxygène est observée (une moins bonne conductivité électronique du mélange impliquant un léger phénomène de charge).

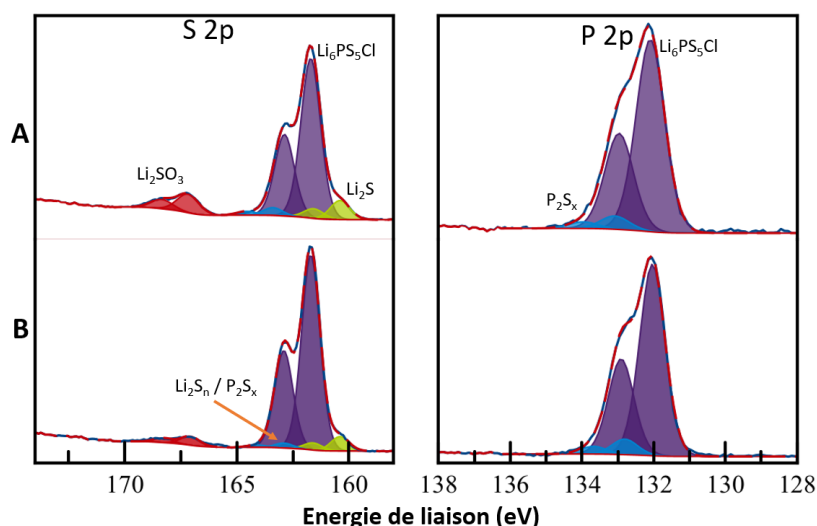


FIGURE 3.5 – Spectres XPS S 2p et P 2p de l'argyrodite pure (A) et du mélange de la 2,6-diamino-anthraquinone avec l'argyrodite (B)

Concernant les spectres caractéristiques de l'argyrodite, S 2p et P2p que l'on peut voir en figure 3.5, on n'observe pas de modification significative par rapport à l'argyrodite seule, dont les spectres ont été détaillés dans le paragraphe 1.3.3 (figure 1.31), hormis une légère diminution du pic à 167 eV correspondant aux sulfites de lithium. Cette variation de la quantité de sulfites est probablement due à une inhomogénéité de la contamination de surface.

Tout ceci nous permet donc de conclure que la DAAQ ne réagit pas avec l'argyrodite par simple contact ce qui garantit une stabilité de l'électrode composite dans le temps. Le mélange analysé ci-dessus n'est pas le composite qui sera cyclé par la suite. En effet, les composites de cyclage contiennent du carbone conducteur qui ne nous permet pas d'interpréter correctement le spectre du carbone (voir paragraphe 2.2).

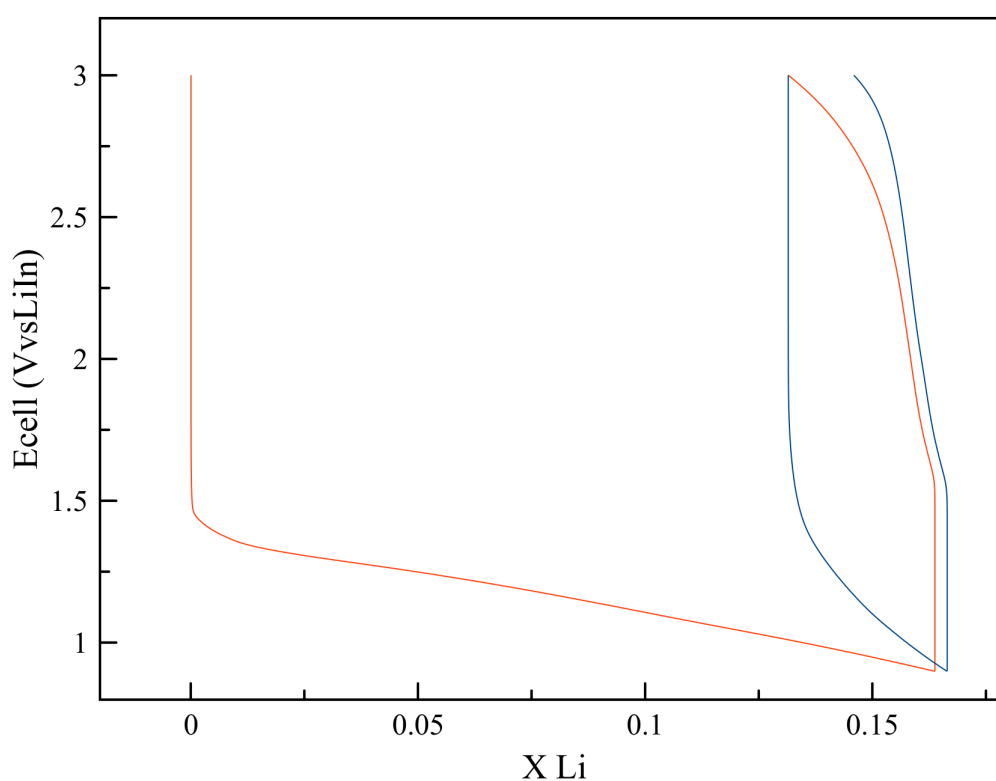
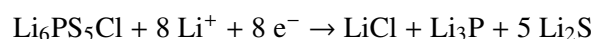


FIGURE 3.6 – Courbe de cyclage de la DAAQ face au LiIn

Le composite d'électrode et la batterie ont été fabriqués et cyclés selon les méthodes décrites dans le chapitre 2. Sur la courbe de cyclage obtenue (figure 3.6), on observe, lors du premier cycle (courbe orange), un pseudo-plateau d'échange en décharge entre 1,5 et 1 V vs LiIn qui permet l'échange de 0,164 ion  $\text{Li}^+$  et le début d'un pseudo-plateau en charge à 2,7 V vs LiIn permettant l'échange de 0,032  $\text{Li}^+$ . Le second cycle semble indiquer

également les mêmes pseudo-plateaux aux mêmes potentiels mais en échangeant lors de la décharge puis de la charge respectivement 0,034 et 0,02 ion  $\text{Li}^+$ . La différence de potentiel entre les plateaux en décharge et en charge est de 1,2 V ce qui est une polarisation très importante.

En théorie, la DAAQ est capable d'échanger 2 ions  $\text{Li}^+$  à un potentiel de 2,4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  soit 1,8 V vs  $\text{LiIn}$ . Les résultats obtenus sont donc très loin de la théorie mais surtout les potentiels électrochimiques ne correspondent pas du tout au matériau actif. En 2019, Tan et al [142] ont montré que l'argyrodite avait une activité électrochimique en réduction qui suit un plateau similaire à celui que l'on observe ici à 1,5 V vs  $\text{LiIn}$ . La réduction de l'argyrodite suit cette réaction :



On peut donc penser que l'activité électrochimique observée lors du cyclage de la DAAQ serait en réalité une réduction suivie d'une oxydation de l'électrolyte. L'activité électrochimique de l'argyrodite serait donc prédominante à cause d'une forte polarisation qui ne permettrait pas d'atteindre les plateaux du matériau actif qui se retrouvent hors de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte du fait de la forte polarisation. Les analyses XPS après cyclage nous donneront plus d'informations sur la réactivité mise en jeu lors de ce cyclage. La polarisation observée peut avoir deux origines majoritaires. La première est un manque de contact physique entre les particules de matériau actif et les particules d'électrolyte induisant une forte résistance de transfert des ions  $\text{Li}^+$  à cette interface. La deuxième est un manque de conductivité électronique et/ou ionique dans l'électrode composite impliquant une mauvaise circulation des électrons ou des ions vers le matériau actif empêchant sa réduction.

En regardant les analyses XPS réalisées après cyclage et en fin de charge (figure 3.7(C)), on n'observe aucune différence notable sur les spectres N 1s et O 1s hormis la disparition du pic à 533.6 eV qui correspondaient à l'eau et une légère augmentation du pic à 532.5 eV correspondant à une forme réduite de la DAAQ. On peut donc conclure à une légère réduction de la DAAQ durant le cyclage mais qui n'est pas réversible étant que l'on analyse à la fin d'une charge. Pour le spectre S 2p réalisé après cyclage, on observe une légère augmentation de la quantité de  $\text{Li}_2\text{S}$  (pic à 160.4 eV) et une augmentation significative des composés oxygénés :  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  et  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  qui ont leurs pics à respectivement 167.3 et 169.5 eV. L'augmentation des espèces oxydées ( $\text{Li}_2\text{SO}_3$  et  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ ) de l'argyrodite étant contradictoire avec les traces de réduction (augmentation du  $\text{Li}_2\text{S}$ ), on peut donc conclure à

une légère réduction de l'électrolyte ainsi qu'à une légère exposition à l'air (probablement lors du cyclage ou lors d'un transfert de BAG).

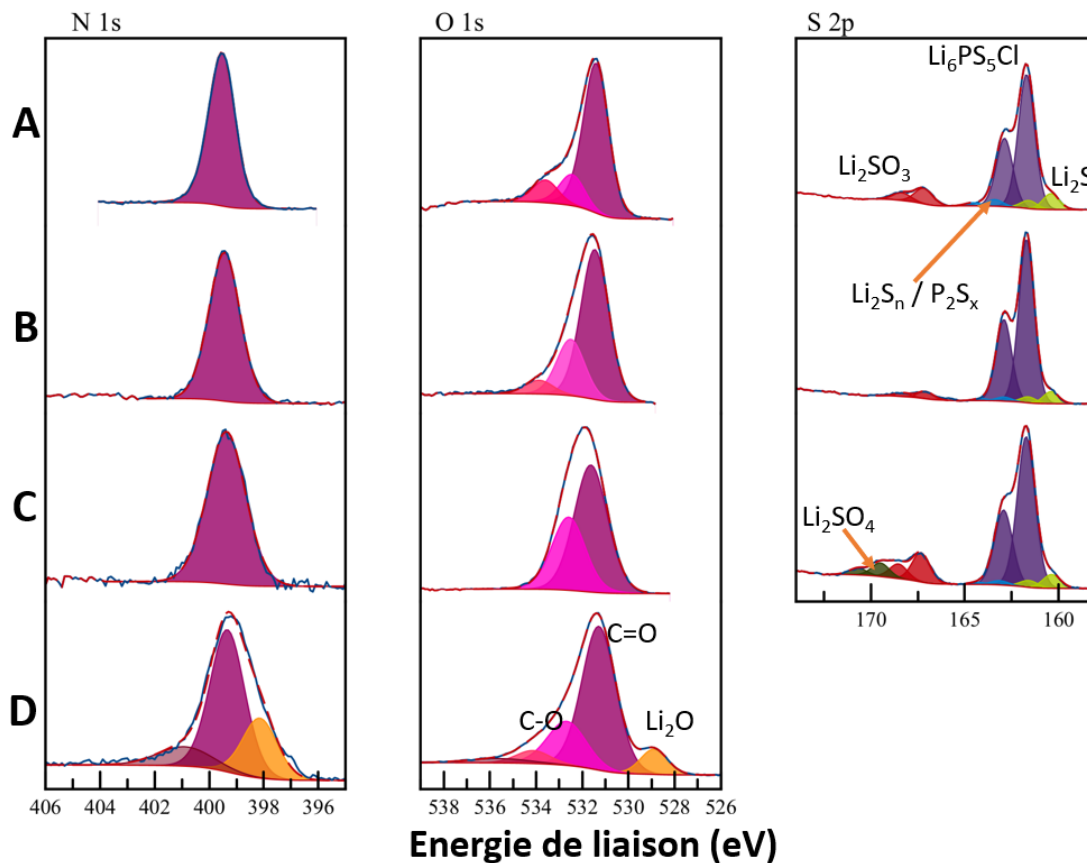


FIGURE 3.7 – Spectres XPS N 1s, O 1s et S 2p des matériaux purs (A), du mélange de la 2,6-diamino-anthraquinone avec l'argyrodite (B), de l'électrode après cyclage (C) et de la DAAQ après lithiation *in-situ* (D)

Dans l'objectif d'obtenir une référence de la DAAQ lithiée, nous avons réalisé une lithiation *in-situ* par ion beam etching (décapage ionique de lithium métal) dont la procédure est détaillée dans le chapitre 2. Ce matériau après lithiation est ensuite analysé par XPS (dont les spectres sont présentés en figure 3.7). On observe sur le pic N 1s l'apparition de deux composantes à 398.1 (pic orange) et 400.9 eV (pic rouge translucide) et sur le pic O 1s, on note l'apparition d'une nouvelle composante (comparativement au matériau actif pur) à 528.8 eV. La nouvelle composante de l'oxygène correspond à la signature caractéristique du  $\text{Li}_2\text{O}$  ce qui n'est pas étonnant car le lithium est toujours recouvert d'espèce oxygénées telle que le  $\text{Li}_2\text{O}$ . Sur le spectre N 1s, le pic à 398.1 eV correspond à une forme très réduite de l'azote type nitrure ce qui prouve le dépôt de

lithium métallique, malgré le dépôt parasite de  $\text{Li}_2\text{O}$  et de  $\text{LiOH}$ .

Les analyses XPS confirment qu'il n'y a pas d'insertion de lithium dans le matériau actif lors du cyclage car on n'observe aucune modification de la signature XPS après le cyclage (pas d'apparition d'une forme réduite ou oxydée de l'argyrodite); Si on couple cette conclusion aux résultats électrochimiques, on peut en conclure qu'il n'y a pas de cyclage à proprement parler mais une activité électrochimique de l'électrolyte conduisant à sa dégradation.

### 3.2.2 La tétra-méthoxy-benzoquinone : TMQ

La tétra-méthoxy benzoquinone ou TMQ est une poudre cristalline orange vif de formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_6$  ayant une masse molaire de 228,2 g/mol et dont la formule est présentée en figure 3.8. Ce matériau est une quinone mono-aromatique pouvant échanger deux électrons lui conférant une capacité spécifique théorique de 234,93 mAh/g. C'est un matériau de type n non ionique et acceptant, donc, des cations à un potentiel de 2,9 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Cependant ce matériau n'a pas une bonne conductivité électronique. En utilisant une technologie lithium métal polymère (anode en lithium métal et électrolyte solide polymère), la TMQ a permis d'obtenir 190mAh/g après 20 cycles à 2C[143].

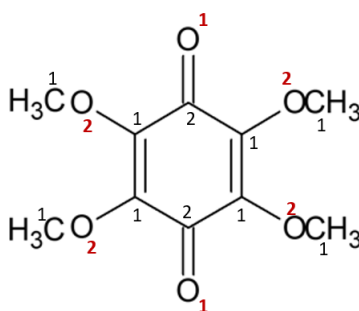


FIGURE 3.8 – Formule développée de la tétra-méthoxy benzoquinone

La TMQ utilisée pour cette étude a été synthétisée par nos collaborateurs de l'IMN (A. Jouhara et P. Poizot) à partir de la tétra-chloro-benzoquinone[144] selon la réaction de la figure 3.9 avec un rendement de 82%. La TMQ échange les ions  $\text{Li}^+$  par un mécanisme en deux étapes (passant par un anion radicalaire) selon la réaction présentée en figure 3.10.



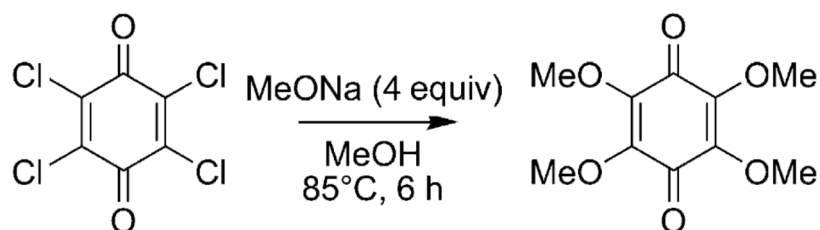


FIGURE 3.9 – Réaction de synthèse de la TMQ

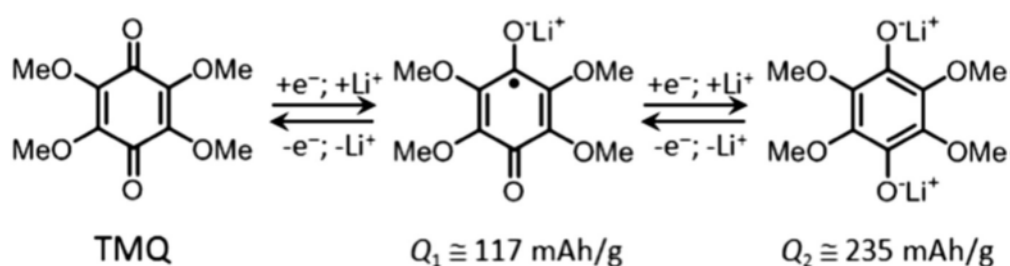


FIGURE 3.10 – Réaction de cyclage de la TMQ

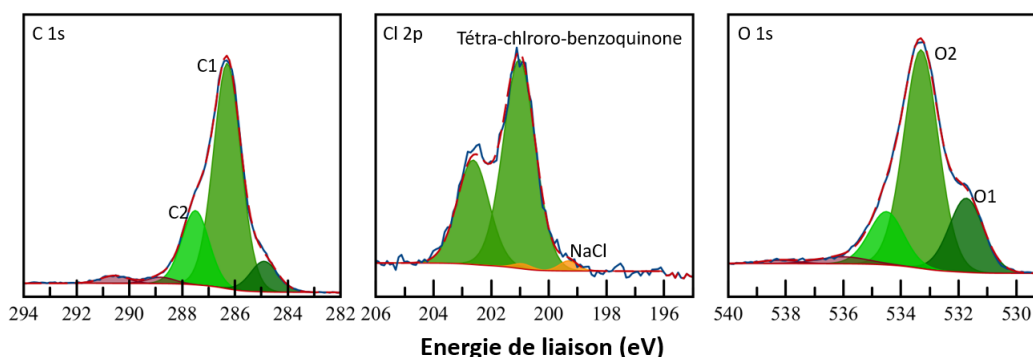


FIGURE 3.11 – Spectres XPS C 1s, Cl 2p et O 1s de la TMQ

L'analyse XPS faite sur la TMQ que nous avons utilisé, dont on peut voir les spectres en figure 3.11, montre une signature semblable à celle obtenue par Ramesh et *al*[145]. On observe trois composantes sur le pic du C 1s à 284.8, 286.3 et 287.6 eV avec la présence de petits pics satellites à 289 et 290.5 eV ainsi que trois composantes sur le pic O 1s à 531.7, 533.3 et 534.5 eV avec deux pics satellites à 536 et 538 eV. On note aussi la présence de deux doublets de Cl 2p à 199.2 et 201 eV. Les pics satellites du carbone et de l'oxygène sont des pics shake-up  $\pi - \pi^*$  issus de la délocalisation électronique. Les deux doublets de Cl 2p, quant à eux, correspondent au NaCl pour le pic à 199.2 eV et à

un résidu de tétra-chloro-benzoquinone pour le pic à 201 eV. Pour les composantes du C 1s, le pic à 284.8 eV provient d'une contamination hydrocarbonée et les pics à 286.3 et 287.6 eV correspondent respectivement aux carbones C1 (avec une très légère contribution de carbones portant des chlores provenant d'un résidu de synthèse) et aux carbones C2. Dans le cas du spectre O1s, les pics à 531.7 et 533.3 eV correspondent respectivement aux oxygènes O1 et O2. Le pic supplémentaire à 534.5 eV correspond à de l'eau (dans la structure cristalline de la molécule hydratée). Les rapports C1/C2 et O1/O2 sont très proche de ce que l'on devrait avoir en théorie ( $C1/C2 = 4$  et  $O1/O2 = 0.5$ ). On a, tout de même, une légère surestimation de la quantité d'oxygène simplement lié à un carbone (C-O). On peut donc conclure à la présence de la TMQ, d'une faible quantité d'une forme partiellement réduite de la TMQ et d'eau et de résidu de synthèse dans le produit analysé. Un séchage avant analyse pour retirer l'eau a été fait mais la TMQ après séchage se sublime sous le vide de l'XPS. On ne peut donc analyser que la TMQ hydratée.

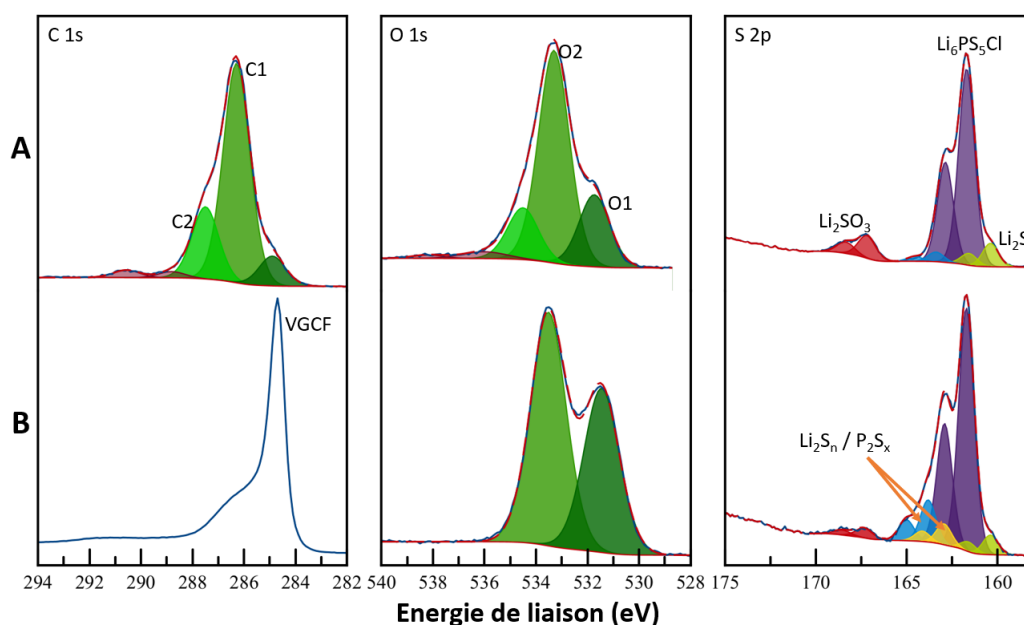


FIGURE 3.12 – Spectres XPS C 1s, O 1s et S 2p de la TMQ (A), de l'argyrodite (A) et du composite d'électrode à base de TMQ (B)

L'électrode positive composite formulée avec de la TMQ (méthode de fabrication du composite dans le paragraphe 2.1.1) a été analysée par XPS. Cependant, du fait de la présence de carbone, il n'est pas possible d'interpréter le spectre du carbone car il ne correspond que à la signature de l'additif carboné (voir figure 3.12). En ce qui concerne le spectre de l'oxygène, après fabrication de l'électrode composite avec de la TMQ préalable-

ment séchée, on note (figure 3.12) la disparition de la composante à 534.5 eV et une forte augmentation de la composante à 531.7 eV correspondant aux oxygènes cétoniques. On peut donc en déduire que le séchage a permis de retrouver un matériau actif sans eau. En ce qui concerne la signature XPS de l'argyrodite après formulation du composite, on observe (figure 3.12) : une légère diminution du doublet à 160.4 correspondant respectivement au  $\text{Li}_2\text{S}$ , une augmentation du doublet à 163.8 eV correspondant à  $\text{P}_2\text{S}_x$  et l'apparition d'un nouveau doublet à 162.9 eV correspondant à  $\text{Li}_2\text{S}_n$  qui sont tout les deux connus comme des produits de l'oxydation de l'argyrodite[114]. Toutes ces informations convergent vers une légère oxydation de l'argyrodite au contact de la TMQ. La légère diminution de la composante sulfite est plutôt due à une exposition non reproductible à l'oxygène de l'air dans le système.

En cyclage dans un système tout solide inorganique, la TMQ donne de très mauvais résultats. En effet, comme on peut le voir sur la figure 3.13 représentant la courbe de cyclage galvanostatique de la TMQ face au LiIn, on note une très faible quantité d'ion  $\text{Li}^+$  échangés ( dans le domaine d'incertitude du potentiostat) avec une polarisation extrêmement importante de l'ordre de 2 V. De plus, les pseudo-plateaux en décharge ne sont pas au potentiel de travail de la TMQ mais à celui correspondant à la dégradation de l'argyrodite. Tout ceci indique qu'il n'y a pas de cyclage du matériau actif et que la résistance de la cellule est trop importante pour obtenir un échange de lithium avec le matériau organique. Au regard de ces résultats, les analyses XPS après cyclage n'ont pas été réalisées pour se concentrer sur d'autres systèmes plus prometteurs.

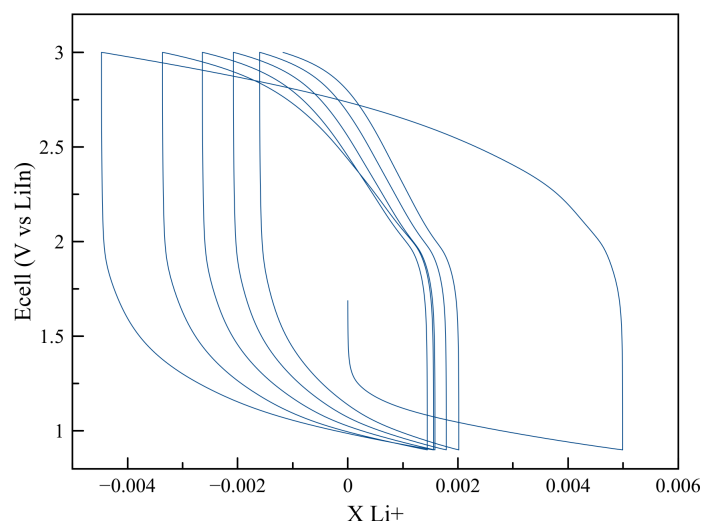


FIGURE 3.13 – Courbe de cyclage de la TMQ face au LiIn à C/20

### 3.2.3 Le Li<sub>4</sub>-p-DHBDS

Le tetralithium 2,5-dihydroxy-1,4-benzenedisulfonate ou Li<sub>4</sub>-p-DHBDS est une quinone mono aromatique di-substituée[20, 146] de formule brute C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O<sub>8</sub>S<sub>2</sub>Li<sub>4</sub> et dont la formule développée se trouve dans la figure 3.14. Il a une masse molaire de 294 g/mol et est sous la forme d'une poudre jaune. Le produit utilisé pour notre étude a été synthétisé par nos collaborateurs du LRCS (M.Becuwe). Comme toutes les quinones, c'est un matériau électroactif de type n qui a la possibilité d'échanger 2 électrons (ainsi que 2 ions Li<sup>+</sup>) à haut potentiel face au lithium (3.2V vs Li<sup>+</sup>/Li). Il a une capacité spécifique théorique de 182.35mAh/g.

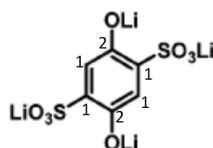


FIGURE 3.14 – Formule développée du Li<sub>4</sub>-p-DHBDS

Lakraychi & al [20] ont fait cycliser le Li<sub>4</sub>-p-DHBDS, avec une composition d'électrode de 70% de matériau actif et 30% de carbone conducteur, face au lithium métal dans un électrolyte liquide classique (LP30 commercial). Ils ont obtenu 150mAh/g au premier cycle soit 1.5 Li<sup>+</sup> échangé (la réaction d'échange d'ions lithium est présentée en figure 3.15) et conservent 100mAh/g après 50cycles.

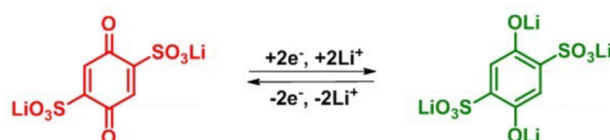
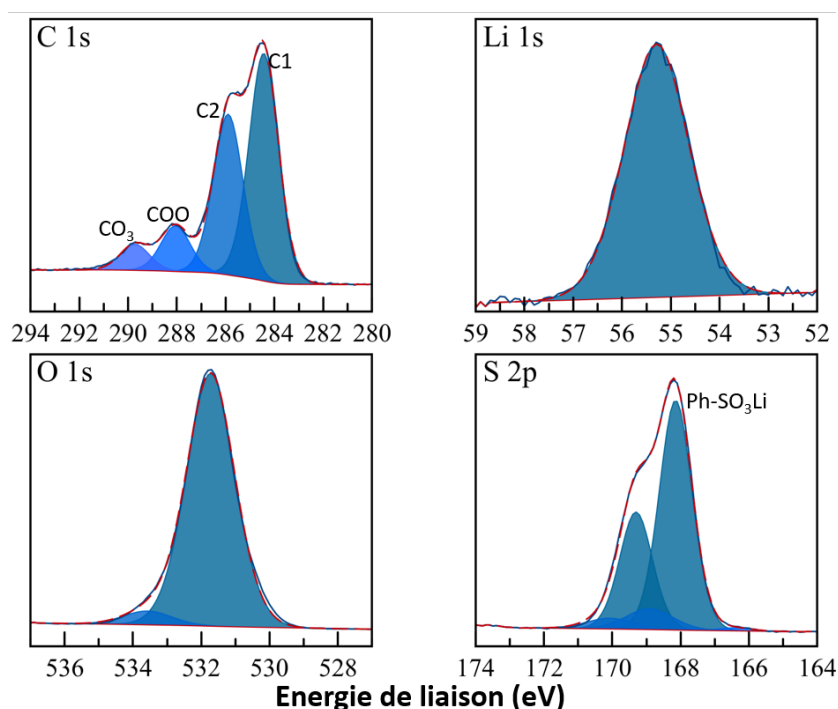


FIGURE 3.15 – réaction du cyclage du Li<sub>4</sub>-p-DHBDS

FIGURE 3.16 – Spectres XPS C 1s, Li 1s, O 1s et S 2p du Li<sub>4</sub>-p-DHBDS

D'après Fleutot et *al*[147], le Li<sub>4</sub>-p-DHBDS doit avoir une signature XPS relativement simple[148]. L'analyse XPS du Li<sub>4</sub>-p-DHBDS que l'on a fait, dont les spectres sont montrés sur la figure 3.16, montre une signature légèrement différente de la littérature. Le spectre du carbone montre 4 composantes à 284,4, 285,9, 288,1 et 289,8 eV. Les deux premières composantes (à 284,4 et 285,9 eV) correspondent à la signature du matériau actif et respectivement aux carbones 1 et aux carbones 2 (voir figure 3.14) tandis que les composantes à 288,1 et 289,8 eV correspondent respectivement aux environnements carboxylate (COO<sup>-</sup>) et carbonate (OCOO<sup>2-</sup>). Le spectre de l'oxygène montre 2 composantes à 531,7 et 533,7 eV qui correspondent respectivement à la signature du matériau (sulfonates, hydroxyles aromatiques et carbonates) et à un environnement carboxylate. Le spectre du soufre, quant à lui, montre deux doublets à 167,8 et 168,9 eV correspondant respectivement à la signature du matériau et à un environnement sulfate. Tous ces résultats sont en accords avec le Li<sub>4</sub>-p-DHBDS contenant des produits résiduels de synthèse ou de la contamination de surface.

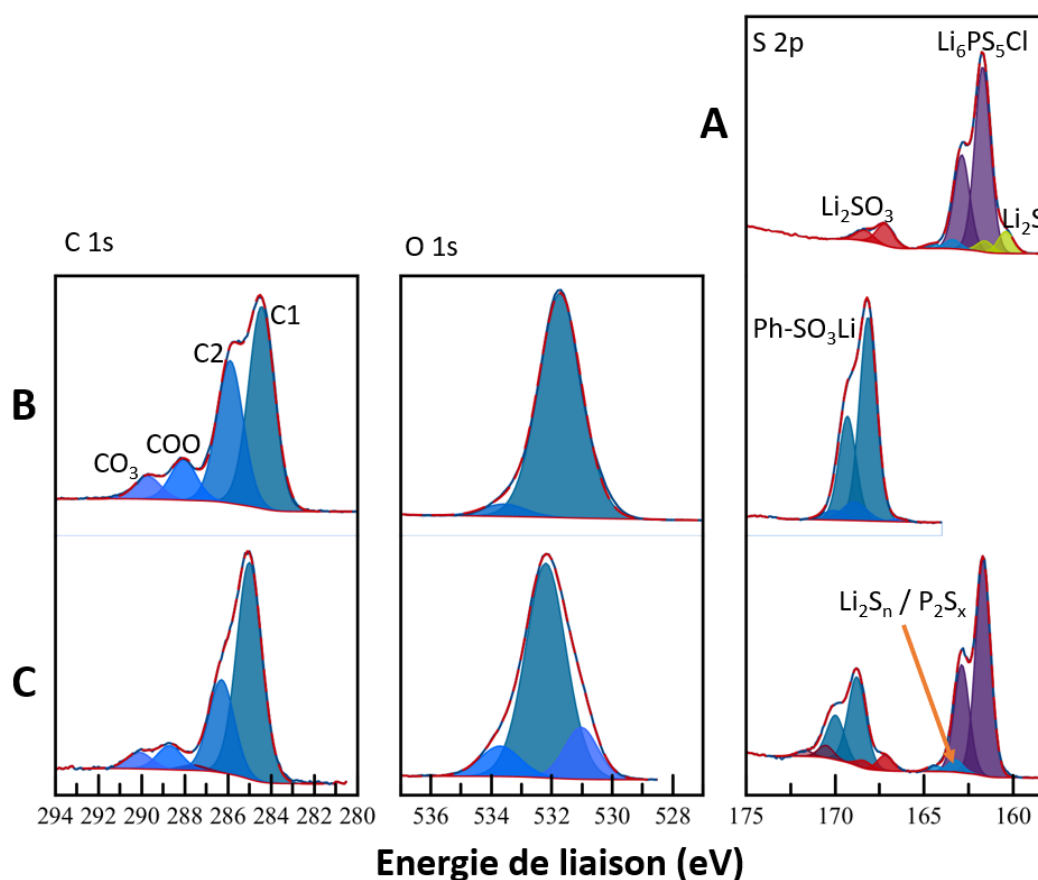


FIGURE 3.17 – Spectres XPS C 1s, O 1s et S 2p de l'argyrodite (A), du Li<sub>4</sub>-p-DHBDS (B) et du mélange des deux (C)

Après mélange avec l'électrolyte inorganique, l'analyse XPS (dont les spectres sont montrés en figure 3.17) montre peu de modifications sur le spectre du C 1s hormis une diminution du pic à 285.9 eV correspondant aux hydroxyles de lithium aromatiques de la molécule. Le spectre de l'oxygène O 1s montre de légères modifications. On note l'apparition d'un pic à 531 eV et l'augmentation du pic à 533.5 eV correspondant respectivement aux carbonates et aux carboxylates. Le spectre du soufre S 2p du mélange contient la signature du matériau actif et de l'argyrodite cependant on note : la disparition du pic à 160.4 eV correspondant au Li<sub>2</sub>S, une légère augmentation du pic à 163.3 eV correspondant aux P<sub>2</sub>S<sub>x</sub> et une augmentation du pic à 170 eV correspondant à des sulfates, le pic à 168.1 eV correspondant au Li<sub>4</sub>-p-DHBDS est légèrement décalé en énergie de 0.6 eV (168.7 eV). Toutes ces modifications correspondent à une légère oxydation de l'électrolyte lors de la fabrication du composite. Concernant les spectres du carbone et de l'oxygène, les modifications peuvent provenir d'une légère oxydation du matériau actif ou

d'une pollution de surface lors du mélange.

L'analyse XPS après la lithiation in-situ du  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$  (spectres en figure 3.18) montre de très fortes modifications. Sur le spectre du S 2p, on note l'apparition de 4 nouveaux doublets à 160.3 eV correspondant au  $\text{Li}_2\text{S}$ , à 161.9, 163.8 et 166.9 eV correspondant à des formes réduites du soufre par rapport au matériau actif et pouvant correspondre respectivement à des sulfures (C-S-C), à un environnement thiol (C-SH) et aux sulfones (C-SO<sub>2</sub>-C). Ces modifications du spectre du soufre sont en accord avec une forte réduction du matériau. Le spectre de O 1s montre l'apparition d'un pic à 528.2 eV correspondant à du  $\text{Li}_2\text{O}$  tandis que le spectre de C 1s ne montre plus la signature du  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$  et montre des formes très réduites du carbone (carbures) à 282.7 et 284.2 eV et une forte diminution de toutes les composantes oxydées du carbone (pics à 286, 288 et 290 eV). Tout ceci est en accord avec une réduction importante du matériau actif lors de la lithiation in-situ.

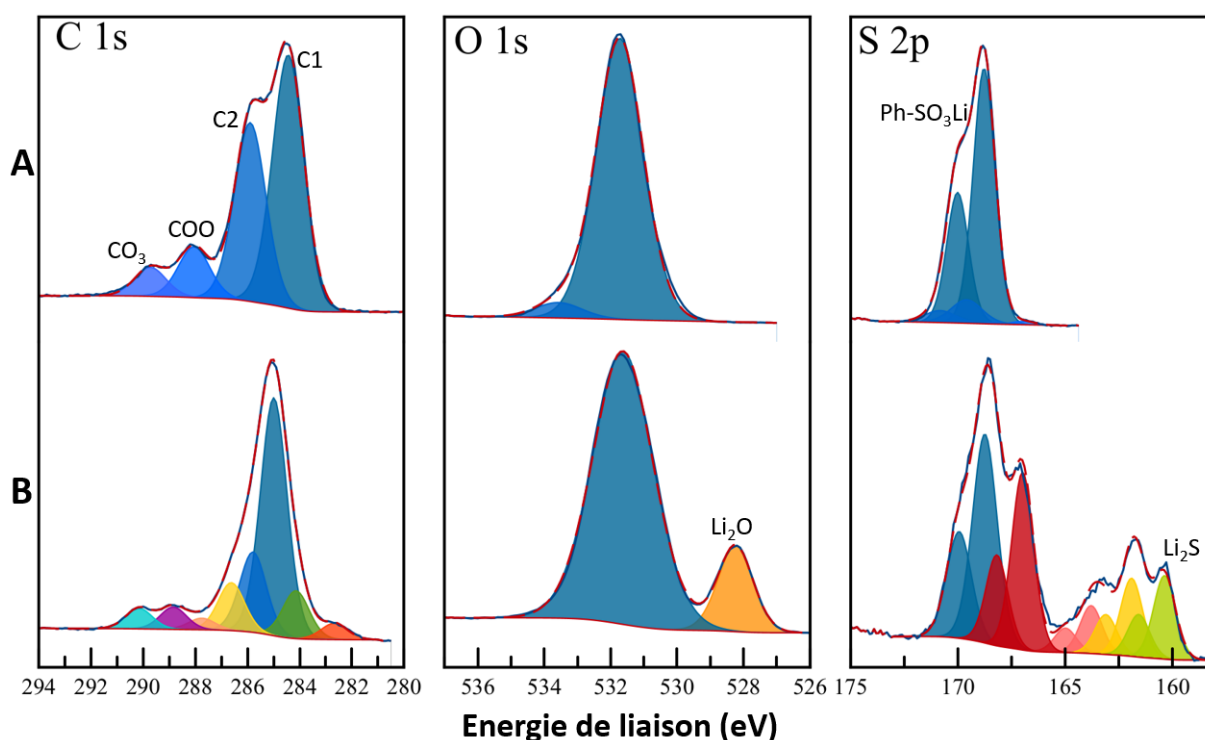
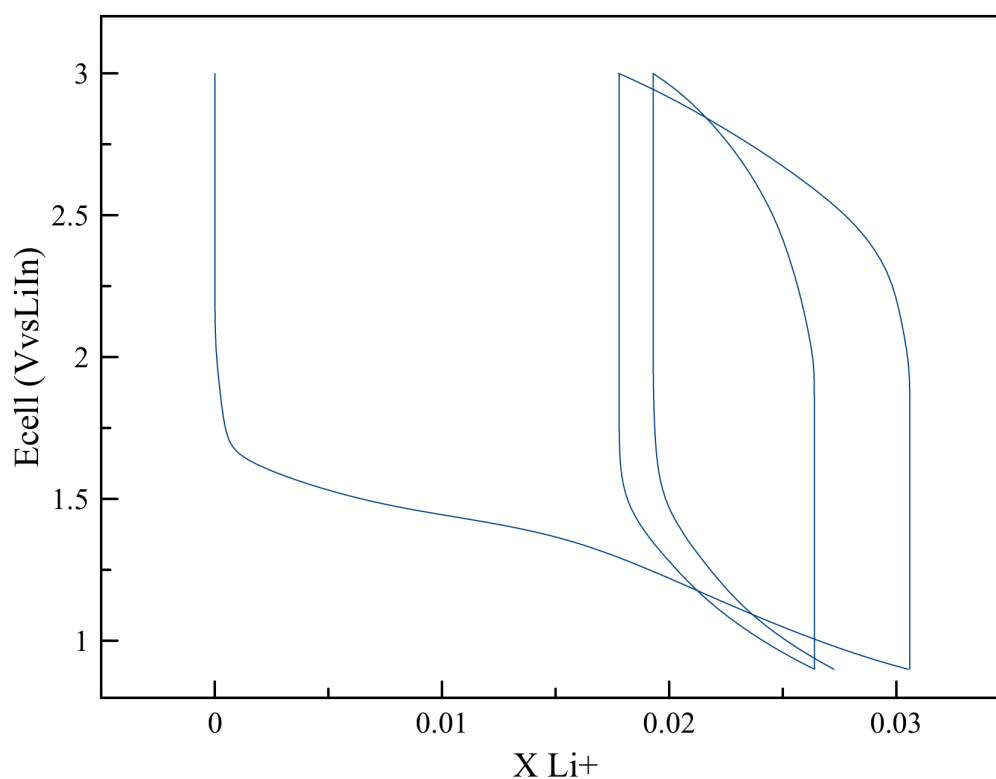


FIGURE 3.18 – Spectres XPS C 1s, O 1s et S 2p du  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$  (A) et du  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$  après lithiation in-situ (B)

FIGURE 3.19 – Courbe de cyclage de  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$  face au  $\text{LiIn}$  à  $C/20$ 

La courbe de cyclage du  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$  avec l'argyrodite comme électrolyte solide est représentée sur la figure 3.19. On observe le même type de plateau de décharge que pour la DAAQ (réduction à l'électrode positive) descendant entre 1.6 et 1 V vs  $\text{LiIn}$  permettant l'échange de  $0.031 \text{Li}^+$  lors de la première décharge puis de  $0.018 \text{Li}^+$  pour les deux cycles suivants. On observe aussi des plateaux de charge entre 2.3 et 3 V vs  $\text{LiIn}$ . Cette différence de potentiel entre la charge et la décharge implique une très forte polarisation d'environ 1.5 V. Les plateaux de décharge observés correspondent à l'activité électrochimique de l'argyrodite alors que le  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$  a bien la possibilité de réagir avec le lithium comme nous le montre les manipulations de lithiation *in-situ*. On est donc dans le même cas que pour les autres matériaux actifs, on ne cycle pas ces matériaux mais on détériore l'électrolyte solide car les ions  $\text{Li}^+$  n'arrivent pas à passer de l'électrolyte au matériau actif.



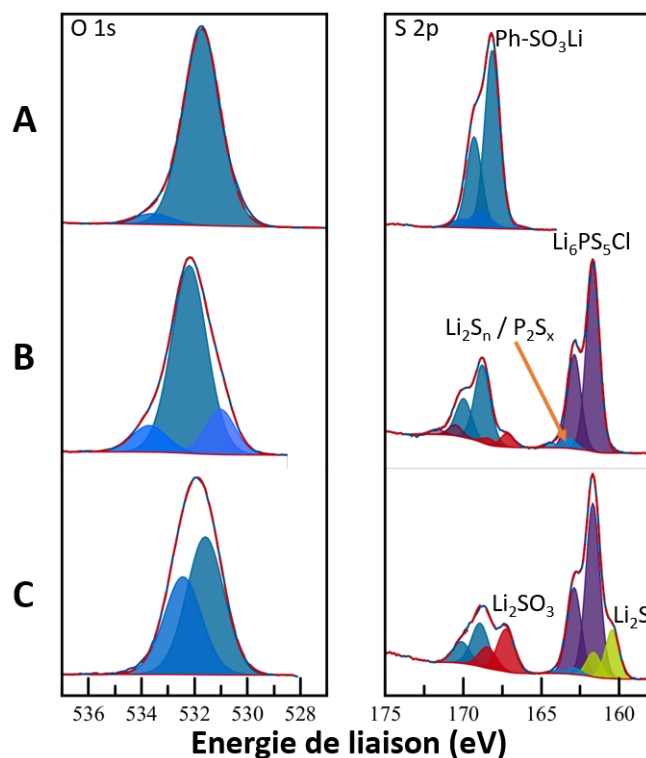


FIGURE 3.20 – Spectres XPS O 1s et S 2p du  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$  (A), du mélange  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$  / Argyrodite (B) et de l'électrode après cyclage (C)

Après cyclage (voir figure 3.20) le spectre de l'oxygène O 1s est très modifié avec une forte augmentation du pic à 532.5 eV. Le spectre S 2p montre aussi beaucoup de modifications. On note une forte augmentation du pic à 160.2 eV correspondant au  $\text{Li}_2\text{S}$ , une nette diminution du pic à 163 eV correspondant aux  $\text{P}_2\text{S}_x$  et une très forte augmentation du pic à 167.2 eV correspondant au  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ .

L'analyse XPS après cyclage est en accord avec les interprétations des courbes de cyclage. Il n'y a pas cyclage du matériau actif mais dégradation par réduction de l'argyrodite et donc formation de  $\text{Li}_2\text{S}$ . Le  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  peut soit résulter de la réduction du  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  présent au départ, soit varier de façon aléatoire en fonction de la présence d'oxygène dans le système.

### 3.2.4 La Mg-D-Lawsone

La Mg-D-Lawsone est une poudre rouge pourpre et un matériau poly-aromatique quinonique[149] et aussi un organomagnésien de formule brute  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{MgO}_6$  et dont

la formule développée est montrée en figure 3.22. Elle a une masse molaire de 370.6 g/mol. Le matériau utilisé pour cette étude a été synthétisé par A.Jouhara à l'IMN selon la réaction visible en figure 3.21.

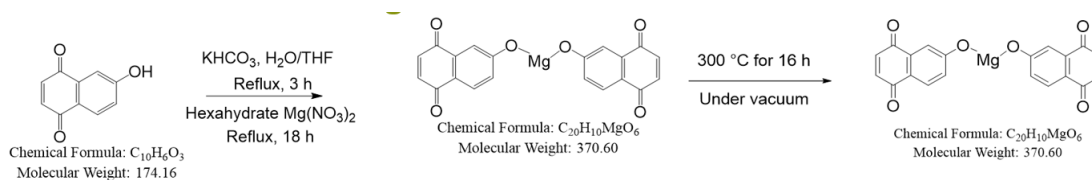


FIGURE 3.21 – Réaction de synthèse du Mg-D-Lawsone

C'est un matériau électroactif de type n ayant la possibilité d'échanger 4 électrons lors du cyclage. En système liquide (LP30) et face au Li, la Mg-D-Lawsone, avec une composition d'électrode de 67% de Mg-D-Lawsone et 33% de carbone conducteur, permet d'obtenir 200mAh/g au premier cycle puis 150 sur les deux suivants à un C-rate de C/5.

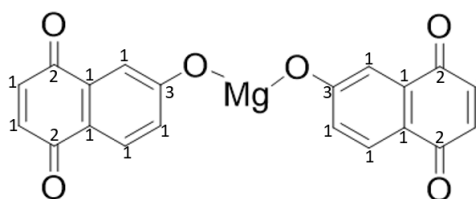


FIGURE 3.22 – Formule développée du Mg-D-Lawsone

L'analyse XPS du Mg-D-Lawsone (dont on peut voir les spectres sur la figure 3.23) montre une signature relativement simple. On note la présence de 5 composantes pour C 1s à 284.5 eV correspondant aux C=C aromatiques ou délocalisés, à 285.6 eV correspondant aux C-OMg, à 286.8 eV correspondant à des hydroxyles aromatique C-OH, à 288.6 eV correspondant aux carbonyles aromatiques C=O et à 290.3 eV correspondant à des carbonates inorganiques. Il y a aussi 2 composantes pour le Mg 1s à 1303.8 eV correspondant au matériau actif et à 1305.4 eV correspondant au carbonate de magnésium  $MgCO_3$ . Plus de 50% de ce qui est analysé est du  $MgCO_3$  et le spectre du carbone nous montre qu'on a une petite partie d'impureté issue de la synthèse qui n'est pas magnésinée. Cette pollution de surface est un problème car le  $MgCO_3$  ne conduit pas les ions  $Li^+$ . Le spectre de l'oxygène n'est pas très intéressant car le déplacement chimique est trop faible pour distinguer les différents états d'oxydo-réduction du matériau actif.

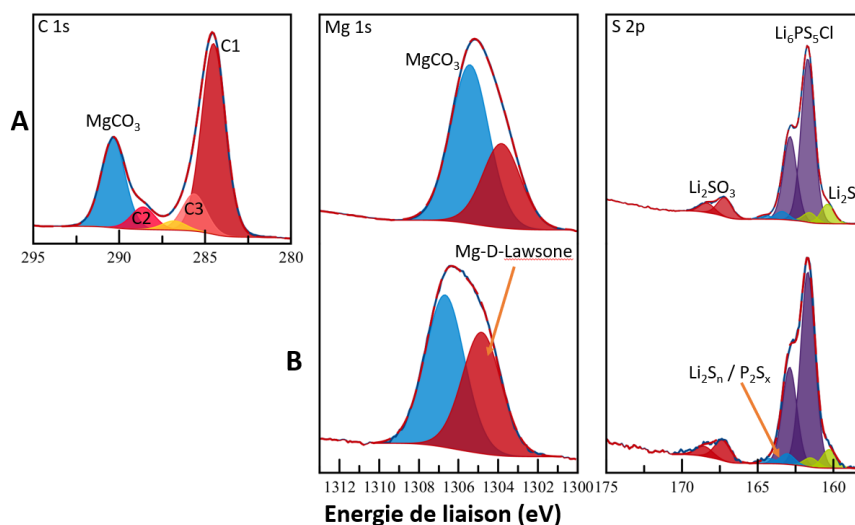


FIGURE 3.23 – Spectres XPS C 1s, Mg 1s du Mg-D-Lawsone et S 2p de l’argyrodite (A) et du mélange des deux (B)

Après mélange avec l’argyrodite, on n’observe pas de modification sur la signature de l’ArgCl (S 2p) ou sur la signature de matériau actif (Mg 1s) hormis une légère augmentation du pic à 1303.8 eV correspondant au matériau actif. On a donc pas de réactivité entre le Mg-D-Lawsone et l’argyrodite. On ne présente aucun spectre du carbone car il est perturbé par la présence du carbone conducteur.

La courbe de cyclage, présentée en figure 3.24, montre un plateau de décharge, identique aux études précédentes, entre 1.5 et 0.5 V vs LiIn. Il y a un échange de 0.9 Li<sup>+</sup> lors de la première décharge puis de 0.2 Li<sup>+</sup> pour les 3 cycles suivants. La première charge montre un échange de 0.15 Li<sup>+</sup> entre 1.6 et 3 V vs LiIn puis de 0.2 Li<sup>+</sup> pour les 3 cycles suivants. Ceci implique 78% d’irréversibilité sur le premier cycle avec une très forte polarisation d’environ 1.5 V. Si on compare ces résultats aux plateaux correspondant à l’activité électrochimique de l’argyrodite, on peut en déduire qu’il s’agit de la dégradation de l’électrolyte sans cyclage du matériau actif.

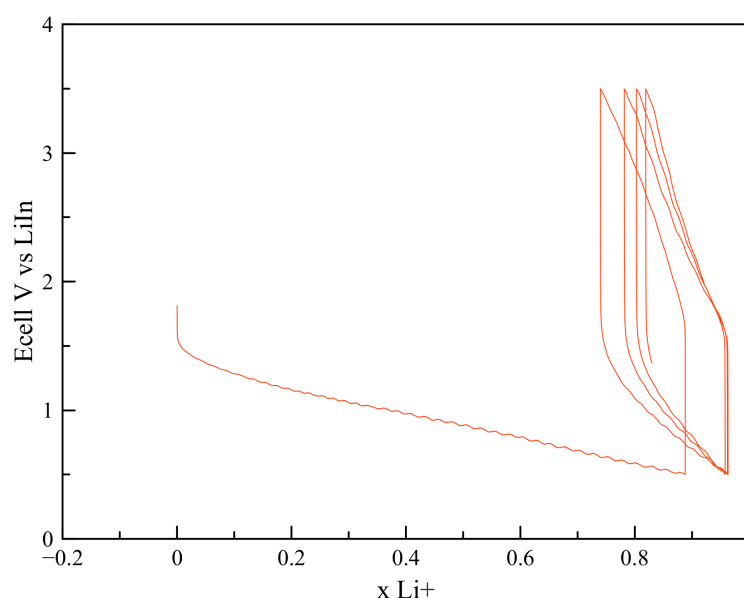


FIGURE 3.24 – Courbe de cyclage du Mg-D-Lawsone face au LiIn à C/20

### 3.2.5 Conclusion

En conclusion, les dérivés quinoniques, que l'on a vus dans les précédents paragraphes, ne cyclent pas en cellule tout solide avec l'argyrodite. En effet, on observe une très forte polarisation d'au minimum 1 à 1.5 V accompagnée d'une très faible réversibilité. On perd en moyenne 75% de la capacité après le premier cycle. De plus, même au premier cycle, les capacités obtenues sont très loin des capacités théoriques attendues. Lorsqu'on observe les courbes de cyclage, on peut voir que les plateaux lors des décharges sont tous très similaires et correspondent assez bien à l'activité électrochimique en réduction de l'argyrodite.

D'une manière générale, les analyses XPS ne montrent que très peu de réactivité de contact entre les matériaux actifs et l'argyrodite, l'apparition de contaminations de surface. Cependant, les analyses XPS après cyclage ne montrent pas non plus beaucoup de changement après cyclage ce qui est en accord avec les résultats électrochimiques, mais qui n'est pas le résultat espéré. Nous n'avons donc pas de réaction électrochimique dans les matériaux actifs en utilisant ce type d'assemblage tout solide, dans cette configuration.

Les très mauvais résultats électrochimiques de ces systèmes sont probablement dûs à un manque de conductivité électronique de l'électrode, à un manque de percolation ionique

dans l'électrode ou à un mauvais contact matériau actif/électrolyte. Plusieurs compositions de composites ont été testées, en augmentant les quantités d'additif conducteur ou d'électrolyte, mais les résultats obtenus ont tous été moins bons que ceux présentés précédemment.

### 3.3 Di-imides aromatiques pour électrode positive

Les diimides aromatiques sont une solution alternative pour profiter du haut potentiel des fonctions carbonyles tout en ayant une conductivité électronique supérieure aux dérivés quinoniques grâce au  $\pi$  stacking (empilement des molécules causé par l'interaction non covalente des cycles aromatiques) et un nombre important de cycles aromatiques. Ils permettent théoriquement l'insertion de 4 ions  $\text{Li}^+$  mais la pratique se limite à deux voire trois pour ne pas déformer les plans moléculaires et casser le  $\pi$  stacking ce qui réduirait la conductivité électronique.

#### 3.3.1 Le $\text{Li}_2$ pyromellitic-diimide : $\text{Li}_2$ -PMDI

Le  $\text{Li}_2$ -PMDI est le plus petit diimide aromatique[150], c'est une poudre blanche de formule brute  $\text{C}_{10}\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_4$  et sa formule développée est présentée dans la figure 3.25. Il a une masse molaire de 228 g/mol et permet l'échange de 2 ions  $\text{Li}^+$  ce qui lui donne une capacité spécifique théorique de 235 mAh/g.

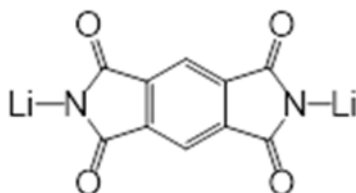
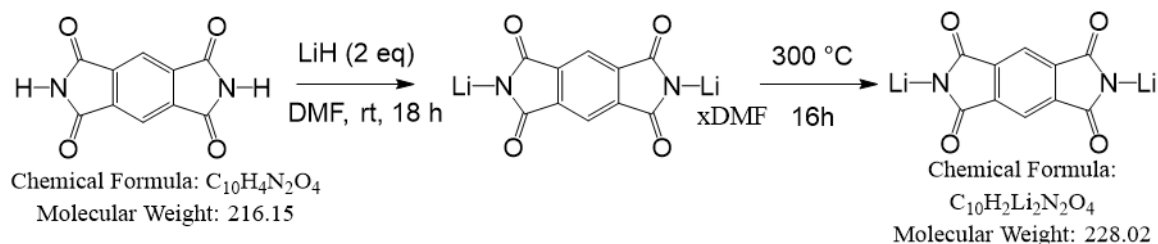
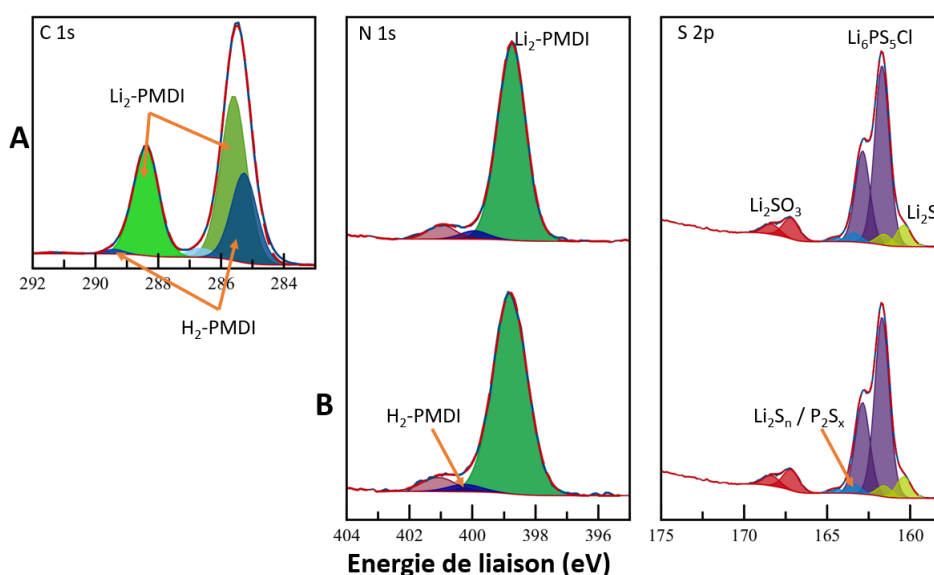


FIGURE 3.25 – Formule développée du  $\text{Li}_2$ -PMDI

Le  $\text{Li}_2$ PMDI utilisé pour cette étude a été synthétisé par nos collaborateurs de l'IMN (A. Jouhara et P. Poizot) selon la réaction suivante (figure 3.26).

FIGURE 3.26 – Réaction de synthèse du  $Li_2$ -PMDI

En cellules avec un électrolyte liquide, avec une composition d'électrode de 67% de matériau actif et 33% de carbone conducteur, un électrolyte LiTFSI 1M dans le DMC et un C rate de C/20, le  $Li_2$ -PMDI permet d'échanger 2 ion  $Li^+$  et de maintenir un capacité de 200 mAh/g après 25 cycles avec un potentiel de 1.8 V vs  $Li^+/Li$ [151].

FIGURE 3.27 – Spectres XPS C 1s, N 1s du  $Li_2$ -PMDI et S 2p de l'argyrodite (A) et du mélange des deux (B)

En XPS, le  $Li_2$ -PMDI devrait avoir une signature simple et proche de celle du Kapton[152]. En réalité, l'analyse XPS du  $Li_2$ -PMDI, dont les spectres sont présentés en figure 3.27, montre une signature plus complexe. Le spectre C 1s montre 5 composantes à 285,1, 285,5, 286,6, 288,4 et 289,3 eV avec un shake-up à 291,3 eV. Le spectre N 1s montre 2 composantes à 398,7 et 399,9 eV avec un shake up à 401,9 eV. Les composantes à 285,5, 288,4 et 398,7 eV correspondent à la signature du  $Li_2$ -PMDI tandis que les composantes à 285,1, 286,5, 289,3 et 399,9 eV correspondent à la signature du matériau

actif non lithié ( $\text{H}_2$ -PMDI) ainsi qu'à la contamination hydrocarbonée.

Après mélange avec l'argyrodite, l'analyse XPS (spectres sur la figure 3.27) ne montre aucune modification sur le spectre N 1s correspondant à la signature caractéristique du matériau actif ou sur le spectre S 2p qui est la signature caractéristique de l'argyrodite. Il n'y a donc aucune réactivité de contact entre  $\text{Li}_2$ -PMDI et l'Argyrodite.

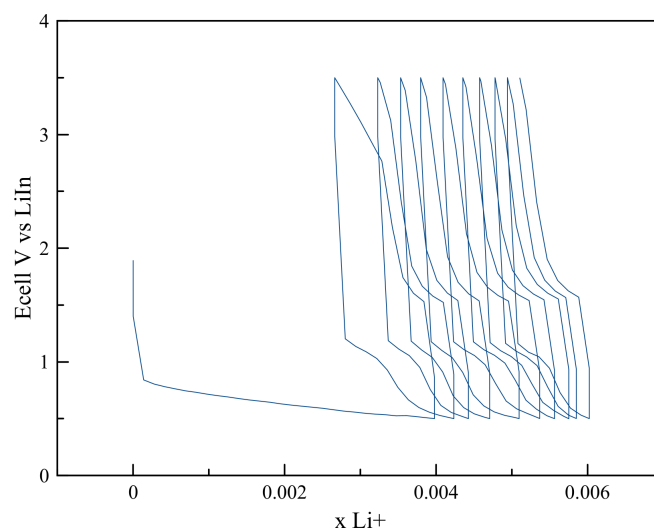


FIGURE 3.28 – Courbe de cyclage du  $\text{Li}_2$ -PMDI face au LiIn à C/20

En cyclage dans une cellule tout solide inorganique, le  $\text{Li}_2$ -PMDI donne de très mauvais résultats. En effet, comme on peut le voir sur la figure 3.28 représentant la courbe de cyclage galvano-statique du  $\text{Li}_2$ -PMDI face au LiIn, on note une très faible quantité d'ion  $\text{Li}^+$  échangé de l'ordre de 5 millièmes d'ion  $\text{Li}^+$ . Ce cyclage se trouvant dans le domaine d'incertitude du potentiostat, il n'est pas possible d'interpréter les résultats hormis que le système ne cycle pas. Au regard des résultats électrochimique, l'analyse après cyclage n'a pas été faite afin de se concentrer sur d'autres systèmes plus intéressants.

### 3.3.2 Le Pérylène diimide : PDI

Le PDI est un diimide poly-aromatique à haute conductivité électronique et organisé par  $\pi$  stacking. C'est une poudre brune à noire formant des feuillets. La formule brute du PDI est présentée dans la figure 3.29. Le PDI et ses dérivés sont très étudiés pour l'électronique organique et notamment pour les cristaux liquides. Il a une masse molaire de 476g/mol avec la possibilité d'échanger 4 électrons entre 2.9 et 2.4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . C'est un

matériau de type n et donc accepteur de cations avec une capacité spécifique théorique de 225.3 mAh/g.

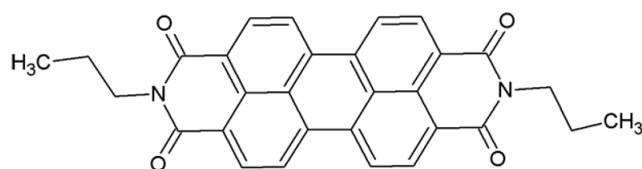


FIGURE 3.29 – Formule développée du pérylène diimide utilisé pour notre étude

Le PDI utilisé dans cette étude a été synthétisé par V. Pignier au LRCS selon la réaction présentée en figure 3.30 à partir du dianhydride pérylène-3,4,9,10-tétracarboxylique et de l'amine correspondante au groupe que l'on veut après l'imide[153].

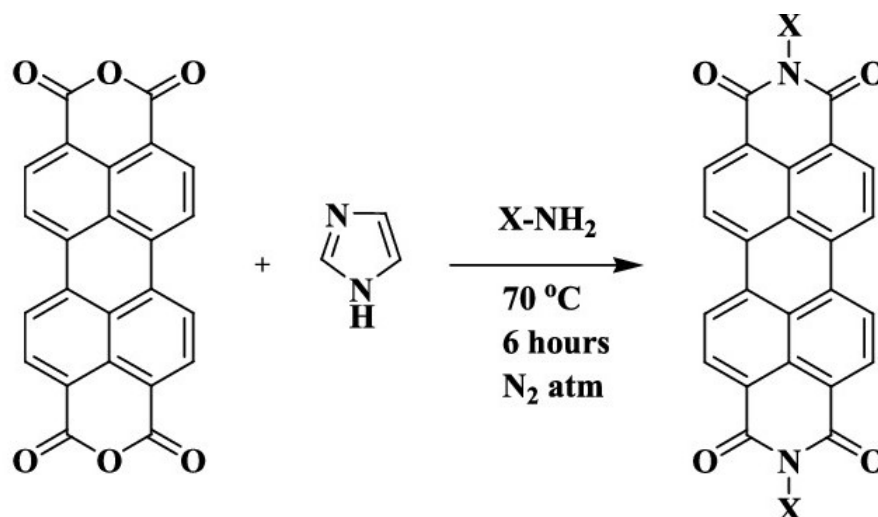


FIGURE 3.30 – Réaction de synthèse du pérylène diimide

En cellule avec un électrolyte liquide, le pérylène a montré de belles performances en ayant la capacité de cycliser sans adjonction de carbone conducteur. Les performances électrochimiques de ce matériau en batterie liquide font l'objet de publication et d'une thèse au sein du LRCS par Vincent Pignier

L'analyse XPS réalisée sur le produit pur, dont les spectres C 1s et N 1s sont présentés en figure 3.31, nous montre une signature assez similaire à celle du Li<sub>2</sub>-PMDI. Sur le spectre du carbone C 1s, on observe quatre composantes à 285, 286.8, 288.3 et 289.6 eV correspondant respectivement aux C=C aromatiques du noyau pérylène, aux carbones



aliphatiques portés par les azotes, aux carbones des fonctions imides ( $\text{N-C=O}$ ) et aux carbones de l'environnement anhydride ( $\text{O=C-O-C=O}$ ) avec un pic shake-up à 291.6 eV. Le spectre de l'azote N 1s, quant à lui, montre trois composantes : deux de très faible intensité à 398.2 et 401.9 eV correspondant respectivement à l'imidazole (solvant utilisé lors de la synthèse) et à une amine primaire ( $\text{R-NH}_2$ ) provenant aussi de la synthèse et une composante principale à 399.8 eV correspondant à la fonction imide. Le matériau actif contient donc quelques impuretés issues de la synthèse.

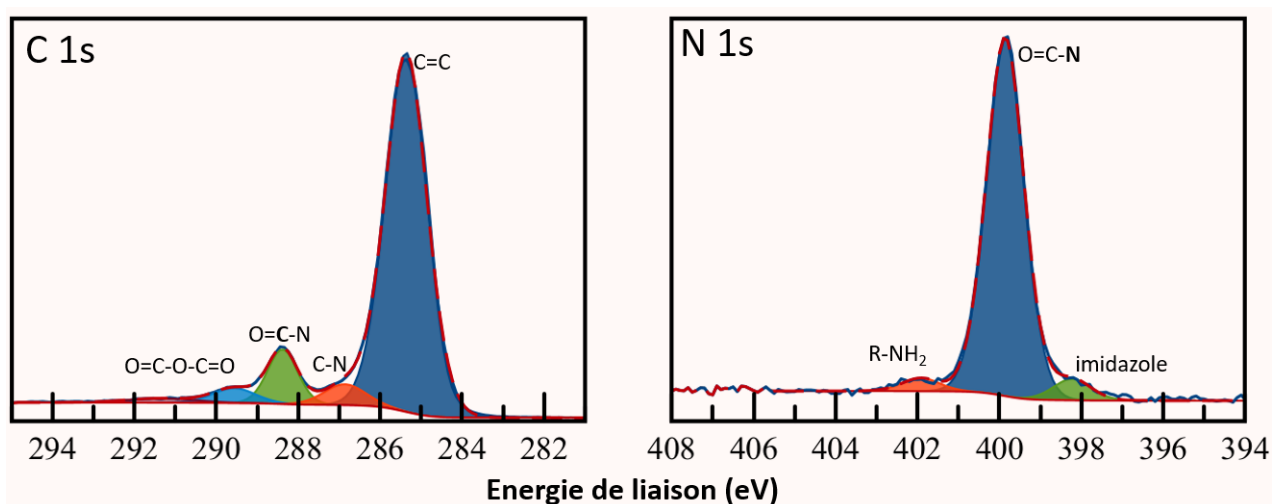


FIGURE 3.31 – Spectres XPS C 1s et N 1s du pérylène diimide

Après mélange avec l'argyrodite, l'analyse XPS (spectres sur la figure 3.32) ne montre aucune modification sur le spectre N1s correspondant à la signature caractéristique du matériau actif ou sur le spectre S 2p qui est la signature caractéristique de l'argyrodite hormis une légère diminution des signaux attribués à l'imidazole (à 398.2 eV) aux  $\text{P}_2\text{S}_x$  et aux  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ . Il n'y a donc aucune réactivité de contact entre PDI et l'Argyrodite.

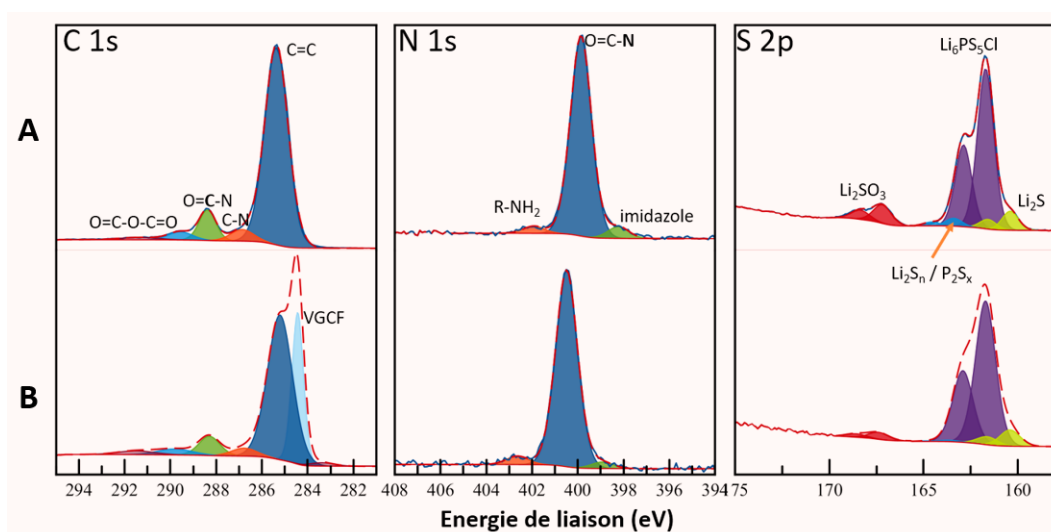


FIGURE 3.32 – Spectres XPS C 1s et N 1s du pérylène diimide et S 2p de l'argyrodite (A) et du mélange des deux (B)

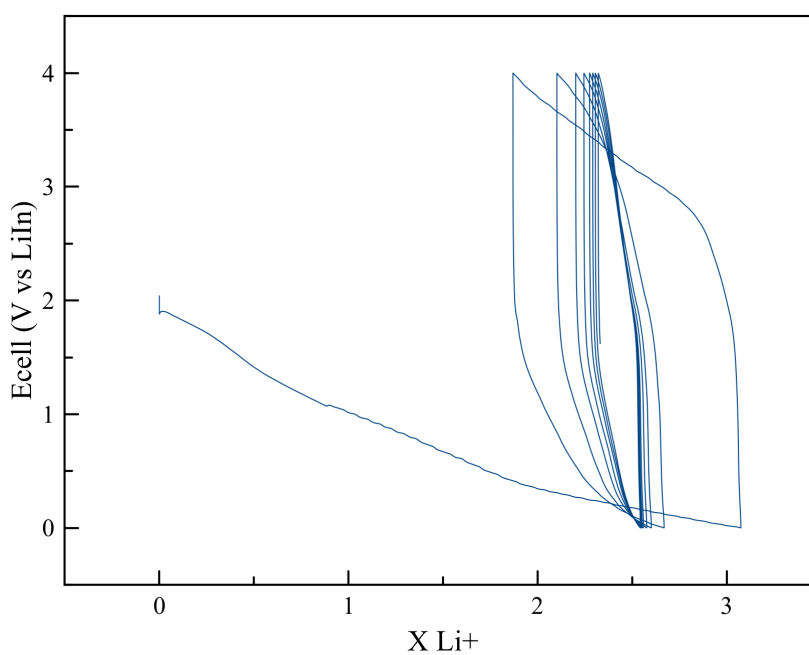


FIGURE 3.33 – Courbe de cyclage du PDI face au LiIn entre 0 et 4 V vs LiIn à C/20

En cyclage avec l'argyrodite et face au LiIn, le PDI ne donne pas des résultats bien meilleurs que le Li<sub>2</sub>PMDI. En effet, sur un cyclage entre 0 et 4 V vs LiIn (voir figure 3.33), bien que le premier plateau en décharge permette l'échange de 3 ions Li<sup>+</sup> puis 0.4 Li<sup>+</sup> lors des cycles suivants, on note que le plateau est toujours très similaire aux

cas précédents : descendant entre 1.9 et 0 V vs LiIn. En charge, le premier plateau entre 2.8 et 4 V permet l'échange de 1.1 ion  $\text{Li}^+$  puis 0.4  $\text{Li}^+$  lors des cycles suivants. On note donc une très faible rétention de capacité, une très forte polarisation d'environ 2 V et des plateaux ne correspondant pas à l'activité électrochimique attendue du matériau actif.

Un cyclage avec des bornes plus étroites (entre 0.9 et 2.9 V vs LiIn), pour essayer de rester dans le domaine de stabilité de l'argyrodite, a été fait. On note, sur la courbe de cyclage (figure 3.34), la présence de deux pseudo-plateaux lors de la première décharge. Le premier entre 2 et 1.6 V vs LiIn soit 2.6 et 2.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  permettant l'échange de 1 ion  $\text{Li}^+$  et correspondant probablement à la réduction du matériau actif et le deuxième entre 1.4 et 0.9 V vs LiIn permettant l'échange de 0.5 ion  $\text{Li}^+$  correspondant à la réduction de l'électrolyte. Lors des cycles suivants, le premier plateau n'existe plus et il ne reste plus que le plateau correspondant à la dégradation de l'argyrodite. On note également une très faible rétention de capacité avec une très forte polarisation. Il n'y a donc pas de réel cyclage du matériau actif et donc les analyses XPS après cyclage n'ont que peu d'intérêt hormis la dégradation de l'électrolyte. Elles ne seront donc pas réalisées pour se concentrer sur d'autres systèmes.

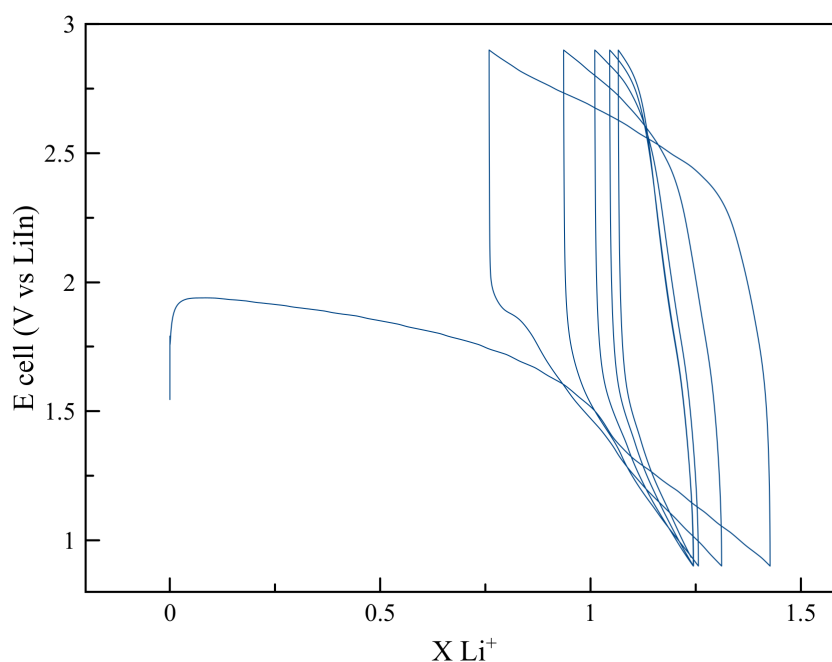


FIGURE 3.34 – Courbe de cyclage du PDI face au LiIn entre 0.9 et 2.9 V vs LiIn à C/20

### 3.3.3 Conclusion

En conclusion, les diimides aromatiques, que l'on a vus dans les paragraphes 3.1 et 3.2, ne cyclent pas en tout-solide avec l'argyrodite ou pas de manière réversible. Pour le PDI, on observe une très forte polarisation d'au minimum 1 à 1.5 V et une très faible rétention de capacité. De plus, on perd 80% de la capacité après le premier cycle. La capacité obtenue pour le premier cycle est très loin de la capacité théorique. On peut voir que les plateaux électrochimiques lors des décharges sont toujours très similaires et correspondent à l'activité électrochimique en réduction de l'argyrodite[142]. Dans le cas du Li<sub>2</sub>PMDI, on n'observe aucune activité électrochimique.

Les analyses XPS faites sur les mélanges matériaux actifs/argyrodite ne montrent que très peu de réactivité interfaciale entre les matériaux actifs et l'argyrodite par simple contact hormis une contamination de surface.

Les très mauvais résultats électrochimiques de ces systèmes sont probablement dûs aux mêmes raisons que pour les dérivés quinoniques. C'est à dire à un manque de percolation ionique dans l'électrode et à un mauvais contact matériau actif/électrolyte. Le manque de conductivité électronique des matériaux actifs est exclu car le pérylène diimide à une très haute conductivité électronique et est capable de cycliser (en batterie à électrolyte liquide) sans carbone conducteur. C'est donc une autre raison qu'il faut rechercher pour expliquer ces faibles performances. C'est ce que nous chercherons à élucider dans le chapitre suivant.

## 3.4 Carboxylate de lithium pour électrode négative

Les carboxylates de lithium aromatiques sont les matériaux organiques les plus étudiés actuellement pour les électrodes négatives de batteries organiques. Ils offrent l'avantage d'un potentiel très bas compris entre 0.5 et 1.5 V vs Li<sup>+</sup>/Li ainsi qu'une grande capacité spécifique. Dans le cadre du projet DEOSS, nous allons étudier deux carboxylates poly-aromatiques : le Li<sub>2</sub>-NDC et le Li<sub>2</sub>-BPDC. L'inconvénient des carboxylates aromatiques est que leur lithiation chimique est très difficile. Ils ne peuvent donc pas être utilisés comme réserve d'ion lithium et doivent donc être lithiés dans la cellule électrochimique.

Par manque de temps et de conductivité électronique du matériau actif mais surtout à cause du fait que le matériau ne soit pas facilement obtainable sous sa forme réduite, le Li<sub>2</sub>-NDC a été écarté et n'a donc pas été cyclé. Les résultats concernant ce matériau sont donc présentés en annexe A.1.

### 3.4.1 Le bi-phényl-di-carboxylate de lithium : Li<sub>2</sub>-BPDC

Le Li<sub>2</sub>BPDC est un di-carboxylate de lithium bi aromatique de formule brute C<sub>14</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>Li<sub>2</sub> et dont la formule développée est présentée en figure 3.39. C'est une poudre blanche et il a une masse molaire de 254 g/mol [76, 77]. Ce matériau n'est pas commercial et a été synthétisé au LRCS (M. Becuwe et B. Irié-Bi) selon la même méthode que pour le Li<sub>2</sub>-NDC (voir paragraphe 4.1) mais en utilisant l'acide bi-phényl-dicarboxylique (BPDC) au lieu de l'acide naphthalène-dicarboxylique.

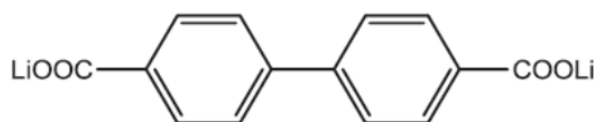


FIGURE 3.35 – Formule développée du Li<sub>2</sub>-BPDC

Le Li<sub>2</sub>-BPDC est un matériau de type n à bas potentiel, il peut échanger 2 électrons à 0.7 V vs Li<sup>+</sup>/Li selon la réaction présentée en figure 3.40. Il a donc une capacité spécifique de 211 mAh/g. Après synthèse, il est sous sa forme oxydée et donc non lithié. Les deux ions lithium présents au départ dans le Li<sub>2</sub>-BPDC ne participent pas à l'activité électrochimique car ils sont les contre-ions de la base conjuguée de l'acide biphényl-dicarboxylique. Il n'est donc pas utilisable comme réserve d'ions lithium.

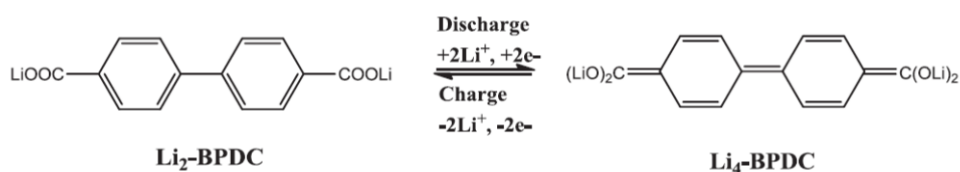


FIGURE 3.36 – Réaction de cyclage du Li<sub>2</sub>-BPDC

En cellule à électrolyte liquide, Ramanujan & al [81] ont cyclé le Li<sub>2</sub>-BPDC face au lithium métal dans un mélange EC/DMC avec 1M de LiPF<sub>6</sub>. Ils ont obtenu 50 cycles avec un plateau à 0.7 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Lors du premier cycle, ils notent une capacité en décharge de 350 mAh/g (ce qui est plus que la capacité théorique du matériau) et de 175mAh/g en charge ce qui fait une réversibilité de 50%. Sur les cycles suivants, la capacité en décharge diminue de 200 jusqu'à 75 mAh/g.

L'analyse XPS réalisée sur le produit pur est présentée en figure 3.37. Le spectre du carbone C 1s montre trois composantes à 284.4, 285 et 288.4 eV correspondant respectivement aux carbones aromatiques seuls, aux carbones aromatiques portant les fonctions carboxylates et aux carbones des fonctions carboxylates. Il y a aussi un pic satellite shake-up à 290.7 eV. Le spectre de lithium Li 1s ne montre qu'une seule composante à 55.5 eV et le spectre de l'oxygène O 1s montre deux composantes à 531.3 et 532.5 eV correspondant aux deux oxygènes des fonctions carboxylates avec un pic shake-up à 534 eV.

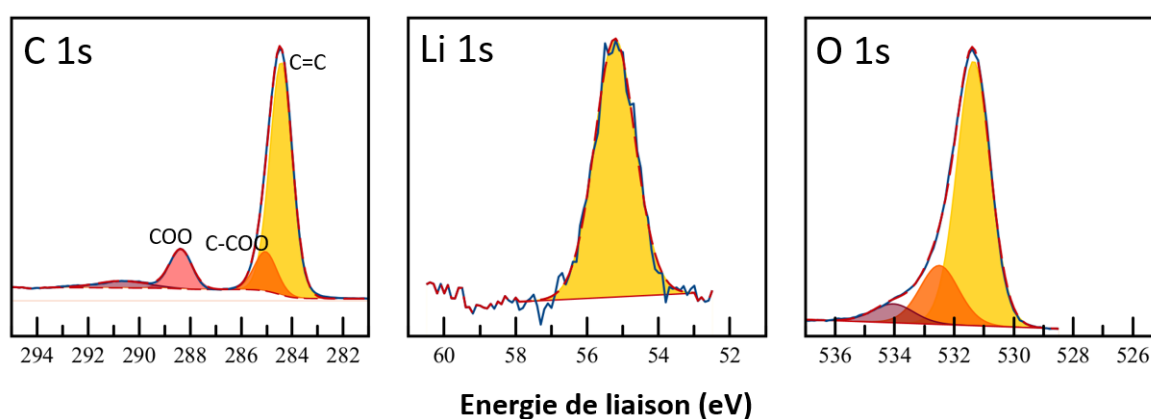


FIGURE 3.37 – Spectres XPS C 1s, Li 1s et O 1s du Li<sub>2</sub>-BPDC

L'analyse XPS après lithiation in-situ montre une forte modification des spectres du carbone et de l'oxygène. En effet, comme on peut le voir sur la figure 3.38, le spectre du carbone après lithiation in-situ présente six composantes à 283.9, 285.0, 285.5, 286.0 et 288.4 eV dont deux étant superposées. Le pic à 288.4 eV correspond à la signature caractéristique du Li<sub>2</sub>-BPDC et son intensité nous permet de fixer l'intensité et la position des deux autres composantes spécifiques du matériau "non lithié" à 285 et 285.5 eV. La composante à 286 eV correspond, quant à elle, à des carbones portant des hydroxydates de lithium qui est la signature caractéristique du Li<sub>4</sub>-BPDC qui nous permet de mettre un deuxième pic à 285 eV qui correspond aux carbones aromatiques du matériaux "lithié". La composante à 283.9 eV correspond à des carbures (Li<sub>x</sub>C) qui sont une trace de forte réduction du matériau. Le spectre de l'oxygène après lithiation in-situ montre l'apparition de deux nouvelles composantes à 528.9 et 531.2 eV correspondant respectivement au Li<sub>2</sub>O et aux hydroxydates de lithium du Li<sub>4</sub>-BPDC. Toutes ces observations sont en accord avec la pulvérisation et le codépôt de lithium et d'une fine couche de Li<sub>2</sub>O. Le lithium diffuse et réagit tout de même avec le matériau actif pour le réduire en surface.

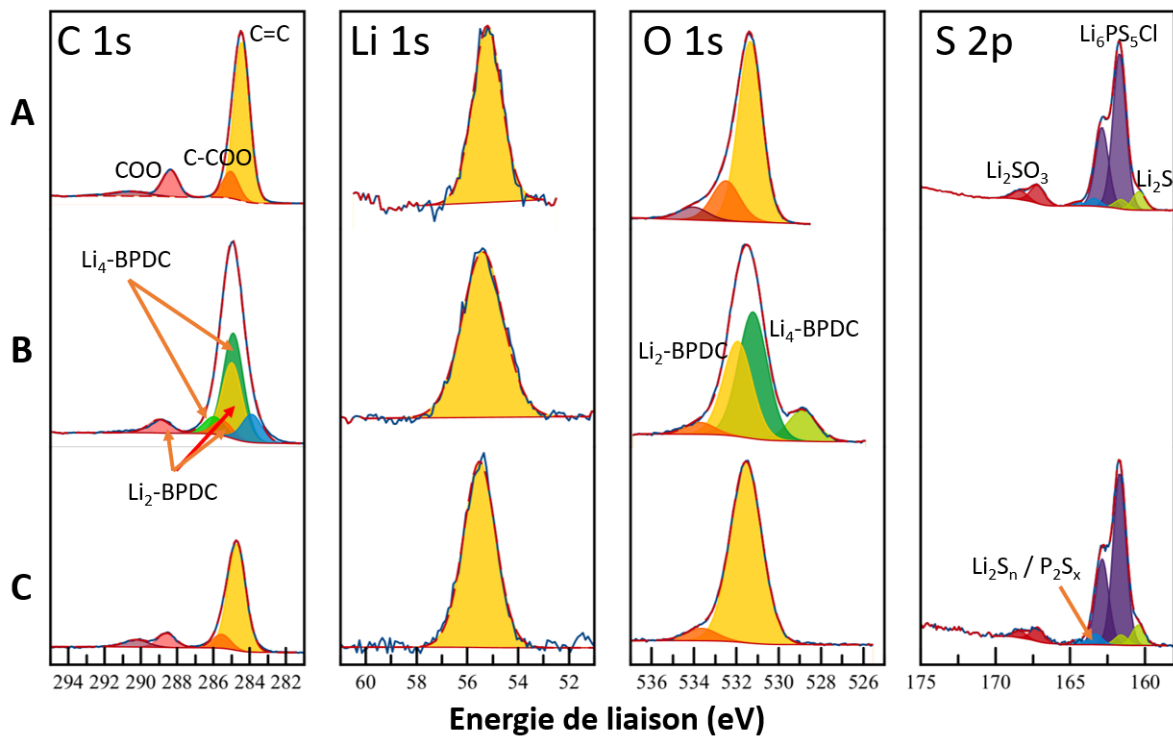


FIGURE 3.38 – Spectres XPS C 1s, Li 1s et O 1s du  $\text{Li}_2\text{-BPDC}$  (A), S 2p de l'argyrodite (A), C 1s, Li 1s et O 1s du  $\text{Li}_2\text{-BPDC}$  après lithiation in-situ (B) et C 1s, Li 1s, O 1s et S 2p du mélange  $\text{Li}_2\text{-BPDC}$ /argyrodite (C)

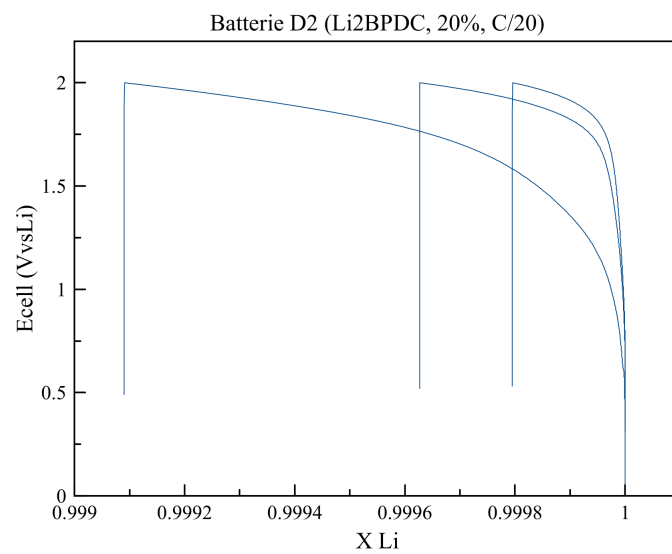


FIGURE 3.39 – Courbe de cyclage du  $\text{Li}_2\text{-BPDC}$  face au lithium métal à C/20

Après mélange avec l'argyrodite, l'analyse XPS (figure 3.42(C)) ne montre aucune modification des signatures caractéristiques du matériau actif ou de l'argyrodite. Il ne semble donc pas y avoir aucune réactivité de contact entre le  $\text{Li}_2\text{-BPDC}$  et l'argyrodite.

La courbe de cyclage à C/20 du  $\text{Li}_2\text{-BPDC}$  face au lithium métal en utilisant l'argyrodite comme électrolyte, que l'on peut voir en figure 3.39, ne montre aucune capacité ou plateau électrochimique. Les chiffres obtenus sont de l'ordre du millième d'ion  $\text{Li}^+$  échangé et sont donc dans la zone d'incertitude du potentiostat.

Un cyclage du  $\text{Li}_2\text{-BPDC}$  comme électrode négative a été fait en utilisant le seul matériau d'électrode positive déjà lithié que l'on a étudié : le  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$ . La courbe de cyclage électrochimique à C/20 du système  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS//argyrodite//Li}_2\text{-BPDC}$  est présentée en figure 3.44. On note des plateaux en décharge à 0.6 V alors qu'il n'y a pas de réel plateau en charge. Les plateaux en décharge permettent l'échange de 0.5 ion  $\text{Li}^+$  tandis qu'en charge ils ne permettent que l'échange de 0.3  $\text{Li}^+$ . Lors de la charge, l'électrode positive ( $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$ ) devrait délivrer ses ions  $\text{Li}^+$  tandis que lors de la décharge c'est l'électrode négative ( $\text{Li}_2\text{-BPDC}$ ) qui délivre ses ions  $\text{Li}^+$ . Le  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$  a un potentiel électrochimique de 3.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et le  $\text{Li}_2\text{-BPDC}$  a un potentiel électrochimique de 0.7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , on devrait donc avoir un plateau de charge ou de décharge à un potentiel de 2.5 V. On a donc une forte polarisation d'environ 1.9 V diminuant la tension délivrée par le système en décharge de 2.5 à 0.6 V avec une très faible capacité.

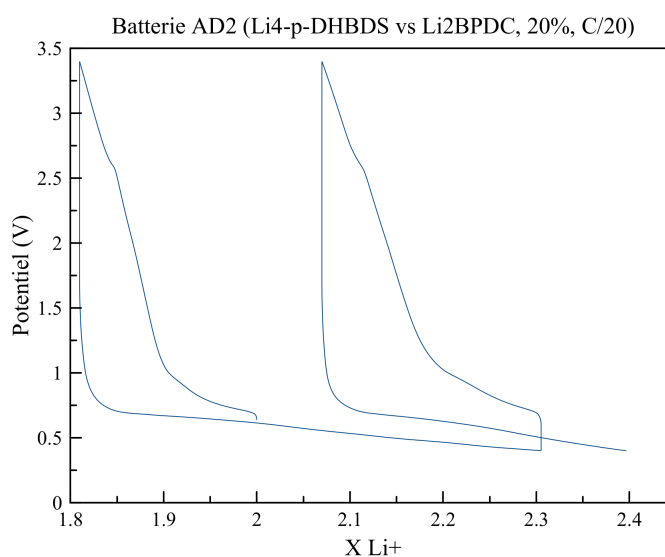


FIGURE 3.40 – Courbe de cyclage du  $\text{Li}_2\text{-BPDC}$  face au  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$  à C/20



### 3.4.2 Conclusion

En conclusion, les carboxylates aromatiques que l'on a vus dans les paragraphes 4.1 et 4.2, ont de très mauvaises performances en batteries tout solide avec l'argyrodite. En effet, on observe une très faible réversibilité. De plus, même au premier cycle, les capacités obtenues sont très loin des capacités théoriques attendues bien que le plateau en décharge du  $\text{Li}_2\text{-BPDC}$  face au  $\text{Li}_4\text{-p-DHBDS}$  correspond au potentiel du  $\text{Li}_2\text{-BPDC}$ .

Comme pour les autres types de matériaux, les analyses XPS ne montrent presque aucune réactivité de contact entre les matériaux actifs et l'argyrodite. La stabilité du matériaux d'électrode négative avec l'argyrodite est une très bonne chose pour la durée de vie de nos systèmes. En effet, beaucoup de matériaux de négative (inorganique compris) ont tendance à réduire l'argyrodite et donc à fortement réduire la durée de vie des systèmes.

Les résultats électrochimiques observés pour les carboxylates de lithium sont probablement imputable au manque de conductivité électronique ou ionique dans l'électrode. Une autre possibilité est que l'on ait un mauvais contact matériau actif/électrolyte.

## 3.5 Conclusion

Que ce soit pour les matériaux actifs pour électrode positive (dérivés quinoniques ou diimides aromatiques) ou pour les matériaux actifs pour électrode négative, l'analyse XPS après mélange avec l'argyrodite ne montre pas de réactivité chimique entre l'électrolyte et le matériau actif suite à leur mise en contact, bien que la plupart de ces matériaux ont un potentiel d'échange hors de la fenêtre de stabilité de l'argyrodite (voir figure 3.41). Le fait qu'il n'y ait pas de réaction entre ces matériaux permet d'avoir une bonne stabilité des électrodes dans le temps (sans cyclage) ce qui est très intéressant. De plus, les analyses XPS réalisées après lithiation in-situ nous permettent très souvent de connaître la signature des matériaux actifs après réduction par le lithium.

Cependant, les résultats de cyclage électrochimique sont très mauvais. On ne note jamais de traces de cyclage des matériaux actifs : plateaux d'échanges plats (ou presque), aux bons potentiels et donnant une capacité intéressante. On n'observe pas non plus de réactivité (réduction ou oxydation des matériaux actifs) en XPS après cyclage ce qui confirme nos interprétations des résultats électrochimiques et qu'il n'y a donc pas de cyclage. Cependant, les courbes de cyclage obtenues ont pratiquement toutes la même allure, ressemblant

fortement à l'activité électrochimique de réduction de l'argyrodite avec une très forte polarisation très souvent supérieure à 1.5 V.

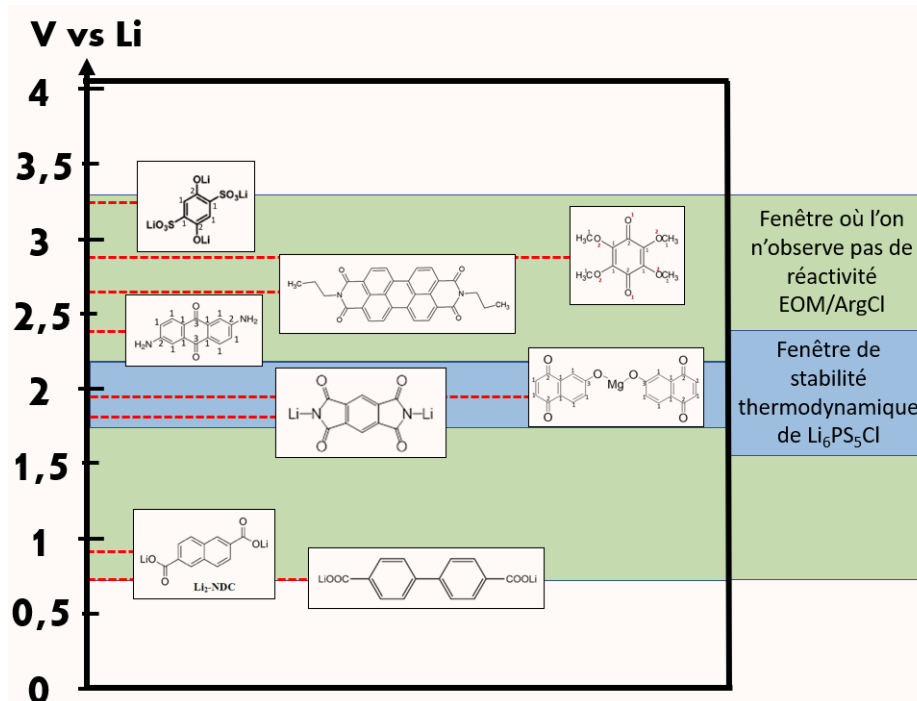


FIGURE 3.41 – Comparaison du potentiel d'échange des matériaux actifs étudiés avec la fenêtre de stabilité de l'argyrodite

D'une manière générale les très mauvais résultats électrochimiques peuvent être dus à plusieurs facteurs qui sont soit directement imputables à la technologie tout-solide inorganique utilisant des électrodes composites en poudres pressées soit directement imputables aux propriétés physico-chimiques des différents matériaux utilisés. Ces facteurs sont :

- Le manque de conductivité électronique des matériaux actifs ou de l'électrode composite ne permettant pas un bon transfert électronique, limitant ainsi très fortement la réactivité électrochimique. Les matériaux actifs choisis ont certes une forte délocalisation électronique intramoléculaire mais la conductivité électronique des particules de matériau actif est faible, et le transfert électronique entre ces particules et les fibres de carbone est également faible.
- Le manque de conductivité ionique dans le matériau actif ou dans l'électrode ne permettant pas une bonne insertion des ions lithiums.
- Un mauvais contact entre les particules de matériau actif et l'électrolyte augmentant très fortement la surtension électrochimique rendant la réaction impossible.

Un autre facteur pour les problèmes de cyclage pourrait être un problème de cinétique

électrochimique. En effet, la cinétique de la dégradation de l'argyrodite pourrait être plus importante que celle de l'insertion/désinsertion des ions lithiums dans les matériaux actifs. La dégradation de l'argyrodite se ferait donc préférentiellement au cyclage des matériaux actifs.

Il est donc important de faire une étude du même type de système (matériau électroactif organique dans un électrolyte solide inorganique) mais avec un matériau qui a une plus forte conductivité électronique. De nombreux matériaux sont très connus dans l'électronique organique mais la TCNQ est une des molécules les plus étudiées actuellement grâce à son fort caractère accepteur d'électrons. Nous allons donc étudier, par la suite, la TCNQ et plusieurs de ses dérivés : LiTCNQ et un complexe à transfert de charges TTF-TCNQ.

# La TCNQ et ses dérivés (LiTCNQ et TTF-TCNQ) : association avec l'argyrodite

---

## 4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié de nombreux matériaux actifs (basés sur les fonctions quinones, les fonctions diimides aromatiques et les fonctions di-carboxylates aromatiques) avec un électrolyte solide inorganique : l'argyrodite. Les performances électrochimiques n'étant pas au rendez-vous pour plusieurs raisons et notamment la faible conductivité électronique des matériaux actifs, nous avons décidé d'étudier un matériau, dérivé du malononitrile, très étudié en électronique organique pour sa forte conductivité électronique et son fort caractère accepteur d'électron. Dans ce chapitre, la TCNQ, son dérivé lithié LiTCNQ, ainsi qu'un complexe à transfert de charges TTF-TCNQ (Tétrathiafulvalène-Tétracyanoquinodiméthane) vont donc être étudiés en tant que matériaux actifs pour électrodes positives face à l'alliage de lithium-indium et en utilisant toujours l'argyrodite comme électrolyte solide. Les différentes synthèses nécessaires ont toutes été faites par mes soins avec l'aide de B. Irié-bi au LRCS et au LG2A à Amiens et les protocoles de synthèse seront présentés au début de chaque études.

Nous allons nous intéresser, comme dans le précédent chapitre, à la réactivité du matériau actif vis-à-vis de l'électrolyte. Pour cela, des analyses XPS ont été faites à toutes les étapes des études électrochimiques et chimiques à savoir :

- Sur le matériau actif de départ (TCNQ, LiTCNQ, et TTF-TCNQ).
- Sur le matériau actif après lithiation *in-situ* (pour la TCNQ) afin d'obtenir une référence du matériau lithié.
- Sur un mélange matériau actif / argyrodite pour connaître la réactivité de contact et la possible dégradation lors de la fabrication des électrodes composites.
- Sur les électrodes positives après cyclage et à différents états de charges (déchar-

gées, après un cycle et après de nombreux cycles).

Les composites et les batteries ont été faites selon les méthodes présentées dans le chapitre 2. Les cyclages ont été réalisés en cellules swagelok adaptées pour les systèmes tout solides.

Dans un premier temps, nous verrons les résultats obtenus sur la TCNQ et son dérivé mono-lithié (LiTCNQ). Pour finir nous verrons les résultats obtenus avec le complexe à transfert de charges TTF-TCNQ.

La première partie de ce chapitre concernant les résultats des études sur la TCNQ et la LiTCNQ a été rédigé sous la forme d'une publication en vue de sa soumission, ils seront donc présentés directement sous la forme de la publication. Les études sur les deux autres matériaux actifs feront l'objet deux parties présentées juste après la publication.

## 4.2 Études sur la TCNQ et son dérivé mono-lithié : LiTCNQ

De nombreux composés organométalliques basés sur la TCNQ sont étudiés pour leur propriétés semi-conductrices et leurs applications en catalyse, en biologie ou encore pour développer de nouveaux types de capteurs [154, 155, 156]. Parmi tous les composés MTCNQ possibles (ou M est un métal), le dérivé cuivreux de la TCNQ,  $\text{Cu}^+\text{TCNQ}^{\bullet-}$ , ou le dérivé  $\text{Ag}^+\text{TCNQ}^{\bullet-}$  sont les plus simples à synthétiser avec le dérivé mono-lithié LiTCNQ. La synthèse de LiTCNQ présentée dans l'étude qui suit nous permet d'obtenir un phase conductrice désorganisée dont la structure est présentée en figure 4.1

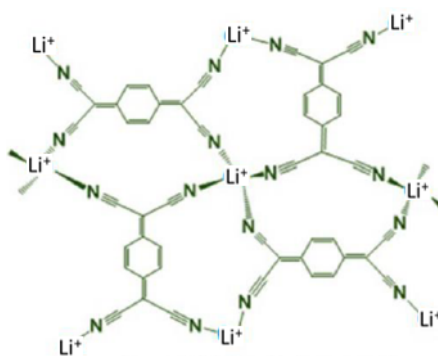


FIGURE 4.1 – Structure de la phase conductrice de LiTCNQ

# Feasibility of an organic all-solid-state battery with an inorganic electrolyte: LiTCNQ // Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl // Li-In

J. Canals <sup>a,b</sup>, B. Irié-Bi <sup>b,c</sup>, F. Dolhem <sup>c</sup>, M. Becuwe <sup>b</sup>, V. Seznec <sup>b,\*</sup>, R. Dedryvère <sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> IPREM, CNRS, Université de Pau & Pays Adour, E2S UPPA, 64000 Pau, France

<sup>b</sup> LRCS, UMR CNRS 7314, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France

<sup>c</sup> LG2A, UMR CNRS 7378, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France

\* Corresponding authors: [remi.dedryvere@univ-pau.fr](mailto:remi.dedryvere@univ-pau.fr), [vincent.seznec@u-picardie.fr](mailto:vincent.seznec@u-picardie.fr)

## Abstract

Electroactive organic materials (EOMs) are widely studied to develop safer and greener energy storage systems. EOMs are interesting for Li (or Na) batteries due to their low cost, great sustainability with bio-sourcing possibilities, and their high theoretical capacities. However, these organic materials suffer from rapid capacity fading upon cycling due to their solubility in organic liquid electrolytes. In this study, we have associated an EOM, namely 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane (TCNQ), with the inorganic solid electrolyte Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (argyrodite), to make an all-solid-state battery (ASSB) and thus solve the problem of dissolution in the liquid electrolyte. The (electro)chemical reactivity of both materials at interfaces was followed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Compared to a liquid electrolyte, the observed reversible capacity at the first cycle was much lower. A problem of interfacial reactivity between the two materials was revealed, probably accompanied with a problem of mechanical contact between the EOM and the solid electrolyte. Argyrodite appears thus to be a bad solid electrolyte to make an organic ASSB.

## 1. Introduction

The raise of portable electronics and vehicles electrification implies increasing demand for high energy density batteries. Due to its high energy density, the Li-ion technology has established itself as an evidence. However, this technology is based on transition metals, which are scarce and polluting due to the necessary extraction/purification processes of these materials. In addition, there are ethical problems related to the conditions in which poor people are extracting the minerals. All of this implies to find an alternative, at least for well-adapted applications. Organic batteries are good candidates for that. Indeed, Electro-active Organic Materials (EOM) are transition metal free and can be synthesized from abundant and low ecological footprint resources.<sup>1</sup> Moreover, EOM are low cost materials and display a high specific capacity due to their low molar masses. Among all organic materials, 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane (TCNQ) has been previously studied as a positive electrode material because it is a good electron acceptor and can react with two lithium atoms resulting in a high theoretical specific capacity of 263 mA.h/g.<sup>2-6</sup> The electrochemical lithium insertion displays two voltage plateaus at 3 V and 2.7 V vs. Li<sup>+</sup>/Li for the first and the second lithium insertion processes, respectively.<sup>2,7</sup> In addition, it is easy to obtain the chemically lithiated phase LiTCNQ in order to increase the electronic conductivity of this material<sup>8,9</sup>. However, in liquid cells, the lithium insertion modifies drastically the electronic structure of TCNQ which gives stability and potential issues due to the high solubility of the obtained radical anion.

Like for many EOMs, the main problem of TCNQ is its high solubility in classic organic liquid electrolytes<sup>1,11</sup> due to the radical anion TCNQ<sup>•-</sup> formed by the first lithiation process, which has a very high solubility.<sup>11</sup> This results in a great capacity fading. To solve this solubility problem, one possibility is to use a solid electrolyte, which is unable to dissolve the EOM. In a previous report, Hanyu *et al.*<sup>2</sup> designed a quasi-solid-state organic battery using TCNQ as electroactive material. The system was called quasi-solid-state because the authors used a composite electrolyte consisting in silica nanoparticles and a room temperature ionic liquid (RTIL). In the present work, we decided to assess the feasibility of a full all-solid-state system based on TCNQ by using a well-known inorganic solid electrolyte, namely Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (also called argyrodite).<sup>12-15</sup> We evaluated the electrochemical performances of (Li)TCNQ//Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl//Li-In half-cells, using Li-In alloy as negative electrode in order to decrease the reducing character of metallic lithium, as described in previous papers.<sup>16</sup> The interfacial reactivity between the active material and the solid electrolyte has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS).

## 2. Experimental details

## 2.1. Materials

Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (argyrodite) was purchased from Ampcera. 7,7,8,8-tetracyano-p-quinodimethane (TCNQ) was purchased from Sigma-Aldrich (157635-10G, 98%). Chemical lithiation of TCNQ was carried out in solution according to the procedure previously described by Melby *et al.* or Heintz *et al.*<sup>8,17</sup>, which was used to obtain LiTCNQ and other related TCNQ salts (CuTCNQ for example): TCNQ and lithium iodide were dissolved separately in two acetonitrile solutions at 60°C under argon atmosphere. The LiI colorless solution was added to the TCNQ green solution drop by drop by an automatic syringe during all night, leading to the formation of dark purple solid LiTCNQ and the solution turn to the characteristic iodine brown color. After filtration, the obtained solid was washed with cold acetonitrile. The product was then dried overnight at 100°C under vacuum. It was then stored into an argon-filled glovebox for future use.

*In situ* lithiation of TCNQ was performed in the XPS analysis chamber according to the procedure previously described by Wenzel *et al.*<sup>7,18</sup> by argon ion bombardment (2000 eV, spot size of 2 mm) onto a metallic lithium foil placed close to the sample holder during 20 min.

## 2.2. Electrochemical measurements

All-solid-state batteries were built in 1/2-inch Swagelok cells by cold pressing procedure in three steps, in argon atmosphere to avoid any contamination by air or moisture.<sup>12,13</sup>

- The electrolyte layer (about 80 mg of pure argyrodite powder) is pressed at 2 tons/cm<sup>2</sup> in the Swagelok cell.
- Around 25 mg of positive electrode composite is pressed at 5 tons/cm<sup>2</sup> on top of the electrolyte layer. The composite is formulated with 20 wt.% of active material (TCNQ or chemically lithiated LiTCNQ), 70 wt.% of argyrodite, and 10 wt.% of vapor grown carbon fibers (VGCF) as conducting additive.
- Around 30 mg of negative electrode composite containing 40 wt.% of Li-In and 60 wt.% of argyrodite is pressed at 5 tons/cm<sup>2</sup> on the other side of the stack.

The positive and negative electrodes composites were prepared by manual grinding into an agate mortar.



Galvanostatic cycling experiments were performed with a biologic MPG or VMP3 potentiostat at C/20 rate (which means that the current is fixed to reach the positive electrode capacity in 20 hours) at room temperature, starting in discharge.

### 2.3. XPS characterization

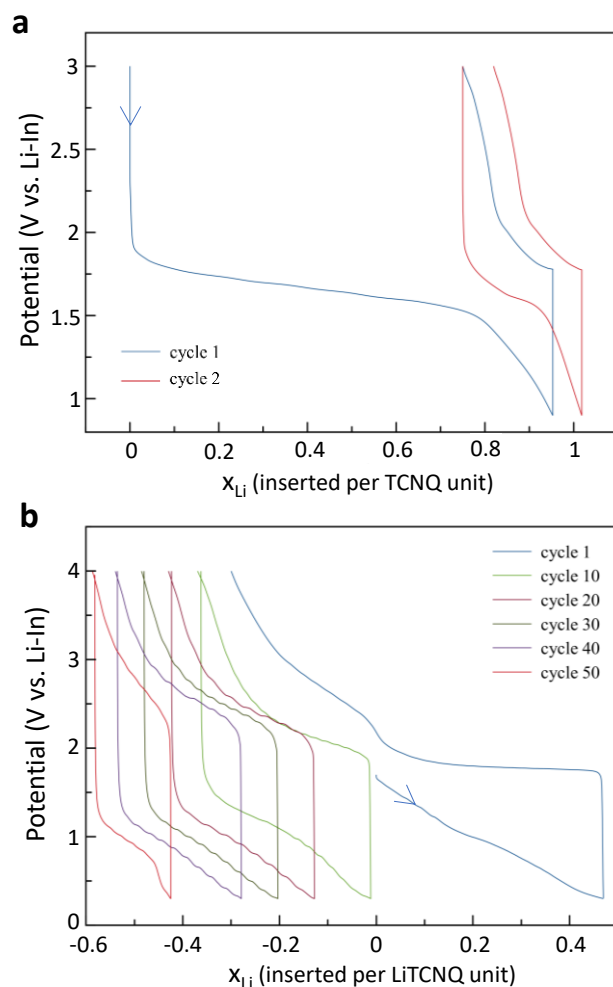
XPS analysis was performed with a ThermoFischer Escalab 250 spectrometer, using focused monochromatized Al-K $\alpha$  radiation. For high-resolution spectra the pass energy was 20 eV. Careful precautions were taken to prevent any contact of the samples with air and moisture. To this aim they were handled in dry argon atmosphere and the XPS introduction chamber was directly connected to the argon glovebox. XPS analysis was performed on the buried active material/solid electrolyte interfaces inside the composite electrode. For this purpose, the electrode was mechanically scraped with a scalpel blade in the argon glovebox in order to remove a  $\sim 10$   $\mu\text{m}$  layer of composite electrode, and the etching depth was controlled with a Mitutoyo IP65 Digital Micrometer (error  $\pm 1$   $\mu\text{m}$ ). This method allows to separate the active material and the solid electrolyte particles at their interface, without using a chemically destructive method such argon ion sputtering.

The binding energy scale calibration could not be done from the C 1s peak of hydrocarbon contamination due to the presence of VGCF fibers in the composite electrodes. Therefore the spectra were calibrated using the S 2p $_{3/2}$  peak position of argyrodite Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl at 161.7 eV,<sup>12</sup> which is observable in all composite electrodes.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Electrochemical cycling

Galvanostatic cycling was carried out in Swagelok cell, first using TCNQ as the positive electrode active material. TCNQ//Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl//Li-In half-cells were cycled between 0.9 and 3.0 V. The two first discharge/charge cycles are shown in Figure 1a. A very low reversibility has been observed at the first cycle, with 0.95 Li inserted during the first discharge (corresponding to 125 mAh.g<sup>-1</sup>) and only 0.20 Li extracted during the first charge (corresponding to 32 mAh.g<sup>-1</sup>) associated to a great polarization. During the second cycle, 0.27 Li are inserted during discharge and 0.20 Li extracted during charge.



**Figure 1:** Galvanostatic cycling experiments at C/20 rate of: **(a)** TCNQ//Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl//Li-In half-cells; **(b)** LiTCNQ//Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl//Li-In half-cells.

Since a great amount of Li is lost during the first lithiation of the material, galvanostatic experiments were performed with chemically pre-lithiated LiTCNQ as active material instead of TCNQ and the voltage window was extended to perform further lithiation (LiTCNQ  $\rightarrow$  Li<sub>1+x</sub>TNCQ). LiTCNQ//Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl//Li-In half-cells were subjected to 50 cycles between 0.3 and 4 V. The results are shown in Figure 1b. After an initial lithiation of 0.47 Li per LiTCNQ unit, 0.77 Li is extracted during the first charge, corresponding to a reversible capacity of 60 mAh.g<sup>-1</sup>. This is supposed to be the second lithiation process LiTCNQ  $\rightarrow$  Li<sub>1+x</sub>TNCQ. However, the observed discharge potential (1 V vs. Li-In) is very low compared to the expected potential for the second lithiation (which is expected at  $\sim$  2.5 V vs. Li, i.e. 1.9 V vs. Li-In). The polarization is therefore very high. The charge is composed of a first plateau at 1.8 V vs. Li-In (which is equivalent to 2.4 V vs. Li) displaying exactly the same length as the discharge (0.47 Li). Therefore, this is supposed to be the extraction of the lithium that was inserted during the initial discharge (Li<sub>1+x</sub>TNCQ  $\rightarrow$  LiTCNQ). It is followed by a second electrochemical process at higher

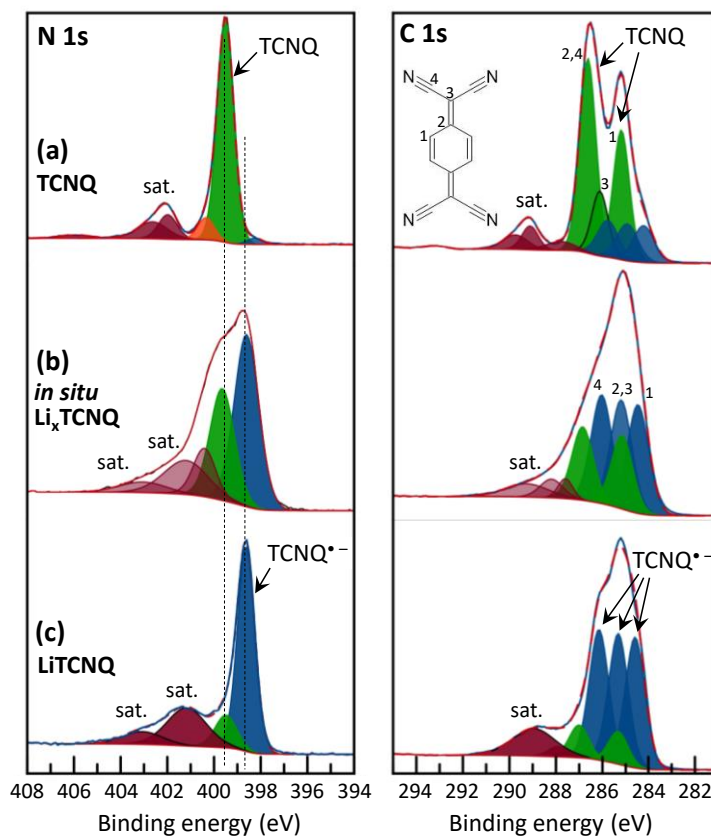
potential (~2.4-3.0 V vs. Li-In, which is ~3.0-3.6 V vs. Li) corresponding to further extraction of 0.3 Li. Therefore, Li could not be fully extracted from LiTCNQ to obtain TCNQ by electrochemical reaction. The reversible capacity is actually very low compared to the theoretical one ( $263 \text{ mAh.g}^{-1}$ )<sup>2</sup> and compared to the reversible capacity obtained with a liquid electrolyte,<sup>2,20</sup> but shows it is possible to obtain some reversible capacity by cycling on the second lithiation step of TCNQ. A great polarization (1.7V) can be noticed, which may be interpreted by a poor interfacial conductivity due to insufficient contact between LiTCNQ and Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl particles, or to the formation of a resistive interphase. During further cycling, reversible capacities of 0.35, 0.3, 0.27, 0.25 and 0.16 Li are observed after 10, 20, 30, 40 and 50 cycles, respectively. This is a rapid capacity fading, however this capacity loss is much slower compared to cells using liquid electrolytes (150 mAh/g after 100 cycles).<sup>2</sup> In the discharge/charge curves, it is possible to observe that the charge capacity is slightly greater than the discharge capacity at each cycle, which is probably the result of side reactions involving the solid electrolyte, *i.e.* oxidation reactions of Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl at the highest potentials at the end of the charge. To better understand the experimental observations on electrochemical curves, XPS analyses were performed to follow the evolution of active material and solid electrolyte at the LiTCNQ/Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl interface.

### 3.2. XPS analysis of (Li)TCNQ / Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl interface

#### 3.2.1. TCNQ and LiTCNQ references

For a more accurate investigation, TCNQ and chemically lithiated LiTCNQ were compared to *in situ* lithiated Li<sub>x</sub>TCNQ (*in situ* lithiation was carried out in the XPS analysis chamber, see experimental details). N 1s and C 1s XPS spectra of pristine and lithiated TCNQ are presented in Figure 2. The N 1s spectrum of pristine TCNQ (Fig. 2a) is composed of a main (green) peak at a binding energy of 399.5 eV corresponding to C≡N groups. Weak peaks located in the foot of this main peak (orange one at ~400 eV and blue one at ~398 eV) may be due to slight asymmetry of the XPS signal or to the presence of impurities. Besides, the higher binding energy peaks at 402 and 403 eV (dark red) are assigned to shake-up satellites classically observed for π-conjugated systems. In the N 1s spectrum of LiTCNQ (Fig. 2c), the main (blue) peak is observed at 398.6 eV, which is about 1 eV lower than TCNQ, in good agreement with the insertion of lithium (electropositive element). Moreover, we can observe that the shape of the shake-up satellites is modified, because π-conjugation is affected by the formation of the radical anion TCNQ<sup>•-</sup>. A weak shoulder at 399.5 eV may be attributed to a remaining small amount of non-reacted TCNQ. This is confirmed by the analysis of the *in situ* lithiated Li<sub>x</sub>TCNQ (Fig. 2b), which

displays two peaks at 399.5 (green) and 398.6 eV (blue) corresponding to TCNQ and LiTCNQ, respectively, revealing that only partial lithiation of the compound is achieved under our *in situ* experimental conditions.



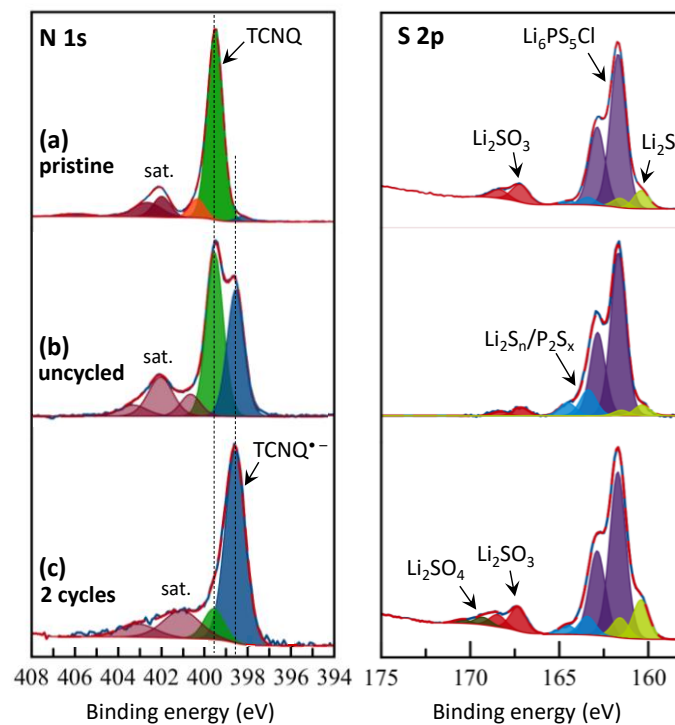
**Figure 2:** N 1s and C 1s XPS spectra of: **(a)** pristine TCNQ, **(b)** *in situ* lithiated  $\text{Li}_x\text{TCNQ}$ , **(c)** chemically lithiated LiTCNQ.

The C 1s spectrum of TCNQ is more complex since it corresponds to four different kinds of carbon local environments. We interpreted it in the same manner as previously proposed by Precht *et al.*<sup>7</sup> supported by theoretical calculations of Miller *et al.*<sup>10</sup> who reported the Mulliken charges carried by C atoms. The C 1s spectrum consists in two main (green) peaks: the first one at 285.2 eV corresponding to carbon C1 and the second one at 286.7 eV corresponding to carbons C2 and C4 with a shoulder at 286.1 eV attributed to C3. Shake-up satellites are also observed at 289-290 eV. This overall shape is modified in the C 1s spectrum of the lithiated form LiTCNQ (Fig. 2c) with three (blue) peaks of equal intensity at 284.5 eV (C1), 285.2 eV (C2 and C3) and 286.1 eV (C4). The C 1s spectrum of *in situ* lithiated  $\text{Li}_x\text{TCNQ}$  consists in a mixture of these two sets of peaks, in good agreement with N 1s spectrum that showed a partial lithiation process of TCNQ. Note that in the C 1s spectrum of

pristine TCNQ, the three peaks corresponding to the radical anion  $\text{TCNQ}^{\bullet-}$  are already present with a weak intensity, which might be interpreted by the presence of the protonated form  $\text{H}^+, \text{TCNQ}^{\bullet-}$  as an impurity.<sup>11</sup>

### 3.2.2 ASSB using TCNQ as active material

The interfacial reactivity of TCNQ towards  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  can be followed by XPS. To this aim, the composite electrodes were mechanically scraped in the glovebox under argon atmosphere, in order to uncover the buried interfaces between the two materials within the composite electrode. N 1s and S 2p spectra of the as-prepared (uncycled) TCNQ: $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ :VGCF composite electrode, and after two cycles, are shown in Figure 3b. The C 1s spectrum is not shown here due to its complexity and to the presence of VGCF (the conductive carbon additive), thus providing no useful information concerning the TCNQ active material.



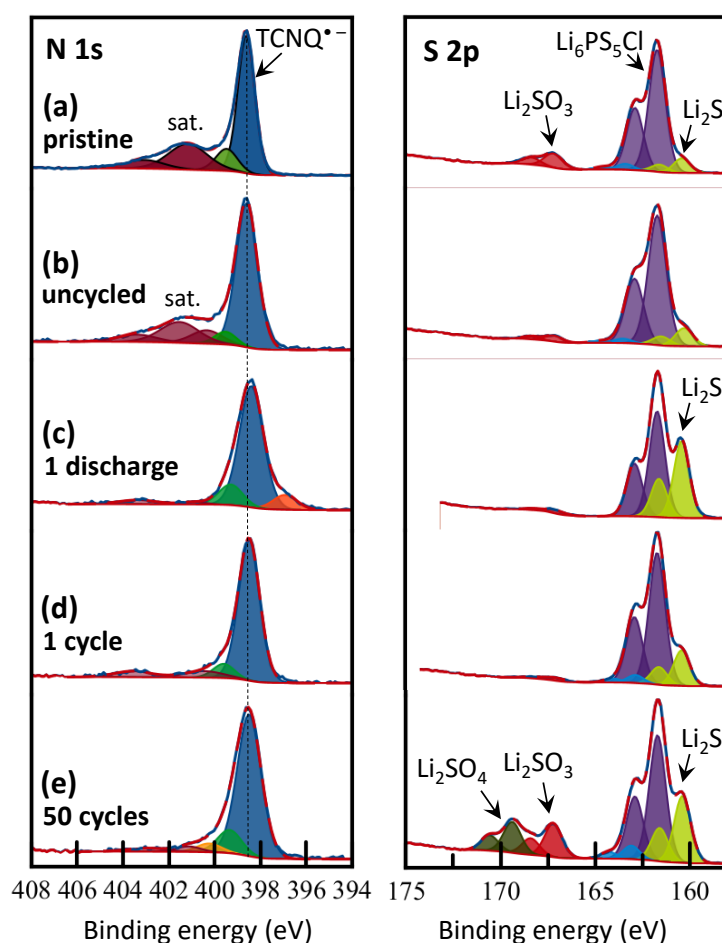
**Figure 3:** N 1s and S 2p XPS spectra of: **(a)** pristine TCNQ and  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  materials (not mixed), **(b)** uncycled TCNQ: $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ :VGCF composite electrode, **(c)** the same composite electrode after 2 cycles of a TCNQ// $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ //Li-In half-cell (stopped in charge).

The N 1s spectrum of the uncycled TCNQ: $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ :VGCF composite electrode reveals that TCNQ is partially reduced after simple contact with  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , without cycling, as shown by the N 1s peak at

~398.5 eV (Fig. 3b). This is further confirmed by the color change of TCNQ from green to blue which is observable during the composite electrode preparation in the glove box. This is accompanied by a change in the S 2p spectrum of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Indeed, the pristine argyrodite (fig. 3a) displays a main S 2p doublet (S  $2p_{3/2}$ - $2p_{1/2}$ ) at 161.7 eV assigned to  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ , accompanied by an  $\text{Li}_2\text{S}$  impurity (160.5 eV) due to the synthesis process and a sulfite impurity ( $\text{Li}_2\text{SO}_3$  at 167.5 eV) due to the presence of some oxygen traces. This overall shape is modified after interfacial contact with TCNQ in the composite electrode by the appearance of an additional S 2p doublet at 163.4 eV. This component was already observed in previous studies when  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  was used as solid electrolyte in all-solid-state batteries with common inorganic positive electrode materials like  $\text{LiCoO}_2$  or other lamellar oxides, and could be attributed to the formation of  $\text{Li}_2\text{S}_n/\text{P}_2\text{S}_x$  species<sup>12,13</sup>, *i.e.* compounds resulting from oxidative degradation of argyrodite. Therefore, these changes reveal the redox reactivity between the two materials at the solid/solid interface without any cycling. This process has of course a detrimental effect on the first discharge capacity, since the active material is already partially lithiated before starting the electrochemical reaction. After 2 cycles (Fig. 3c), the N 1s peak of TCNQ is characteristic of lithiated LiTCNQ, although the cycle is stopped in charged state. One would expect a delithiated state at the end of charge, and thus the disappearance (or at least the decrease) of the low binding energy N 1s (blue) component at 398.6 eV. This means that the inserted lithium cannot be extracted from LiTCNQ during charge, which is in agreement with the electrochemical galvanostatic cycling curves showing very poor reversibility. In the S 2p spectrum of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  after 2 cycles, we observe an increase of the S 2p doublet assigned to  $\text{Li}_2\text{S}$  (160.5 eV) compared to the uncycled composite electrode, which can be interpreted by a slight reduction process of the solid electrolyte. Besides, an increase of the oxygenated species ( $\text{Li}_2\text{SO}_3$  at 167.5 eV and  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  at 169 eV) can be seen, which is more probably due to increasing contact time with traces of oxygen in the cell.

### 3.2.3 ASSB using LiTCNQ as active material

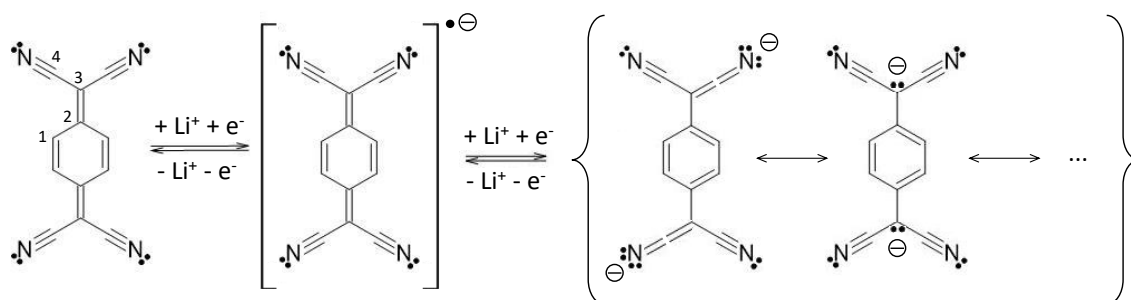
The interfacial reactivity of LiTCNQ towards  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  was investigated with the same approach. The corresponding N 1s and S 2p spectra are displayed in Figure 4. Contrary to TCNQ, no reactivity could be evidenced between LiTCNQ and  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  by simple contact in the composite electrode without cycling (Fig. 4b). Indeed, the N 1s spectrum of LiTCNQ was not modified. In parallel, no evidence of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  oxidation could be detected in the S 2p spectrum: the same components as in the pristine argyrodite material are present, with the same intensity ratios (except for a weaker amount of sulfites).



**Figure 4:** N 1s and S 2p XPS spectra of: **(a)** chemically lithiated LiTCNQ and Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl (not mixed), **(b)** uncycled LiTCNQ:Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl:VGCF composite electrode, **(c)** the same composite electrode after the 1<sup>st</sup> discharge of a LiTCNQ//Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl//Li-In half-cell, **(d)** after 1 cycle, **(e)** after 50 cycles (stopped in charge).

The electrochemical study of LiTCNQ//Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl//Li-In cells has shown above that 0.47 Li can be inserted per LiTCNQ formula during the first discharge, which is supposed to correspond to the second lithiation process (LiTCNQ → Li<sub>1+x</sub>TCNQ). Therefore, the characteristic signals of the active material and of the solid electrolyte were investigated after the first discharge. For Li<sub>1+x</sub>TCNQ, although no clear shift of the main N 1s peak was observed, a very clear disappearance of the N 1s shake-up satellites at 402-403 eV can be noticed (Fig. 4c). Since the presence of shake-up satellites is strongly linked to the electron delocalization in  $\pi$ -conjugated systems, this observation evidences a significant change in the electron delocalization in the molecule. This is in good agreement with the insertion of a second Li involving the second lithiation process, and confirms that it is possible to reach Li<sub>1+x</sub>TCNQ during the first discharge. Indeed, Miller *et al.*<sup>10</sup> have shown that 80% of the negative charge of the electron

exchanged during the second lithiation accumulates on N and C3 atoms (C3 is the carbon atom bound to the two C≡N groups), while the negative charge of the electron exchanged during the first lithiation is more uniformly distributed (only 42% transferred to N and C3). This means that the negative charge is more uniformly distributed over the whole molecule during the first lithiation process than during the second one, which can be simplified by the scheme shown in Figure 5.



**Figure 5:** First and second lithiation processes of TCNQ and resulting electron delocalization.

Additionally, a new weak N 1s component at very low binding energy (397 eV, orange in Fig. 4c) can be evidenced at the end of discharge. Such a low binding energy is attributed to nitrides. Therefore, this reveals a slight reductive decomposition process of the organic material during discharge, that occurs probably at the lowest potentials. In parallel, the S 2p spectrum of Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl displays a significant increase of the Li<sub>2</sub>S component, showing a more pronounced reduction process of the solid electrolyte at the interface between the two materials.

After the following charge (1<sup>st</sup> cycle, Fig. 4d), the characteristic N 1s shake-up satellites of LiTCNQ at 402-403 eV cannot be recovered, although the signal of the nitride disappeared. This observation reveals that lithium is not extracted from the active material during charge. This observation is complemented by the decrease of the Li<sub>2</sub>S component in the S 2p spectrum of Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl at the end of charge, showing some reversibility in the redox process of argyrodite (*i.e.* oxidation during charge, following the reduction observed during discharge). Therefore, this study reveals a redox mechanism involving only the solid electrolyte: although the active material LiTCNQ was normally reduced upon discharge, it is not reoxidized upon charge, and most of the electron charge transfer involves the solid electrolyte Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl itself, while it should normally remain electrochemically inactive. Note that this electrochemical activity of Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl was already highlighted by previous reports.<sup>13,21</sup> We propose the following explanation: once the lithium is extracted from LiTCNQ during charge, due to the interfacial reactivity between TCNQ and Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, this parasitic reaction occurs and the electrochemical reaction



consists in oxidation of argyrodite instead of Li extraction from LiTCNQ. This is therefore a proof of incompatibility between the two materials.

Finally, after 50 cycles (Fig. 4e), the N 1s spectrum of LiTCNQ does not change significantly compared to the first cycle. Concerning the S 2p spectrum of Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl, the relative intensity of the Li<sub>2</sub>S component increases with respect to the first cycle, which displays an accumulation process of Li<sub>2</sub>S upon cycling. In parallel, the amount of oxygenated species (Li<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> and Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) increases, which can be interpreted by the increasing time of contact with oxygen traces, which can be promoted by the loss of contact between particles.

#### 4. Conclusion

Since LiTCNQ has proven to be able to exchange Li<sup>+</sup> ions when using a standard liquid electrolyte, and since argyrodite is known as a good solid electrolyte, the poor electrochemical results we observed in our case are due to incompatibility between the two materials. This is mainly explained by the interfacial reactivity between argyrodite and TCNQ. Additionally, the great polarization could arise from the bad mechanical contact between active organic material and solid electrolyte particles, that hinders the exchange of Li<sup>+</sup> ions at the Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl/LiTCNQ interface. As a result, most of the electrochemical reaction concerns the solid electrolyte and not the organic material. A significant progress should thus be made in the choice of the solid electrolyte to improve its interfacial compatibility with the organic electroactive material to reach better electrochemical performances and make operational organic ASSB.

#### References

- (1) Lu, Y.; Zhang, Q.; Li, L.; Niu, Z.; Chen, J. Design Strategies toward Enhancing the Performance of Organic Electrode Materials in Metal-Ion Batteries. *Chem* **2018**, *4* (12), 2786–2813. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.09.005>.
- (2) Hanyu, Y.; Honma, I. Rechargeable Quasi-Solid State Lithium Battery with Organic Crystalline Cathode. *Sci. Rep.* **2012**, *2* (1), 453. <https://doi.org/10.1038/srep00453>.
- (3) Precht, R.; Stolz, S.; Mankel, E.; Mayer, T.; Jaegermann, W.; Hausbrand, R. Investigation of Sodium Insertion into Tetracyanoquinodimethane (TCNQ): Results for a TCNQ Thin Film Obtained by a Surface Science Approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (4), 3056–3064. <https://doi.org/10.1039/C5CP06659J>.
- (4) Takahashi, Y.; Hayakawa, K.; Naito, T.; Inabe, T. What Happens at the Interface between TTF and TCNQ Crystals (TTF = Tetrathiafulvalene and TCNQ = 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethane)? *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (1), 700–703. <https://doi.org/10.1021/jp2074368>.
- (5) Kirtley, J. R.; Mannhart, J. When TTF Met TCNQ. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 2.

- (6) Mukherjee, B.; Mukherjee, M. High Performance Organic Thin Film Transistors with Solution Processed TTF-TCNQ Charge Transfer Salt as Electrodes. *Langmuir* **2011**, *27* (17), 11246–11250. <https://doi.org/10.1021/la201780c>.
- (7) Precht, R.; Hausbrand, R.; Jaegermann, W. Electronic Structure and Electrode Properties of Tetracyanoquinodimethane (TCNQ): A Surface Science Investigation of Lithium Intercalation into TCNQ. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17* (9), 6588–6596. <https://doi.org/10.1039/C4CP05206D>.
- (8) Melby, L. R.; Harder, R. J.; Hertler, W. R.; Mahler, W.; Benson, R. E.; Mochel, W. E. Substituted Quinodimethans. II. Anion-Radical Derivatives and Complexes of 7,7,8,8-Tetracyanoquinodimethan. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84* (17), 3374–3387. <https://doi.org/10.1021/ja00876a029>.
- (9) Fang, C.; Huang, Y.; Yuan, L.; Liu, Y.; Chen, W.; Huang, Y.; Chen, K.; Han, J.; Liu, Q.; Huang, Y. A Metal-Organic Compound as Cathode Material with Superhigh Capacity Achieved by Reversible Cationic and Anionic Redox Chemistry for High-Energy Sodium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (24), 6793–6797. <https://doi.org/10.1002/anie.201701213>.
- (10) Miller, J. S.; Reis, A. H.; Wardla, M. D. Characterization of the Charge-Transfer Reaction between Decamethylferrocene and 7,7,8,8-Tetracyano-p-Quinodimethane (1:L). The <sup>57</sup>Fe Mossbauer Spectra and Structures of the Paramagnetic Dimeric and the Metamagnetic One-Dimensional Salts and the Molecular and Electronic Structures of [TCNQ]<sup>n</sup> ( n = 0, -1, -2). *17*.
- (11) K El Kacemi; Lamache, M. étude de la réduction du tetracyanoquinodimethane en milieux aqueux au moyen de la technique de l'électrode à pâte de carbone. *Electrochimica Acta* **1986**, *31* (7), 845–849.
- (12) Auvergniot, J.; Cassel, A.; Ledeuil, J.-B.; Viallet, V.; Sez nec, V.; Dedryvère, R. Interface Stability of Argyrodite Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl toward LiCoO<sub>2</sub>, LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>, and LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> in Bulk All-Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (9), 3883–3890. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04990>.
- (13) Auvergniot, J.; Cassel, A.; Foix, D.; Viallet, V.; Sez nec, V.; Dedryvère, R. Redox Activity of Argyrodite Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl Electrolyte in All-Solid-State Li-Ion Battery: An XPS Study. *Solid State Ion.* **2017**, *300*, 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2016.11.029>.
- (14) Deiseroth, H.-J.; Kong, S.-T.; Eckert, H.; Vannahme, J.; Reiner, C.; Zaiß, T.; Schlosser, M. Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X: A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High Li<sup>+</sup> Mobility. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (4), 755–758. <https://doi.org/10.1002/anie.200703900>.
- (15) Richards, W. D.; Miara, L. J.; Wang, Y.; Kim, J. C.; Ceder, G. Interface Stability in Solid-State Batteries. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (1), 266–273. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04082>.
- (16) Jing, W.; Zou, K.; Dai, X.; Sun, J.; Tan, Q.; Chen, Y.; Liu, Y. Li-Indium Alloy Anode for High-Performance Li-Metal Batteries. *J. Alloys Compd.* **2022**, *924*, 166517. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166517>.
- (17) Heintz, R. A.; Zhao, H.; Ouyang, X.; Grandinetti, G.; Cowen, J.; Dunbar, K. R. New Insight into the Nature of Cu(TCNQ): Solution Routes to Two Distinct Polymorphs and Their Relationship to Crystalline Films That Display Bistable Switching Behavior. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (1), 144–156. <https://doi.org/10.1021/ic9812095>.
- (18) Wenzel, S.; Leichtweiss, T.; Krüger, D.; Sann, J.; Janek, J. Interphase Formation on Lithium Solid Electrolytes—An in Situ Approach to Study Interfacial Reactions by Photoelectron Spectroscopy. *Solid State Ion.* **2015**, *278*, 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2015.06.001>.
- (19) Boulineau, S.; Courty, M.; Tarascon, J.-M.; Viallet, V. Mechanochemical Synthesis of Li-Argyrodite Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>X (X=Cl, Br, I) as Sulfur-Based Solid Electrolytes for All Solid State Batteries Application. *Solid State Ion.* **2012**, *221*, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.06.008>.
- (20) Kanzaki, Y.; Mitani, S.; Shiomi, D.; Morita, Y.; Takui, T.; Sato, K. Microscopic Behavior of Active Materials Inside a TCNQ-Based Lithium-Ion Rechargeable Battery by in Situ 2D ESR

Measurements. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (50), 43631–43640.  
<https://doi.org/10.1021/acsami.8b14967>.

- (21) Tan, D. H. S.; Wu, E. A.; Nguyen, H.; Chen, Z.; Marple, M. A. T.; Doux, J.-M.; Wang, X.; Yang, H.; Banerjee, A.; Meng, Y. S. Elucidating Reversible Electrochemical Redox of  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  Solid Electrolyte. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (10), 2418–2427.  
<https://doi.org/10.1021/acsenergylett.9b01693>.

## 4.3 Étude d'un complexe à transfert de charges : TTF-TCNQ

### 4.3.1 Matériau actif

Les complexes à transfert de charges sont des assemblages supramoléculaires entre une molécule acceptrice et une molécule donneuse d'électrons leur donnant une très haute conductivité électronique. En effet, lorsque la molécule donneuse perd un électron, et que la molécule acceptrice en gagne un, les orbitales HOMO de la donneuse et LUMO de l'acceptrice [157, 158] se retrouvent quasiment au même niveau d'énergie ce qui permet le passage des électrons d'une molécule à une autre (voir figure 4.2). Ainsi, les électrons peuvent se déplacer dans le matériau comme dans le cas des métaux ce qui donne une très bonne conductivité électronique à ces complexes. En effet, Mukherjee et *al*[159] rapportent des conductivités allant de 5 à 10 S/cm pour le complexe TTF-TCNQ en fonction des différentes méthodes de synthèses (voir figure 4.3). Ces complexes sont donc très étudiés dans les domaines de l'électronique organique (transistors organiques, OPV, OLED...).

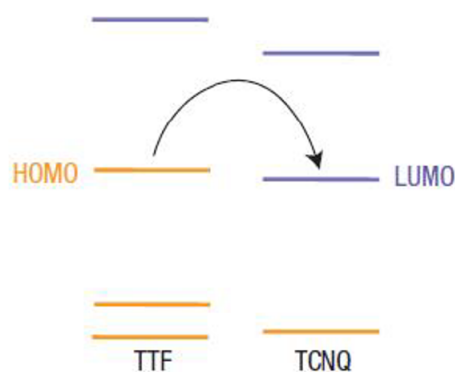


FIGURE 4.2 – Diagramme d'énergie des orbitales HOMO et LUMO du TTF et de la TCNQ

Dans notre cas, le complexe TTF-TCNQ est particulièrement intéressant car il est basé sur la TCNQ qui est un matériau actif à haut potentiel très étudié dans le monde des batteries mais aussi car la bonne conductivité électronique du matériau pourrait permettre d'utiliser moins voire plus du tout de carbone conducteur dans les électrodes.

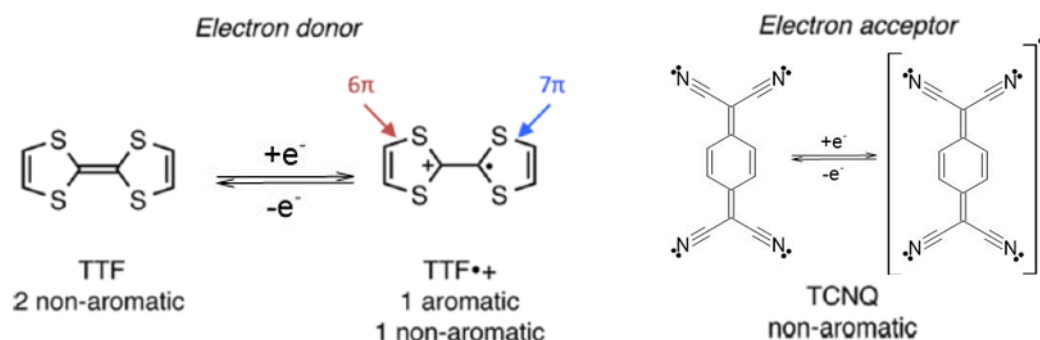


FIGURE 4.3 – réaction d’oxydoréduction du TTF et de la TCNQ lors de la synthèse du complexe TTF-TCNQ

Pour notre étude, le complexe TTF-TCNQ a été tout d’abord synthétisé puis acheté chez Sigma-Aldrich. Nous avons fait la synthèse avec l’aide de B. Irié-Bi au LG2A à partir du TTF et de la TCNQ (provenant tous les deux de chez Sigma Aldrich). Le protocole de synthèse utilisé a été décrit par Van de Wouw et *al*[160]. Il s’agit d’un simple mélange équimolaire d’une solution de TCNQ dans l’acétonitrile avec une solution de TTF dans l’acétonitrile. Pour s’assurer que le complexe se forme le mieux possible (par précipitation) et avoir le moins d’impuretés possible, le mélange est fait au goutte à goutte de la solution de TCNQ dans le TTF durant toute la nuit.

D’une manière générale, il offre le même intérêt au niveau électrochimique que la TCNQ avec la possibilité d’échanger deux électrons à un potentiel de 3 V vs Li<sup>+</sup>/Li mais il a une masse molaire plus importante de 408.54 g/mol ce qui lui donne une capacité spécifique théorique plus faible de 131.22 mAh/g.

En XPS, l’assemblage TTF-TCNQ donne une signature plutôt complexe dont les spectres caractéristiques sont présentés en figure 4.4. En effet, sur le spectre de l’azote N 1s, on note la présence de deux composantes à 398.3 et 399.9 eV accompagnées de deux pics satellites à 401.8 et 402.9 eV. Sur le spectre du soufre S 2p, on observe la présence de deux doublets à 164.0 et 165.0 eV accompagnés d’un pic shake-up à 167.3 eV. Pour l’azote, la composante à 398.3 est attribuée à TCNQ<sup>-</sup> (forme mono réduite de la TCNQ) et la composante à 399.9 eV est attribué à la TCNQ. Les doublets du soufre sont attribués respectivement au TTF (164 eV) et au TTF<sup>+</sup> (165 eV). Il y a donc deux composés différents dans notre complexe produit, un mélange de TTF et de TCNQ qui n’ont pas réagi et une forme ionique TTF<sup>+</sup>-TCNQ<sup>-</sup> correspondant au complexe.

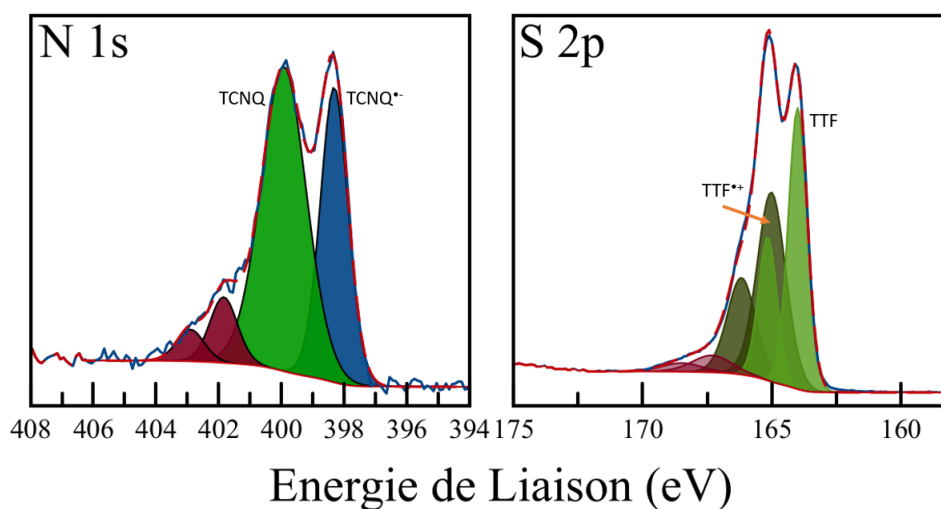


FIGURE 4.4 – Spectres XPS N 1s et S 2p du complexe TTF-TCNQ pur

En plus de l’XPS, de l’imagerie AFM en mode tapping (modulation d’amplitude) a été faite sur le complexe pur à l’air et avec une pointe classique en silicium (recouverte de SiO<sub>2</sub>). Les images ont une résolution de 512\*512 pixels avec une fréquence de 0.5 Hz (soit une ligne en deux secondes). On observe sur les images en contraste de phases (décalage de phase entre la vibration appliquée au levier et celle mesurée par le laser), présentées en figures 4.5, la présence de phases distinctes dans l’échantillon. Ceci confirme les interprétations des résultats XPS. Cependant, il est impossible de déterminer la composition chimique de chaque phase sur ces images : TTF<sup>•+</sup>-TCNQ<sup>-</sup> ou TTF seul et TCNQ seul.

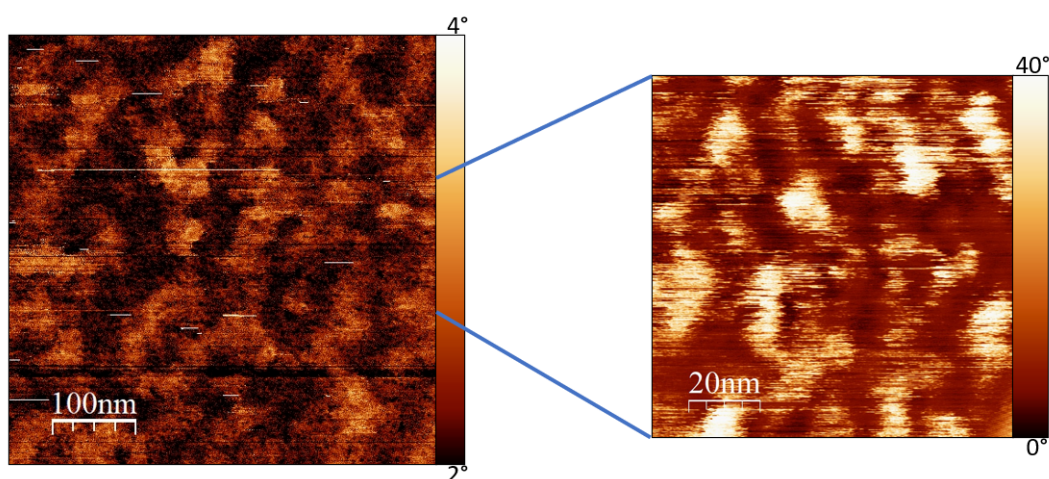


FIGURE 4.5 – Images AFM en mode tapping 500\*500nm et 100\*100nm du complexe TTF-TCNQ

4.3.2 Réactivité avant cyclage

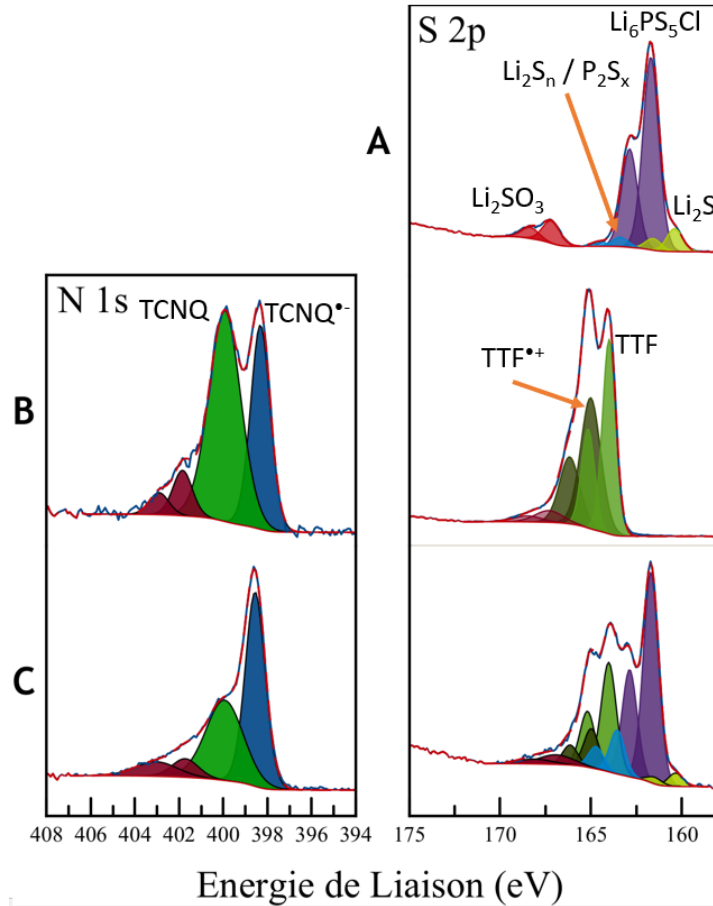


FIGURE 4.6 – Spectres XPS S 2p de l'argyrodite (A), N 1s et S 2p du complexe TTF-TCNQ pur (B) et N 1s et S 2p du mélange des deux (C)

Après mélange avec l'argyrodite, l'analyse XPS montre une réactivité importante de l'électrolyte et du matériau actif (voir figure 4.6). Sur le spectre de l'azote N 1s, on note une très forte diminution de la composante à 399.8 eV correspondant à la TCNQ et une diminution de l'intensité des pics satellites. Sur le spectre du soufre S 2p, on note une diminution du doublet à 160.5 eV correspondant au  $\text{Li}_2\text{S}$  et une nette augmentation du doublet à 163.5 eV correspondant aux  $\text{P}_2\text{S}_x$ . On observe aussi un changement dans le rapport TTF /  $\text{TTF}^{*+}$  avec une forte augmentation de la quantité de la forme réduite TTF par rapport à la forme oxydée  $\text{TTF}^{*+}$ . On a donc une réduction importante de la TCNQ qui n'a pas participé à la formation du complexe lors du contact avec l'argyrodite et une oxydation de l'argyrodite lors de la fabrication du composite. Cette réactivité avec l'argyrodite n'est pas étonnante étant donné que la TCNQ seule se réduit au contact de l'argyrodite, comme

vu précédemment.

### 4.3.3 Résultats électrochimiques et réactivité interfaciale

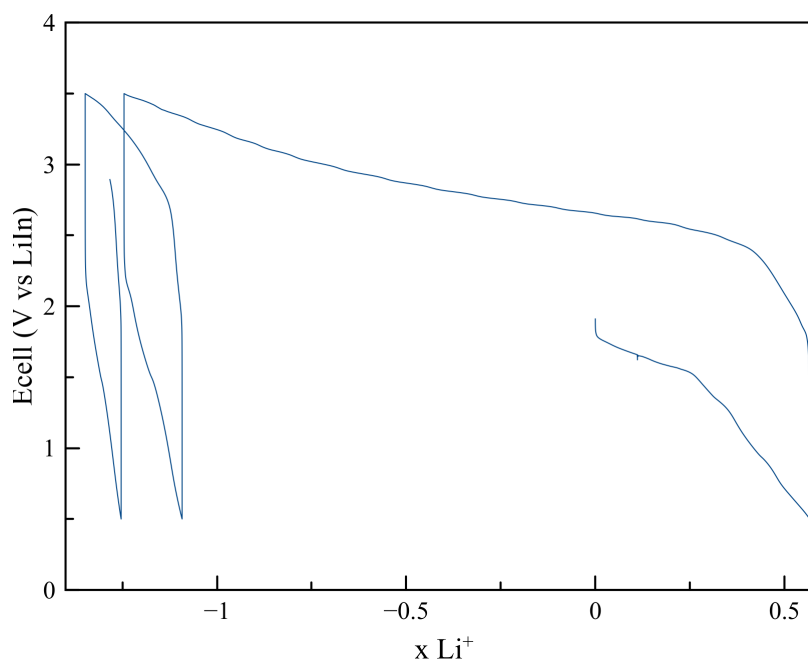


FIGURE 4.7 – Courbe de cyclage du TTF-TCNQ face à une feuille de LiIn dans l'argyrodite à C/20

Le premier cyclage a été réalisé face à LiIn en feuille et avec une électrode positive contenant 20% de matériau actif et 20% de carbone conducteur (le reste étant de l'argyrodite). Sur la courbe de cyclage présentée en figure 4.7, on note une première décharge insérant 0.55 ion lithium avec un plateau ayant une rupture de pente. On observe d'abord l'échange de 0.25 ion  $\text{Li}^+$  entre 1.8 et 1.5 V vs LiIn puis de 0.3 ion  $\text{Li}^+$  entre 1.5 et 0.5 V vs LiIn. La première charge permet l'échange de 1.79 ion lithium avec un plateau entre 2.35 et 3.5 V vs LiIn. On a donc une capacité en charge bien plus grande qu'en décharge avec une irréversibilité de 1.25 ion lithium et une polarisation d'environ 0.5 V. Les cycles suivants montrent une capacité très faible avec un échange moyen de 0.15 ion lithium. Ces résultats sont en accord avec une réduction irréversible du complexe et de l'argyrodite lors de la première décharge puis une oxydation de l'électrolyte lors de la première charge. Les cycles suivants sont en accord avec une dégradation de l'électrolyte sans rétention de capacité. Il est aussi important de préciser que d'autres compositions d'électrodes ont été testé mais n'ont pas donné de bons résultats électrochimiques.



Le deuxième cyclage présenté a été fait face au composite de LiIn (qui permet d'avoir un bien meilleur contact entre le lithium et l'argyrodite et un bien meilleur échange d'ion  $\text{Li}^+$  dans l'électrode négative) et est présenté en figure 4.8. La décharge montre un échange de 1.75 ion lithium avec un plateau entre 1.4 et 0.2 V vs LiIn et la première charge montre un échange de 1.75 ion lithium elle aussi avec un plateau situé entre 1.9 et 3.7 V vs LiIn ce qui donne une forte polarisation d'environ 2 V. On n'observe pas d'irréversibilité en charge. Un cyclage plus long avec un système similaire (dont la courbe de cyclage est présentée en annexe A.2) a été fait mais ne montre pas de rétention de capacité après le premier cycle. Comme pour LiTCNQ, le composite LiIn nous permet de ne pas être limité par la résistance de contact dans l'électrode négative ce qui nous permet d'étudier uniquement ce qui se passe dans l'électrode positive.

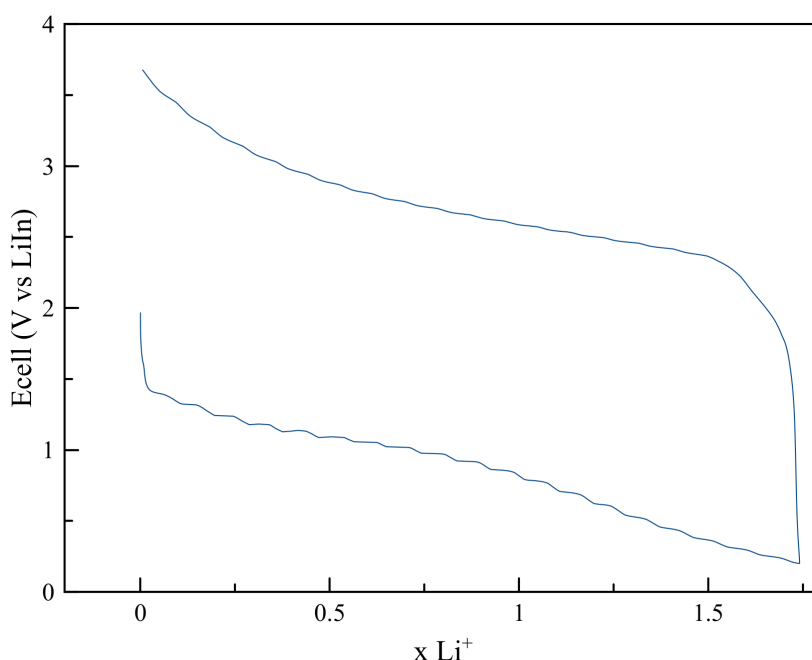


FIGURE 4.8 – Courbe de cyclage du TTF-TCNQ face à un composite à base de LiIn dans l'argyrodite à C/20

Plusieurs analyses XPS ont été faites après cyclage du TTF-TCNQ. En premier lieu nous avons étudié la réactivité lors de la première décharge et à la fin du premier cycle avant d'étudier la réactivité après plusieurs cycles. Les analyses au premier cycle ont été faites sur un système avec un composite de négative LiIn tandis que l'analyse après trois cycles a été faite sur un système avec une feuille de LiIn. La comparaison des analyses XPS après cyclage est présentée en figure 4.9.

Lors de la première décharge, on observe sur le spectre de l'azote N 1s une diminution du pic à 399.9 eV attribué à la TCNQ et une diminution du pic satellite. Sur le spectre du soufre S 2p, on observe une forte augmentation des doublets à 160.5, 167.25 et 169.34 eV attribués respectivement au  $\text{Li}_2\text{S}$ , au  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  et au  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ . On note aussi une importante diminution des doublets à 163.5, 164.0 et 165.0 eV correspondant respectivement aux  $\text{P}_2\text{S}_x/\text{Li}_2\text{S}_n$ , au TTF et au  $\text{TTF}^+$ . La diminution des signaux du complexe sur le spectre du soufre S 2p sont imputables à une inhomogénéité dans l'électrode. L'augmentation des  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  et des  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , quant à elle, est probablement due à une exposition à l'oxygène. L'augmentation du  $\text{Li}_2\text{S}$  et la diminution des  $\text{P}_2\text{S}_x$  sont en accord avec une importante réduction de l'argyrodite. De plus, la diminution du pic de la TCNQ et du satellite sont en accord avec une légère réduction de la TCNQ non associée au TTF et du complexe.

A la fin du premier cycle on observe, par rapport à la première décharge, une ré-augmentation légère de TCNQ et l'apparition d'un nouveau pic à 402 eV qui est difficilement identifiable sur le spectre de l'azote N 1s. Sur le spectre S 2p on observe une forte diminution des doublets à 167.25 et 169.3 eV correspondants au  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  et au  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  et une augmentation du doublet à 160.5 eV correspondant au  $\text{Li}_2\text{S}$ . On n'observe pas de retour des  $\text{P}_2\text{S}_x$ . Les quantités de  $\text{Li}_2\text{SO}_3$  et de  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  ne sont pas caractéristiques du cyclage et leur diminution signifie juste que ce système a moins été exposé à l'air. On a donc une légère réoxydation du complexe mais pas de l'argyrodite.

Après trois cycles, l'analyse XPS montre peu de modification sur le spectre de l'azote N 1s par rapport à la fin du premier cycle hormis une légère diminution du pic à 399.9 eV correspondant à la TCNQ. Sur le spectre S 2p on observe une disparition presque totale du doublet à 160.5 eV correspondant au  $\text{Li}_2\text{S}$  et une forte augmentation de la forme neutre du TTF par rapport à la forme oxydée  $\text{TTF}^{\bullet+}$ .

Tous les résultats présentés ci-dessus sont en accord avec une réduction simultanée de la TCNQ non associée au TTF, du complexe TTF-TCNQ et de l'argyrodite lors de la décharge. Cette réduction du complexe et de la TCNQ lors de la décharge est irréversible et donne du TTF seul et de la  $\text{Li}_x\text{TCNQ}$  et ne permet pas de réobtenir le complexe TTF-TCNQ lors de la charge. De cette réduction irréversible résulte une importante baisse de la conductivité électronique (causée par la disparition du complexe) qui ne permet plus le cyclage et engendre donc une forte dégradation de l'argyrodite. La réactivité du complexe TTF-TCNQ est la même que celle de la TCNQ ou de  $\text{LiTCNQ}$ .

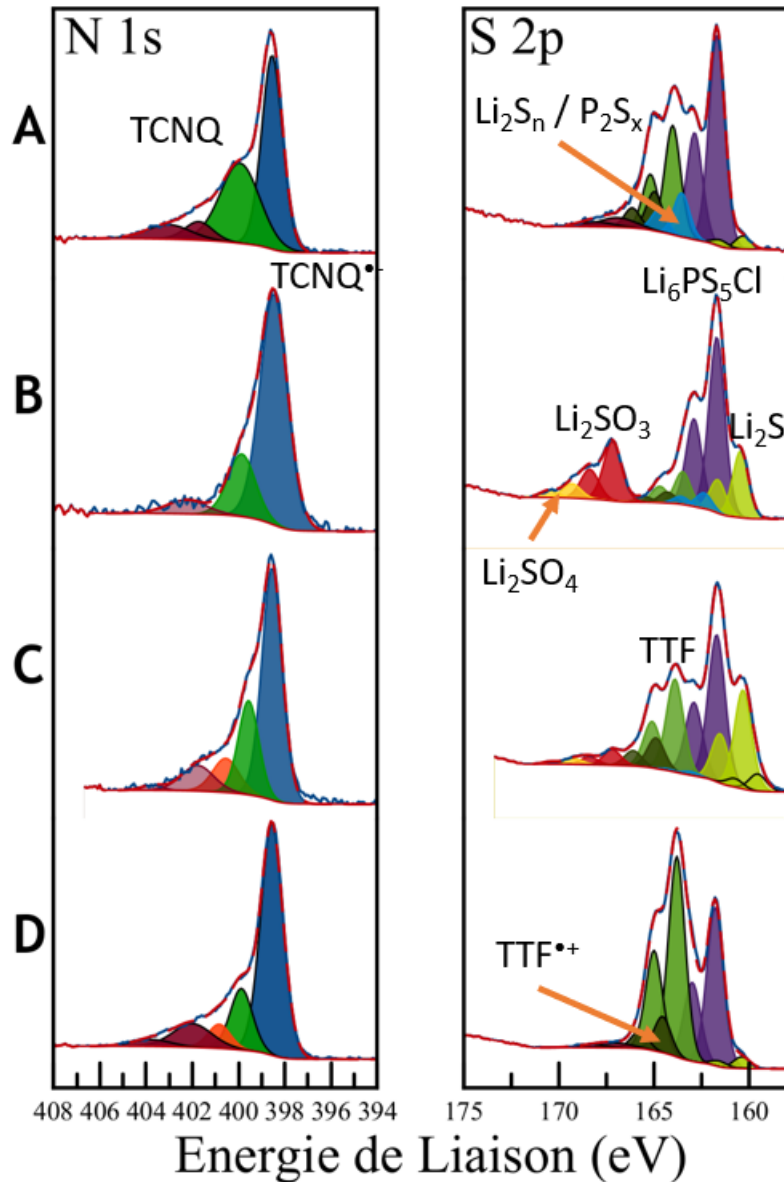


FIGURE 4.9 – Spectres XPS N 1s et S 2p du composite d'électrode avant cyclage (A), de l'électrode après une décharge (B), de l'électrode après un cycle (C) et de l'électrode après trois cycles (D)

#### 4.4 Conclusion

La TCNQ, son dérivé lithié LiTCNQ et le complexe TTF-TCNQ montrent tous une réactivité similaire avec l'argyrodite avant cyclage hormis pour LiTCNQ. On observe systématiquement une réduction importante du matériau actif et une légère oxydation de

l'argyrodite lors de la fabrication des composites d'électrodes. De plus le contact entre l'argyrodite et le matériau actif est mauvais, comme cela a été dit lors de l'étude avec LiTCNQ.

Les résultats en cyclage avec LiTCNQ posent les mêmes problèmes à partir du moment où la TCNQ qui est formée par délithiation de LiTCNQ réagit (pour reformer LiTCNQ) avec l'argyrodite pendant le cyclage. D'une manière générale, les résultats XPS montrent que les cyclages ont lieu à la fois sur l'activité électrochimique de matériau actif et à la fois sur l'activité électrochimique de l'argyrodite lors du premier cycle et que la majeure partie de la capacité observée est due à l'activité électrochimique de l'argyrodite. Puis dès les cycles suivants, ce n'est plus le matériau actif qui travaille mais uniquement l'électrolyte solide selon une réaction redox non souhaitée.

L'argyrodite est un bon électrolyte solide inorganique et donne de bons espoirs pour la technologie tout-solide inorganique avec des matériaux d'électrode positive classiques (oxydes lamellaires de métaux de transition par exemple). Cependant sa faible fenêtre de stabilité et sa forte réactivité en réduction et en oxydation rendent l'argyrodite incompatible avec la plupart des matériaux actifs organiques. De plus, les faibles conductivités électroniques et ioniques des matériaux actifs couplées aux problèmes d'interfaces et de contact (provenant de la méthode de mise en forme) causent une forte polarisation lors du cyclage et amènent les potentiels d'échange des matériaux actifs hors de la fenêtre de stabilité de l'argyrodite. Il est donc important de faire une étude des matériaux actifs ayant un début de cyclage (premier cycle) dans l'argyrodite avec un électrolyte solide organique. L'électrolyte solide organique que nous allons étudier dans le chapitre suivant est basé sur un Covalent Organic Framework. Le développement de cet électrolyte et l'étude détaillée des COF est le travail de thèse de B. Irié-Bi qui est doctorant au sein du LG2A et du LRCS dans le cadre du projet DEOSS.

Dans le chapitre 5, nous allons donc étudier la réactivité au contact en cyclage de LiTCNQ et du PDI avec le COF-5 et un électrolyte COF-5/PEO.



# Vers une batterie "tout solide" "tout organique"

## 5.1 Introduction

Nous avons pu voir que malgré l'utilisation de matériaux actifs à haute conductivité électronique, comme LiTCNQ ou le complexe à transfert de charges TTF-TCNQ, les résultats en cyclage ne sont pas aussi bons qu'espérés, l'explication étant celle d'une incompatibilité de l'argyrodite avec les matériaux organiques, doublée probablement d'un mauvais contact mécanique entre l'argyrodite et les matériaux actifs organiques, se traduisant par un blocage de la diffusion des ions  $\text{Li}^+$  d'une phase vers l'autre. Il faut donc changer complètement la nature de l'électrolyte solide.

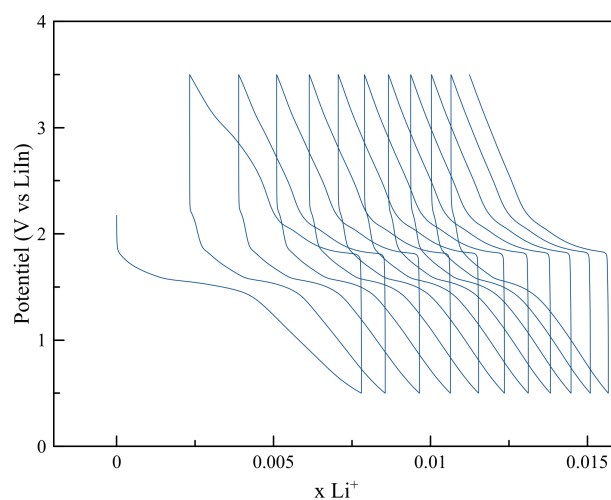


FIGURE 5.1 – Courbe de cyclage d'une batterie 20% TCNQ, 30%VGCF, 50%ArgCl // ArgCl // LiIn

Le manque de conductivité électronique dans l'électrode est écarté par le cyclage d'une cellule TCNQ // ArgCl // LiIn présentant un fort taux d'additif conducteur carboné, dont la courbe est présentée ci-dessous en figure 5.1. L'électrode composite contient en

effet 20% (soit 26.4% volumique) de matière active et 30% (26.5% volumique) de carbone conducteur. Pour de tels teneurs en additif carboné, la conductivité électronique de l'électrode composite ne peut pas être limitante. Pourtant le cyclage n'en est pas meilleur, comme le montre la figure 5.1. C'est donc vers la recherche d'un autre électrolyte solide que nous allons nous tourner dans la suite de ce travail.

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser aux matériaux actifs les plus prometteurs d'après les résultats électrochimiques observés, à savoir le PDI et la LiTCNQ, mais dans un système tout organique, en remplaçant l'argyrodite par un électrolyte solide organique. La synthèse et l'étude des propriétés de conduction ionique des électrolytes solides organiques qui vont être étudiés dans ce chapitre sont le travail de thèse de Boris Irié-Bi au LRCS et au LG2A. Dans ce chapitre 5, nous allons avoir la même approche que pour les chapitres 3 et 4. C'est-à-dire que nous allons étudier les cyclages électrochimique et la réactivité avant et après cyclage (cyclages réalisés à l'IPREM) entre les électrolytes et les matériaux actifs.

Pour étudier cette réactivité interfaciale, des analyses XPS ont été faites à toutes les étapes des études électrochimiques à savoir :

- Sur l'électrolyte pur (COF-5) afin de connaître sa signature XPS et de pouvoir observer les possibles changements engendrés par une quelconque réactivité,
- Sur l'électrolyte pendant et après lithiation in-situ pour étudier sa stabilité vis-à-vis du lithium métal,
- Sur les électrodes composites avant cyclage pour connaître la réactivité interfaciale que l'on pourrait avoir lors de leur fabrication.
- Sur les électrodes positives après cyclage et à différents états de charges pour comprendre les différents phénomènes mis en jeu lors du cyclage (oxydoréduction du matériau actif ou dégradation de l'électrolyte).

Les composites et les batteries ont été faites selon les méthodes présentées dans le chapitre 2. Les cyclages ont été réalisés en piles boutons ou en cellules swagelok adaptées pour les systèmes tout solides.

Dans un premier temps, nous resterons sur un électrolyte solide en poudre qui est pressé à froid pour la fabrication des batteries. Cet électrolyte est un réseau organique covalent ou COF (Covalent Organic Framework) imprégné d'un sel de lithium qui permet d'assurer la conduction des ions  $\text{Li}^+$ . Pour cela, on présentera d'abord une partie sur l'un des COF étudiés, le COF-5, sa synthèse, certaines de ses propriétés utiles pour nos

études (qui ont été étudiées par B. Iré-Bi [161] et sa signature XPS avant imprégnation. Ensuite nous étudierons le COF-5 imprégné de sel, sa stabilité vis-à-vis du lithium métal et des matériaux actifs avant de voir les résultats de cet électrolyte en cyclage électrochimique.

Dans un second temps, nous étudierons un système basé sur la technologie LMP (lithium métal polymère) où le COF-5 imprégné sera utilisé comme additif de conduction ionique dans l'électrode positive. L'électrolyte qui sera utilisé est un film de PEO (poly éthylène oxide) dont la formulation est détaillée dans le paragraphe 2.1.3.

## 5.2 Faisabilité d'une batterie tout solide à base de COF

### 5.2.1 Covalent Organic Framework

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au COF-5 synthétisé par B. Iré-Bi [161] à partir de ses précurseurs commerciaux, l'acide 1,4 benzène diboronique (ABDB, sigma-aldrich) et le hexahydroxytriphenylène (HHTP, sigma-aldrich). La condensation de ces composés dont on peut voir la réaction en figure 5.2, est réalisée dans un mélange 1 : 4 en volume de dioxane et de mésitylène à 90°C pendant 24h sous argon avec un rendement de 69% [116].

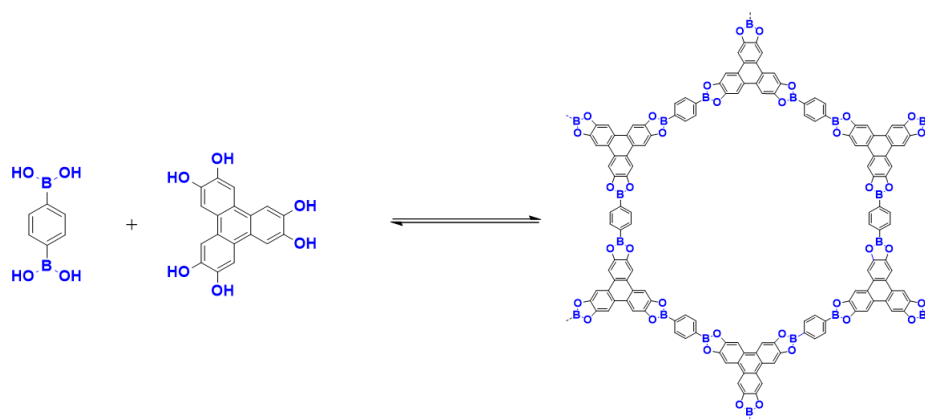


FIGURE 5.2 – Réaction de condensation de l'ABDB avec l'HHTP pour obtenir le COF-5

Le COF-5 ainsi obtenu est un polymère, dont le motif est représenté sur la figure 5.3. Il se présente sous la forme d'une poudre grise à brune, insoluble dans la plupart des solvants organiques mais sensible à l'eau et aux solvants protiques causant son hydrolyse. Il a une structure lamellaire semblable au graphène [117], microporeuse et mésoporeuse avec une surface spécifique d'environ 2000 m<sup>2</sup>/g avec un diamètre de pores d'environ 27 Å. Il a



aussi une très bonne stabilité thermique avec une décomposition structurale mesurée par DSC-ATG à 669°C sans transition de phase avant cette température[161].

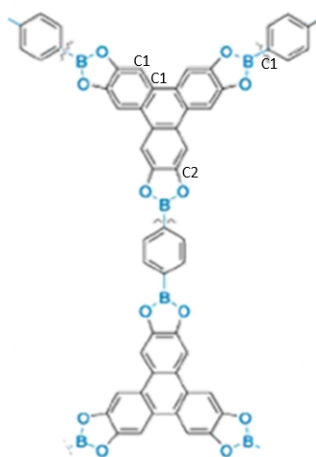


FIGURE 5.3 – Structure et formule développée du COF-5

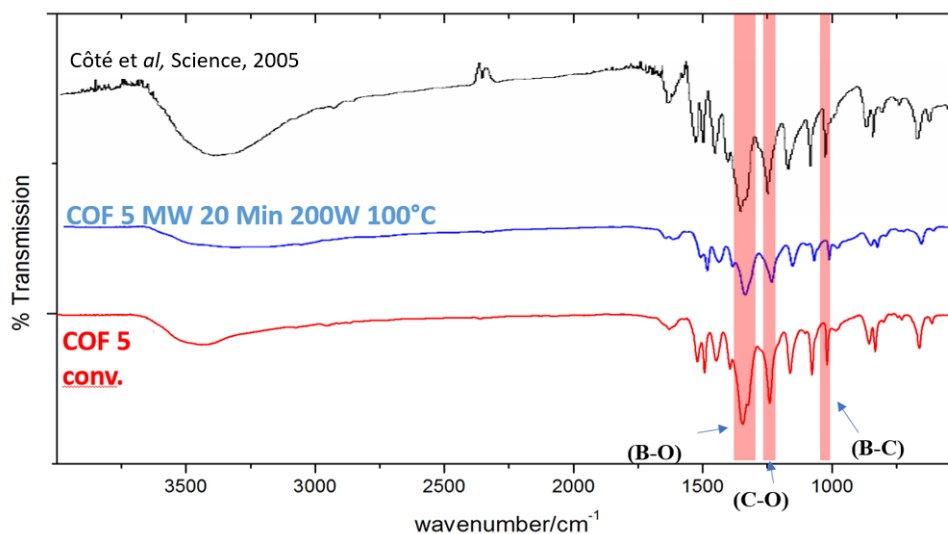


FIGURE 5.4 – Spectres IR du COF-5 obtenu par deux procédés de synthèse (MW : micro-onde et conv : conventionnelle) différents et comparés au spectre obtenu par Côté et *al* [162] tiré du travail de B. Irié-Bi[161]

L'analyse infra-rouge présentée en figure 5.4 et les autres analyses (XRD,DSC)(figure A.6 en annexe A.3)[161] confirment l'obtention du COF-5 et sa bonne cristallinité. Comme il va être utilisé comme base pour faire un électrolyte solide, il est important de le caractériser par XPS seul, avant toute modification ou contact avec un sel de lithium, pour connaître

sa signature et ses pics caractéristiques.

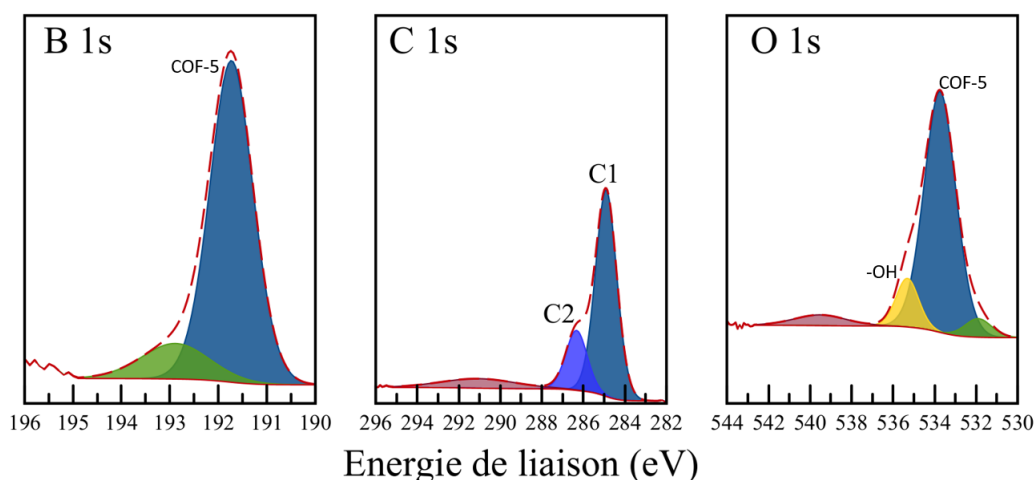


FIGURE 5.5 – Spectres XPS du bore B 1s, du carbone C 1s et de l'oxygène O 1s du COF-5

L'analyse XPS du COF-5 seul, dont les spectres principaux sont montrés en figure 5.5, nous montre la présence de 2 composantes sur le spectre du carbone C 1s à 284.8 et 286.2 eV accompagnées d'un pic satellite à 291.1 eV respectivement attribuées aux carbones C1 (C=C ou C-B) et aux carbones C2 (C-O). On observe aussi la présence de deux composantes sur le spectre du bore B 1s à 191.7 et 192.9 eV attribuées respectivement au COF-5 et à des impuretés boratées (précurseur de synthèse ou acide borique). Sur le spectre de l'oxygène O 1s, on note la présence de 4 composantes à 531.8, 533.7, 535.35 et 539.6 eV respectivement attribuées à des impuretés boratées (boronates aromatiques ou borates), au COF-5 (pic principal), à des groupements hydroxyles et à un pic satellite  $\pi - \pi^*$  dans ce système à forte délocalisation électronique. Notre interprétation est confirmée par les résultats de Mas-Ballesté et al[163] qui ont analysé par XPS le COF-8 qui présente une structure similaire au COF-5 et donc une signature XPS très proche. Ils ont aussi montré un shift de 0.3 eV sur le pic du bore B 1s entre l'acide boronique précurseur et le COF amenant le pic du COF à 191.7 eV confirmant que le pic que l'on observe à 192.9 eV sur le spectre du bore B 1s est probablement de l'acide borique.

Dans l'état actuel, le COF-5 n'est pas un électrolyte solide mais un simple polymère poreux. En effet, les COF seuls ne permettent pas la conduction des ions et il existe différentes méthodes pour les rendre conducteurs ioniques. La première est l'ingénierie moléculaire consistant à ajouter des groupements, sur le squelette du COF, du type sulfonate de lithium ou anion TFSI<sup>-</sup> par exemple et qui permettent la conduction ionique[117, 164]. Cependant cette méthode est coûteuse et n'est pas aisée à contrôler. Il est également possible d'im-

prégner les COFs avec un électrolyte liquide ou gel ce qui permet d'avoir un très bonne conductivité ionique ( $\sigma = 3,49 \cdot 10^{-5}$  S/cm à 120°C pour le COF-5 imprégné avec LiClO<sub>4</sub> dans le PEO[165] et  $\sigma = 2,6 \cdot 10^{-4}$  S/cm à 30°C pour le COF-5 imprégné avec LiClO<sub>4</sub> dans le THF[166]) mais qui enlève tout l'intérêt de la technologie tout solide. L'ajout d'électrolyte liquide pour améliorer la conduction ionique poserait de nouveau le problème de la solubilité des matériaux organiques. La dernière méthode, qui est celle que nous avons retenue, est l'imprégnation avec un sel de lithium dont l'anion peut rentrer en interaction avec le bore contenu dans le squelette du COF par l'intermédiaire de sa structure électronique, grâce à l'orbitale vacante du bore. Cette méthode permet l'obtention de conductivités supérieures à celle du sel seul ( $\approx 10^{-9}$  S/cm) et de l'ordre de  $8,7 \cdot 10^{-7}$  S/cm à 60°C pour le COF-5 imprégné de LiClO<sub>4</sub> [161].

### 5.2.2 COFs imprégnés

Le COF-5 a donc été imprégné de différents sels de lithium afin de remplir les pores et de générer une solubilisation du sel grâce à l'interaction entre l'anion et l'orbitale vacante du bore. Le protocole d'imprégnation du COF est présenté en détails par B. Irié-Bi dans son travail de thèse. L'imprégnation a été faite dans plusieurs proportions (1Li/3B, 1Li/2B, 1Li/1B et 2Li/1B) et avec différents sels de Lithium (LiClO<sub>4</sub>, LiTFSI, LiBr et LiI). Ces différents sels ont été dissous dans l'acétone puis ajoutés au COF-5 sec préalablement dégazé (pour retirer les gaz adsorbés dans les pores) et maintenu sous vide. Le mélange est laissé sous agitation pendant 7 jours à température ambiante. Au bout des 7 jours, le solvant a été complètement évaporé. Le COF-5 imprégné ayant montré les meilleurs résultats de conduction ionique est le COF-5 imprégné d'iodure de lithium (LiI) dans un ratio théorique de 2 ions Li<sup>+</sup> pour un atome de bore avec une conductivité de  $6 \cdot 10^{-5}$  S/cm à température ambiante et  $3,4 \cdot 10^{-3}$  S/cm à 70°C. Nous n'allons donc étudier que cet électrolyte dans cette partie.

Etant donné que le COF-5@LiI (COF-5 imprégné de LiI) va être utilisé comme électrolyte, il est important de le caractériser par XPS pour pouvoir étudier sa réactivité vis-à-vis des matériaux actifs ou en cyclage. L'analyse XPS faite sur le COF-5@LiI, dont les spectres sont présentés en figure 5.6, montre peu de modification par rapport au COF-5 seul. En effet, pour la signature du COF-5, on observe juste l'apparition d'un pic à 287.4 eV sur le spectre du carbone C 1s correspondant à des fonctions carbonyles et la disparition du pic à 535.3 eV correspondant à l'eau sur le spectre de l'oxygène O 1s. L'analyse du COF-5 seul ayant été faite sans précaution particulière concernant l'eau, au contraire de celle faite sur le COF-5@LiI, il est normal que le pic à 535.3 eV disparaisse. On note aussi l'apparition

d'un doublet à 619.2 eV sur le spectre de l'iode I3d qui correspond à l'iodure de lithium. Ces spectres sont donc en accord avec la signature du COF-5 et du LiI.

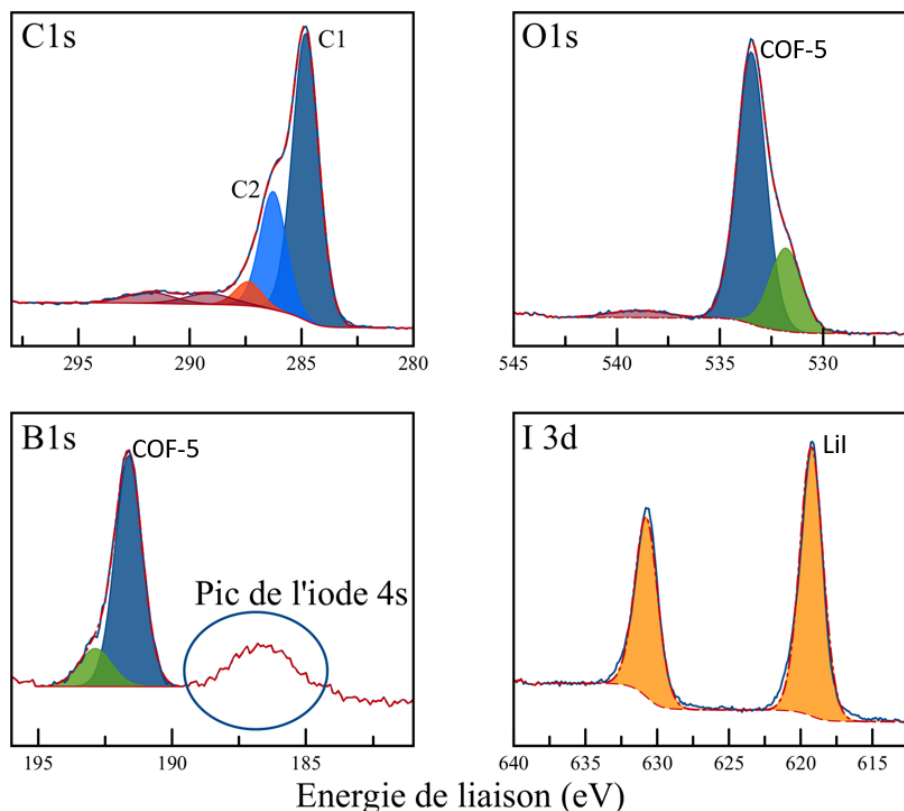


FIGURE 5.6 – Spectres XPS du carbone C 1s, de l'oxygène O 1s, du bore B 1s et de l'iode I 3d du COF-5 imprégné d'iodure de lithium

### 5.2.3 Stabilité vis-à-vis du lithium métal et des matériaux actifs

Lors du développement d'un nouvel électrolyte, il y a deux propriétés très importantes à caractériser : la conductivité ionique et la fenêtre de stabilité électrochimique. Sa stabilité électrochimique est supposée être proche de celle de l'iodure de lithium mais il est important de la quantifier réellement. Dans ce paragraphe, nous allons donc étudier la stabilité du COF-5 imprégné de LiI vis-à-vis de deux matériaux actifs ayant un potentiel proche de 3 V vs  $\text{Li}^+ / \text{Li}$  : le PDI et la LiTCNQ ce qui nous permettra d'avoir une idée de la stabilité à haut potentiel du COF-5@LiI. Nous étudierons aussi des analyses XPS après lithiation in-situ du COF-5 et du COF-5@LiI afin de connaître leur réactivité, s'il y en a une, vis-à-vis du lithium métal.

Nous avons donc mélangé le COF-5@LiI avec 20 % en masse de matériaux actifs

(PDI ou LiTCNQ) selon la même méthode que pour la préparation des composites à base d'argyrodite. Ces deux mélanges ont ensuite été analysés par XPS 24h après le mélange.

On peut voir sur la figure 5.7(B), les spectres XPS obtenus lors de l'analyse du mélange PDI / COF-5@LiI. Il n'y a aucune modification des spectres du carbone C 1s et du bore B 1s par rapport au PDI pur et au COF-5@LiI (figure 5.7(A)) pris séparément. On n'a donc pas de réactivité entre le PDI et l'électrolyte solide organique.

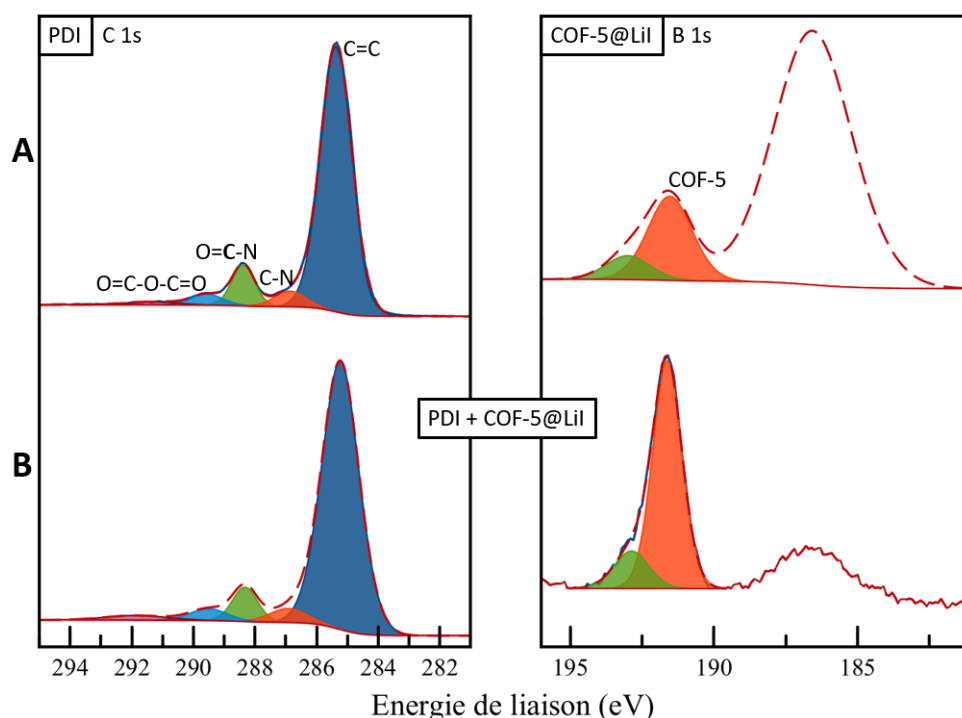


FIGURE 5.7 – Spectres XPS du carbone C 1s du PDI (A) et du bore B 1s du COF-5 imprégné (A) et du carbone C 1s et du bore B 1s du mélange des PDI / COF-5@LiI (B)

Sur la figure 5.8(B), les spectres XPS montrent que pour le mélange LiTCNQ / COF-5@LiI, il n'y a aucune modification des spectres de l'azote N 1s et du bore B 1s comparativement aux spectres de la LiTCNQ et du COF-5@LiI pris séparément (figure 5.8(A)). L'électrolyte est donc stable vis-à-vis de la LiTCNQ.

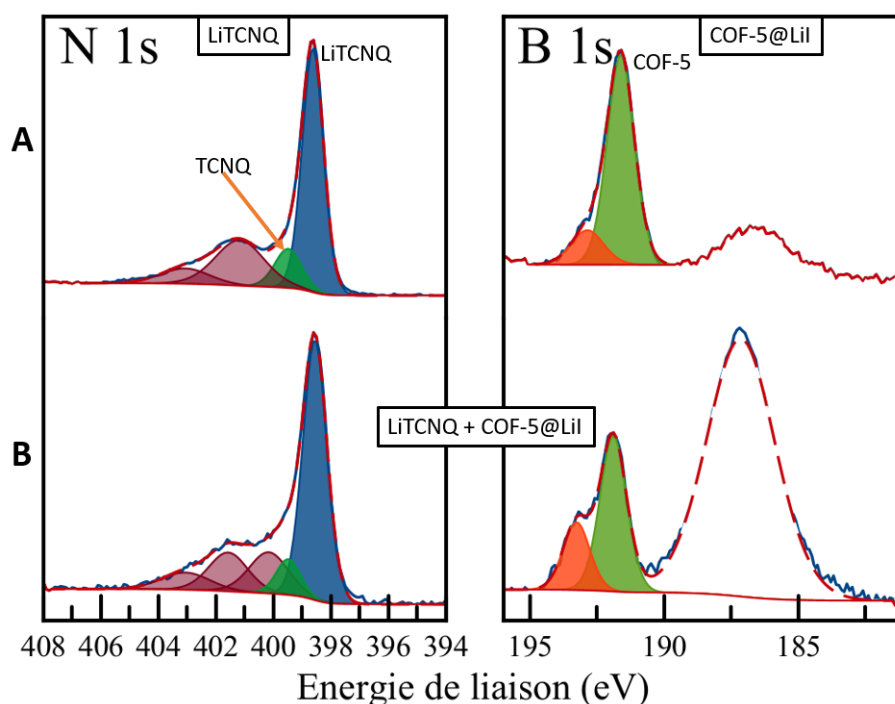


FIGURE 5.8 – Spectres XPS de l'azote N 1s de LiTCNQ (A) et du bore B 1s du COF-5 imprégné (A) et de l'azote N 1s et du bore B 1s du mélange des LiTCNQ / COF-5@LiI (B)

Etant donné qu'il n'y a aucune réactivité entre le COF-5 imprégné et les matériaux actifs, on peut donc en conclure que le COF-5@LiI est stable au moins jusqu'à 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  étant donné qu'il s'agit du potentiel électrochimique des matériaux actifs. Des mesures de la stabilité électrochimique du COF-5@LiI ont été faites par B. Irié-Bi et sont présentées dans son travail de thèse[161]. Elles montrent une stabilité jusqu'à 3.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (voir figure A.7 en annexe A.3).

Un autre point important à vérifier est la réactivité du COF-5 et du COF-5@LiI vis-à-vis du lithium métallique. Pour cela, des expériences de lithiation *in-situ* des deux matériaux ont été faites dans la chambre XPS du laboratoire (IPREM) et également au synchrotron SOLEIL, lors d'une campagne d'expériences de plusieurs jours. Dans le cas du synchrotron, les énergies de photons utilisées sont plus élevées (2300 eV au lieu de 1487 eV), d'où le terme HAXPES (Hard X-ray Photoemission Spectroscopy). Ceci se traduisant par une profondeur d'analyse augmentée d'environ 50 à 60 %.

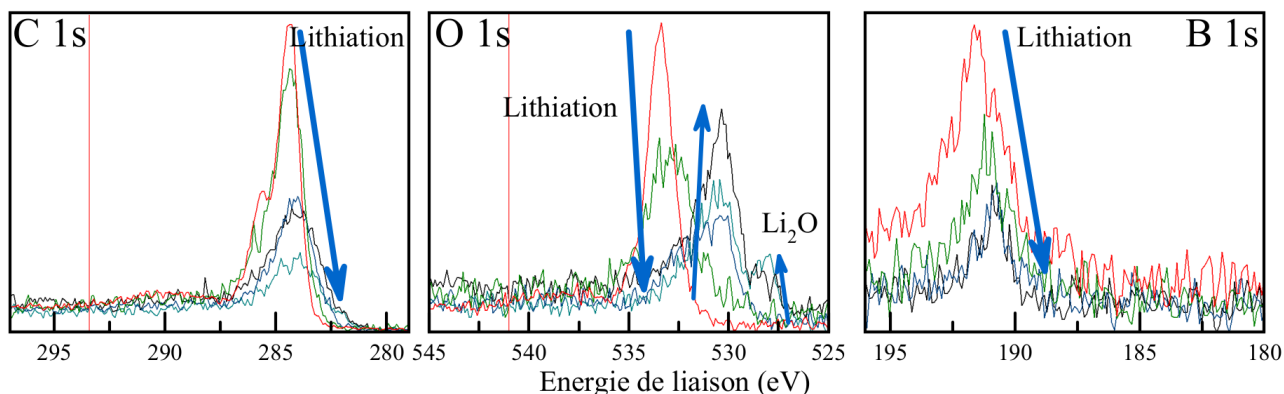


FIGURE 5.9 – Spectres XPS du carbone C 1s, de l'oxygène O 1s et du bore B 1s du COF-5 pendant la lithiation *in-situ* (XPS de laboratoire)

Les analyses XPS réalisées (voir figure 5.9) pendant la lithiation *in-situ* du COF-5 non imprégné au laboratoire montrent une réactivité importante avec le lithium. On note, sur le spectre de carbone C 1s, une diminution très importante des pics (due au recouvrement par une couche riche en lithium) et un shift vers les basses énergies. Le spectre de l'oxygène O 1s, quant à lui, nous montre la disparition du pic attribué au COF-5 au profit d'un autre pic à plus basse énergie de liaison. On observe aussi l'apparition d'un pic à 528.5 eV attribué à  $\text{Li}_2\text{O}$ . Il est important de noter que la lithiation faite sur le COF-5 a été réalisée par pulvérisation ionique d'une feuille de lithium dans la chambre d'analyses de l'XPS. Cette méthode engendre obligatoirement un dépôt de  $\text{Li}_2\text{O}$  important étant donné qu'il est naturellement présent à la surface du lithium métallique. Sur le spectre du bore B 1s, on observe, comme pour le carbone, une diminution très importante des pics et un shift vers les basses énergies. Toutes ces observations sont en accord avec une réduction du COF-5 par le lithium voire même une insertion de lithium dans la structure du COF-5.

Il est important de vérifier de la même manière cette réactivité avec le COF-5@LiI qui servira d'électrolyte. La lithiation *in-situ* de l'électrolyte a été faite par évaporation thermique d'un sel de lithium (chromate) ce qui permet de produire une vapeur de lithium beaucoup plus propre sans pollution par du  $\text{Li}_2\text{O}$  en surface. La lithiation a été suivie par HAXPES au synchrotron SOLEIL.

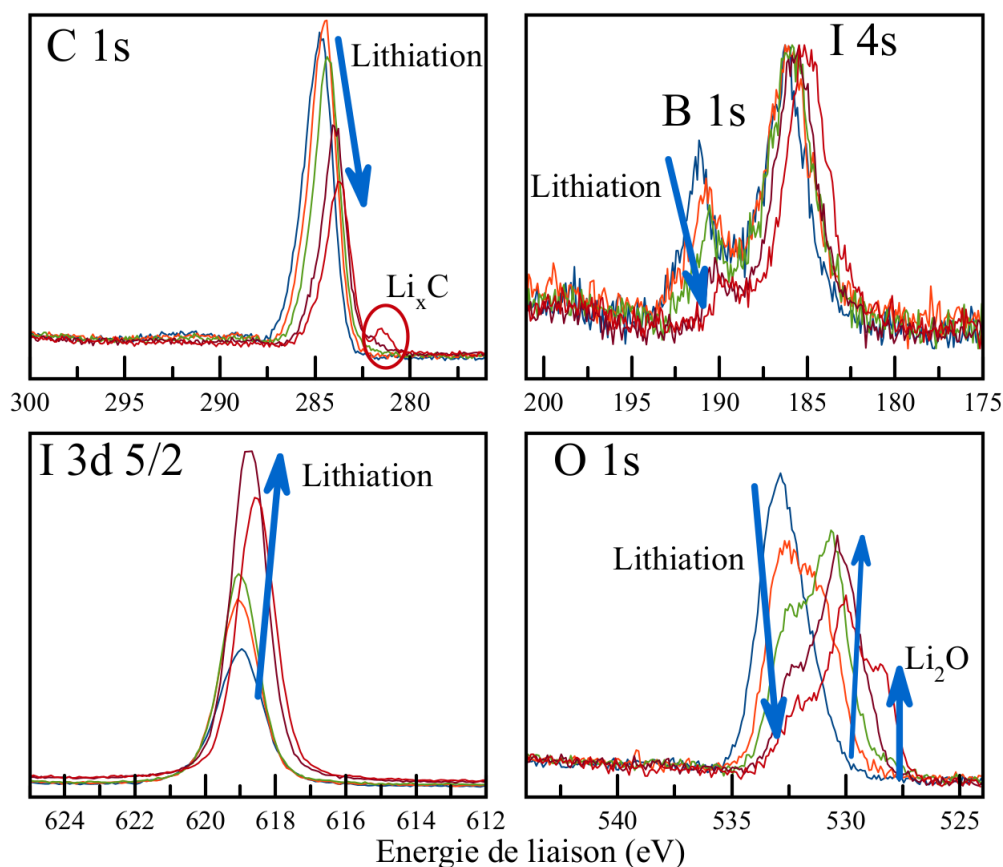


FIGURE 5.10 – Spectres HAXPES du carbone C 1s, du bore B 1s, de l'iode I 3d<sub>5/2</sub> et de l'oxygène O 1s du COF-5@LiI pendant la lithiation *in-situ*

Au cours de la lithiation, les analyses HAXPES (dont les spectres sont présentés en figure 5.10) montrent une réactivité similaire pour les spectres du carbone C 1s, du bore B 1s, et de l'oxygène O 1s par rapport à la lithiation *in-situ* réalisée à l'IPREM. On observe aussi une augmentation importante de la quantité d'iode sur le spectre de l'iode 3d<sub>5/2</sub>. Il semblerait donc que la quantité de carbone, de bore et d'oxygène restent à peu près constantes tandis que l'iode et le lithium augmentent, ce qui implique une migration de l'iode vers la surface durant la lithiation. La figure B 1s - I 4s a été normalisée par rapport à l'intensité du pic d'iode 4s pour que l'on puisse mieux voir le pic du bore, étant donné l'augmentation d'intensité du pic d'iode. Le spectre B 1s montre clairement un shift vers les basses énergies de liaison suite à la lithiation.

Toutes ces observations sont en accord avec une insertion de Li<sup>+</sup> et une réduction du COF-5 lors de la lithiation. Ce qui implique que le COF-5 n'est pas stable vis-à-vis du lithium métal comme beaucoup d'électrolytes. Il est donc indispensable qu'il se forme une



couche passivante à son interface avec le lithium métal, pour éviter une décomposition continue qui serait incompatible avec son utilisation comme électrolyte solide.

#### 5.2.4 Cyclage électrochimique

Malgré de nombreux essais avec différents matériaux actifs, à haute température pour augmenter la conductivité ionique (100°C) et à différentes pressions de fabrication ou de cyclage, le système reste trop résistif (même à 100°C) pour obtenir une réponse électrochimique satisfaisante (voir figure 5.11). Suspectant qu'il s'agisse à nouveau d'un problème de contact mécanique entre phases solides, comme dans le chapitre précédent, et que le manque de conductivité ionique soit dû à une mauvaise interface entre matériaux ou à un manque de conductivité ionique du matériau, nous avons eu l'idée d'utiliser le COF-5 non pas comme électrolyte principal, mais comme additif dans un électrolyte solide polymère. En effet, le COF-5 ayant de bonnes propriétés intrinsèques de conduction ionique, si l'interface entre le COF-5 et le polymère permet un bon transfert des ions  $\text{Li}^+$ , ceci peut se traduire par une amélioration des propriétés de l'électrolyte solide composite qui en résulte. Par ailleurs, les polymères ont montré de leur côté qu'ils étaient capables de former des interfaces de bonne qualité avec différents matériaux actifs, de par leurs propriétés mécaniques spécifiques. Donc le COF-5@LiI pourrait être plutôt utilisé comme additif de conduction ionique dans des systèmes LMP pour en améliorer la conductivité ionique et la stabilité mécanique lors du cyclage à 70°C.

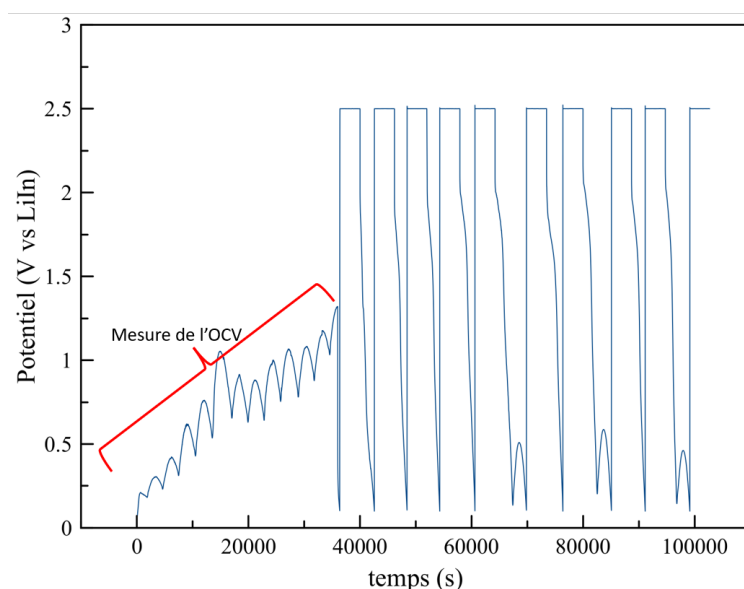


FIGURE 5.11 – Courbe de cyclage d'un système LiTCNQ // COF-5@LiI // LiIn obtenue à C/20 à 100°C

## 5.3 Étude du COF en systèmes LMP (lithium métal polymère)

### 5.3.1 Introduction

Des cyclages de la LiTCNQ ont, dans un premier temps, été faits avec une formulation d'électrode contenant seulement du PEO et un sel de lithium ( $\text{LiClO}_4$ ). Le meilleur cyclage obtenu est présenté sur la figure 5.12 avec une courbe de décharge de la TCNQ obtenue avec un électrolyte comme comparaison. Cependant, ces systèmes sont éloignés de l'objectif de base du projet qui était de développer un électrolyte solide non-polymère pour un emploi avec des matériaux actifs organiques. Nous allons étudier un système LMP où le COF sera utilisé comme additif de conduction ionique dans l'électrode dans l'idée d'améliorer la conductivité et la stabilité mécanique de nos systèmes.

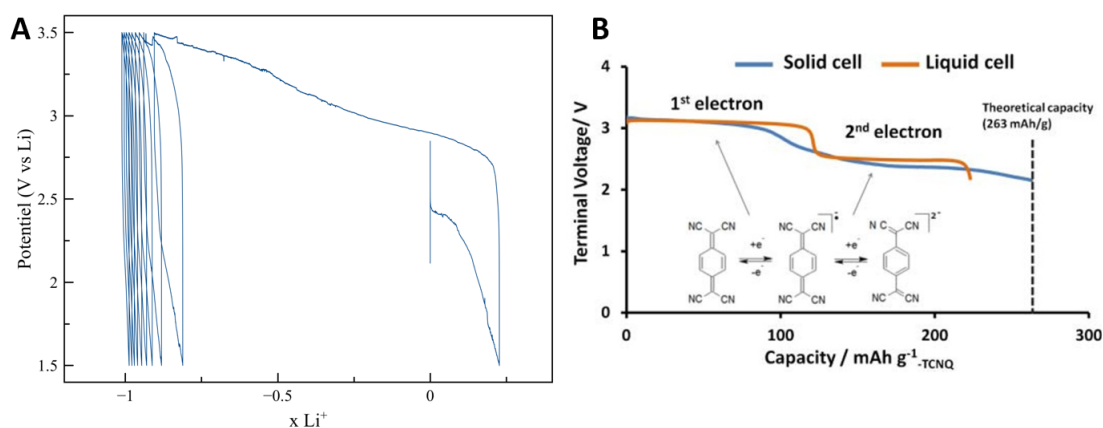


FIGURE 5.12 – (A) Courbe de cyclage d'un système LiTCNQ // PEO // Li obtenue à C/20 à 70°C; (B) Courbe de cyclage de la TCNQ obtenue par Hanyu et *al* en batterie liquide[55]

### 5.3.2 Système LMP avec un électrolyte PEO/COF

Dans les systèmes étudiés ci-dessous, les électrodes positives contiennent du COF-5@LiI comme additif de conduction ionique. Le COF utilisé étant imprégné de LiI, et le PEO des essais précédents étant imprégné de  $\text{LiClO}_4$ , il a fallu faire un choix lors de la formulation du PEO des électrodes. Le  $\text{LiClO}_4$  contenu dans la formulation du PEO a été remplacé par du LiI dans les mêmes proportions que  $\text{LiClO}_4$  (1 Li pour 20 motifs PEO). Les électrodes ont donc cette formulation : 35% de PEO (90 % de PEO 100 000 g/mol et 10 % de PEO 5 millions g/mol) imprégné de sel de lithium (LiI), 20 % de matériau actif, 10 % de carbone conducteur et 35 % de COF-5 imprégné avec LiI. Cela représente, en masse :

- 198.3 mg de PEO 100 000 g/mol
- 22 mg de PEO 5 000 000 g/mol

- 33.7 mg de LiI
- 49.5 mg de VGCF
- 98.5 mg de matériau actif
- 126.9 mg de COF-5@LiI

La mise en forme des électrodes, de l'électrolyte et la fabrication des batteries, présentées dans les paragraphes qui suivent, sont détaillées dans le paragraphe 2.1.3. Nous avons décidé de limiter cette étude aux deux matériaux actifs qui ont donné les meilleurs résultats en cyclage lors des études précédentes à savoir le PDI (Cf. paragraphe 3.3.2) et la LiTCNQ (Cf. paragraphe 4.2). Comme pour les précédentes études, et toujours dans le but d'étudier la réactivité de tous les matériaux composant les systèmes, des analyses XPS des électrodes positives avant et après cyclage ont été réalisées et seront comparées aux analyses des matériaux purs présentées dans les paragraphes précédents.

### 5.3.2.1 Avec le pérylène diimide

Nous avons vu au paragraphe 3.3.2 que le PDI (dont la formule est rappelée en figure 5.13) est un diimide aromatique ayant une très forte conductivité électronique avec la possibilité d'échanger 4 électrons entre 2.9 et 2.4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Il a donc une capacité spécifique de 225.3 mAh/g. Les cyclages obtenus (cf. figure 3.42 et 3.43) ne montraient, au premier abord, aucun signe de cyclage mais la présence d'un plateau entre 2.6 et 2.2 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , permettant l'échange de 1 ion  $\text{Li}^+$ , lors de la première décharge nous donnait beaucoup d'espoir pour les systèmes LMP.

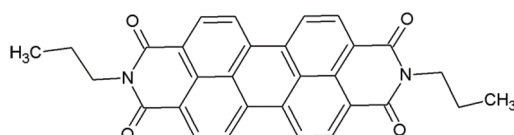


FIGURE 5.13 – Formule développée du pérylène diimide

L'analyse XPS réalisée sur le PDI isolé, dont les spectres C1s et N1s sont présentés en figure 3.31 et 5.14, nous montre une signature quasiment identique à celle que l'on attend. On observe trois pics pour l'azote N1s à 399.8 eV correspondant à la fonction imide et à 398.2 et 401.9 eV correspondant respectivement à l'imidazole (solvant utilisé lors de la synthèse) et à une amine primaire ( $\text{R-NH}_2$ ) provenant aussi de la synthèse. Pour le carbone C 1s, on observe cinq composantes à 285, 286.8, 288.3, 289.6 et à 291.6 eV correspondant respectivement aux C=C aromatiques du noyau pérylène, aux carbones aliphatiques portés par les azotes, aux carbones des fonctions imides ( $\text{N-C=O}$ ), à des carbones dans un

environnement anhydride et à un pic shake-up.

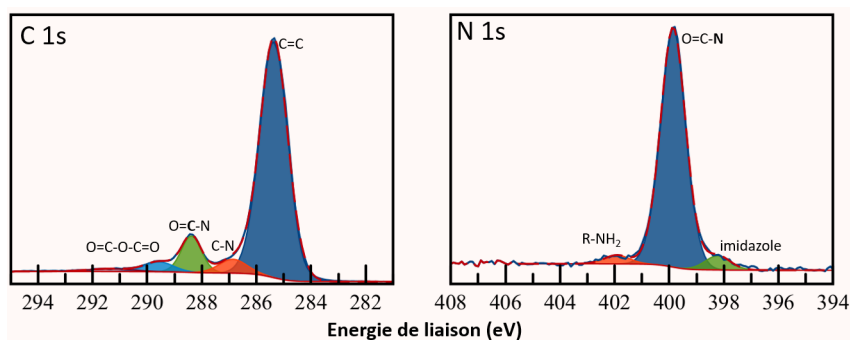


FIGURE 5.14 – Spectres XPS du carbone C 1s et de l'azote N 1s du PDI

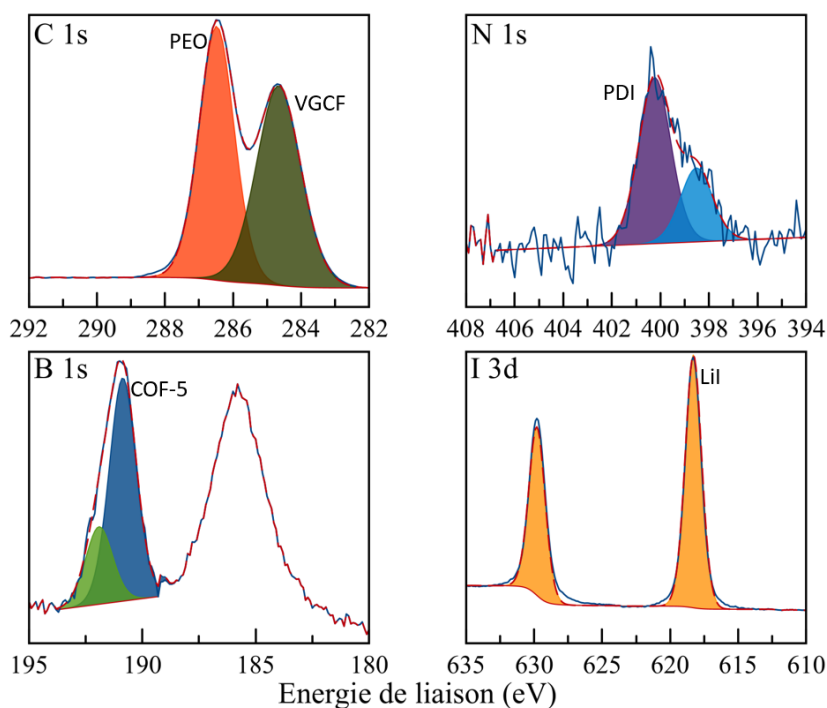


FIGURE 5.15 – Spectres XPS du carbone C 1s, de l'azote N 1s, du bore B 1s et de l'iode I 3d de l'électrode PDI/COF-5@LiI/PEO avant cyclage

L'analyse XPS faite sur l'électrode formulée avant cyclage (voir figure 5.15) montre une forte modification des spectres C 1s et N 1s en comparaison avec l'analyse du PDI pur. Sur le spectre du carbone C 1s, on n'observe que deux composantes à 284.7 et 286.5 eV attribuées respectivement aux VGCF et au PEO (C-O) tandis que sur le spectre de l'azote N 1s on observe deux composantes à 398.5 et à 400.2 eV correspondantes respectivement à une forme réduite du matériau actif (amide ou imide lithié) et aux fonctions imide du

matériau actif. Les spectres du bore B 1s et de l'iode I 3d ne montrent pas de modification par rapport au COF-5@LiI hormis un shift de 1 eV vers les basses énergies sur toutes les composantes, causé par un phénomène de charge différentielle. Les phénomènes de charges différentielles sont causés par une accumulation inhomogène de charges en surface de l'échantillon modifiant de façon inhomogène l'énergie cinétique des photo-électrons émis et donc leur énergie de liaison apparente. On a donc, pour le B 1s, deux composantes à 190.9 et 191.7 eV attribuées respectivement au COF-5 et à un acide boronique tandis que pour l'I 3d, on observe un seul doublet à 618.3 eV correspondant à LiI. On a donc une légère réduction du matériau actif lors de la formulation de l'électrode.

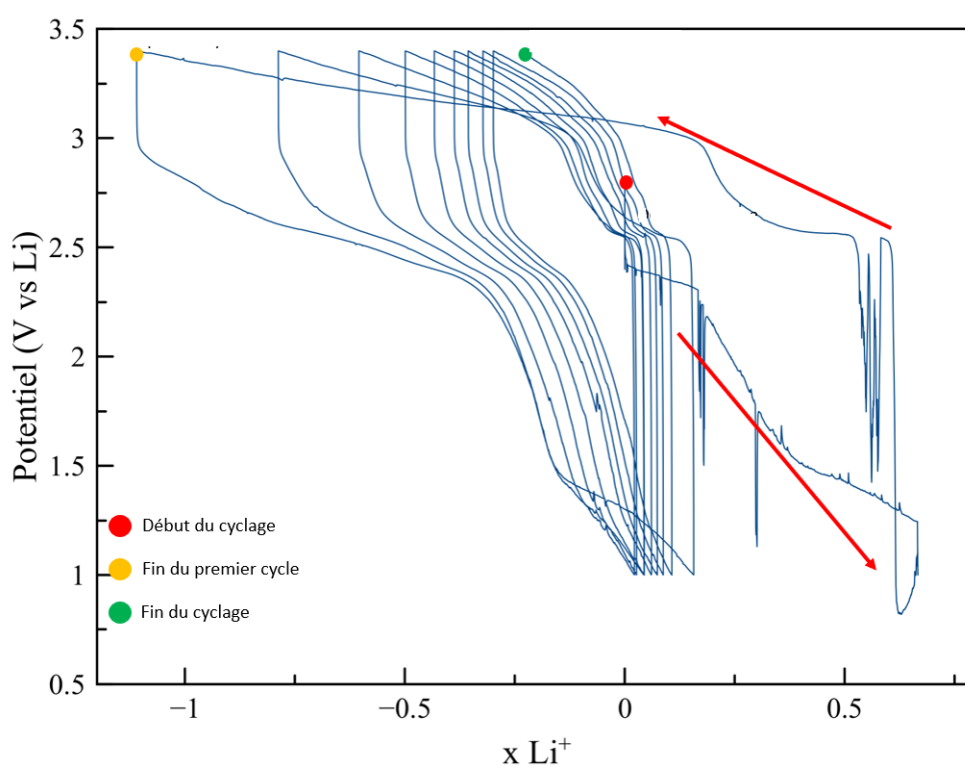


FIGURE 5.16 – Courbe de cyclage d'un système PDI // COF-5@LiI-PEO // Li obtenue à C/20 à 70°C

Ces électrodes ont été cyclées face au lithium métal et à 70°C (pour se situer au dessus de la Tg du polymère de l'électrolyte et ainsi permettre la conduction des ions  $\text{Li}^+$ ). Les piles boutons ont été fabriquées selon la méthode présentée au paragraphe 2.1.4. Plusieurs piles identiques ont été montées et cyclées mais une seule a pu donner un résultat de cyclage satisfaisant et dont la courbe de cyclage est présentée ci-dessus en figure 5.16. Les autres batteries fabriquées ont toutes donné un court-circuit lors du premier cycle.

La courbe de cyclage montre un premier cycle très instable. Cette instabilité est très probablement causée par un manque de stabilité mécanique du film d'électrolyte à 70°C. Cependant, les cycles suivants sont bien plus stables et montrent tous un plateau en décharge entre 3 et 2.3 V vs Li<sup>+</sup>/Li permettant l'échange de 0.8 Li<sup>+</sup> au deuxième cycle et de 0.2 Li<sup>+</sup> au dixième cycle. Un autre plateau en décharge est observable sur le deuxième cycle entre 1.5 et 1 V vs vs Li<sup>+</sup>/Li permettant l'échange de 0.3 ion Li<sup>+</sup>. En charge on observe, deux plateaux situés à 2.56 V et entre 3 et 3.4 V vs Li<sup>+</sup>/Li. On observe une polarisation d'environ 1 V entre les plateaux les plus bas et d'environ 0.6 V pour les plateaux les plus hauts. Le plateau en décharge entre 3 et 2.3 V vs Li<sup>+</sup>/Li correspond à l'activité électrochimique du pérylène diimide tandis que le plateau entre 1.5 et 1 V vs Li<sup>+</sup>/Li qui tend à disparaître avec les cycles correspond plutôt à de la dégradation du COF-5 ou du matériau actif contenu dans l'électrode.

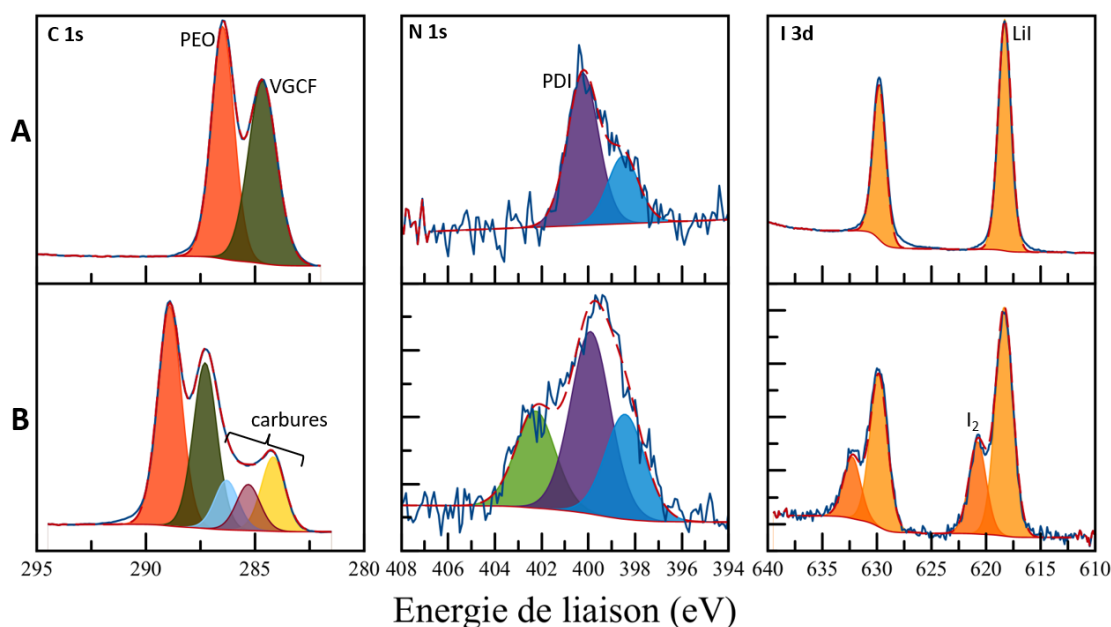


FIGURE 5.17 – Spectres XPS du carbone C 1s, de l'azote N 1s et de l'iode I 3d de l'électrode PDI/COF-5@LiI/PEO avant cyclage (A) et après 10 cycles (B)

L'analyse après cyclage présentée en figure 5.17(B) montre d'importantes modifications par rapport à l'électrode formulée et analysée avant cyclage. Le spectre du carbone C 1s montre cinq composantes à 284.1, 285.3, 286.3, 287.3 et 288.9 eV correspondant respectivement à des formes très réduites du carbone (carbures) pour les pics à 284.1, 285.3 et 286.3 eV, aux VGCF (287.3 eV) et au PEO (288.9 eV) avec un très gros shift de 2.4 eV vers les hautes énergies de liaisons causé par un phénomène de charge du polymère lors de l'analyse. Le spectre de l'azote N 1s montre trois composantes à 398.4, 399.9 et

402.3 eV correspondant respectivement à une forme réduite du matériau actif (amide ou imide lithié), aux fonctions imide du matériau actif et à des amines primaires (R-NH<sub>2</sub>). Le spectre de l'iode I 3d montre deux doublets à 618.3 et 620.8 eV correspondant respectivement au LiI et au diiode. Il est important de noter que l'on n'observe pas de phénomènes de charge pour les pics d'azote et d'iode. Les traces de réduction du PEO observées en XPS sont en accord avec le plateau en décharge observé entre 1.5 et 1 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Les autres observations sont en accord avec le cyclage du matériau actif et sa dégradation lors du cyclage. En effet, les plateaux en décharge observés entre 3 et 2.3 V vs Li<sup>+</sup>/Li sont dus au cyclage du PDI tandis que l'apparition de diiode montre aussi l'activité électrochimique du couple I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub> (3.6 V vs Li<sup>+</sup>/Li) lors de la charge. Cette oxydation des iodures en diiode est probablement facilitée par l'interaction des iodures avec les cases vacantes des atomes de bore contenus dans le COF.

Les résultats présentés ci-dessus montrent des performances intéressantes bien que la participation du couple I<sup>-</sup>/I<sub>2</sub> ne soit pas très bonne. Ils nous donnent, tout de même, de bons espoirs pour la suite même s'ils restent faibles comparativement à ce qui peut être obtenu en batterie liquide organique ou inorganique. Il est aussi important de noter qu'aucune optimisation de formulation de l'électrode n'a été faite. Tout ceci est donc intéressant pour le développement des batteries organiques tout solide.

### 5.3.2.2 Avec la LiTCNQ

Au cours de ce projet, LiTCNQ est le seul matériau actif ayant montré le début d'un cyclage électrochimique avec l'argyrodite même s'il se limitait au premier cycle. Il était donc évident et très important de faire cycliser ce matériau dans un système LMP COF/PEO. Pour rappel, l'analyse XPS faite sur LiTCNQ (dont les spectres caractéristiques sont rappelés en figure 5.18(B)) pur montrait un pic caractéristique de l'azote à 398.5 eV tandis que pour la TCNQ (voir figure 5.18(A)) le pic est à 399.5 eV.

Après formulation et mise en forme de l'électrode, l'analyse XPS (dont les spectres principaux sont montrés en figure 5.18(C)) montre une forte modification du spectre du carbone C 1s et de l'azote N 1s par rapport à LiTCNQ pur. On observe deux composantes sur le spectre du carbone C 1s à 284.5 et 286.5 eV attribuées respectivement aux VGCF et au PEO. Le spectre de l'azote N 1s, quant à lui, montre une forte augmentation du pic à 399.5 eV attribué à la TCNQ. On a donc une augmentation du rapport TCNQ / LiTCNQ impliquant une réoxydation partielle du matériau actif lors de la formulation de l'électrode. Cette réoxydation n'est, en soit, pas un problème étant donné que la TCNQ peut récupérer

son lithium au cours de la décharge. De plus, si on était parti de TCNQ, celle-ci aurait été sans doute partiellement réduite par le LiI présent dans la formulation puisqu'il s'agit de l'agent réducteur utilisé pour la synthèse de LiTCNQ.

Comme dans l'étude du PDI en système LMP, plusieurs batteries identiques ont été fabriquées et cyclées avec les électrodes à base de LiTCNQ. Il est important de préciser que les systèmes à base de LiTCNQ sont bien plus stables lors de la première décharge (pas de fluctuation brutale du potentiel). De plus, nous avons eu beaucoup moins de systèmes qui ont fini en court-circuit lors du premier cycle. Cependant, nous ne présenterons que les deux cyclages nous ayant montré les meilleures performances.

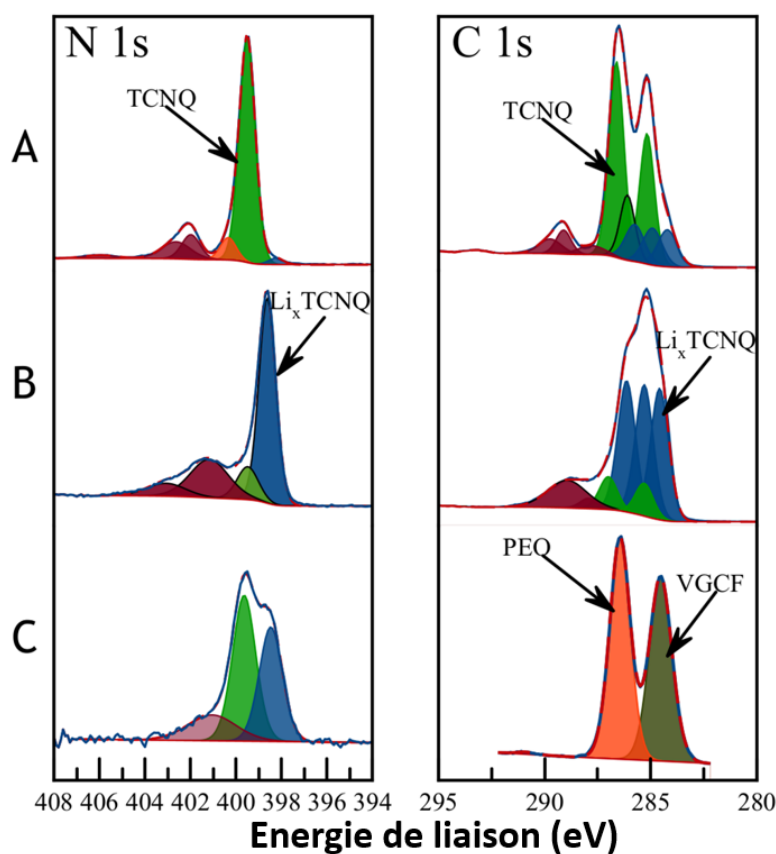


FIGURE 5.18 – Spectres XPS du carbone C 1s et de l'azote N 1s de la TCNQ (A), de la LiTCNQ (B) et de l'électrode LiTCNQ/COF-5@LiI-PEO avant cyclage (C)

Le premier cyclage, dont la courbe est présentée en figure 5.19, montre 4 cycles obtenus à 70°C entre 3.4 et 1 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Premièrement, il est important de noter que l'on perd totalement la capacité de la batterie à la fin de la quatrième décharge (au milieu du quatrième cycle). En décharge, on peut noter la présence de deux plateaux à 3 et 2.76 V vs Li<sup>+</sup>/Li



permettant respectivement l'échange de 0.4 et 0.3 ion  $\text{Li}^+$ . Lors de la première charge, on peut observer deux plateaux à 3.1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et à 2.9 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  permettant respectivement l'échange de 1.3 et 0.6 ions  $\text{Li}^+$ . On a donc une forte irréversibilité en charge. Les plateaux à 2.8 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  en décharge et à 2.9 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  en charge peuvent correspondre à l'activité électrochimique du couple  $\text{LiTCNQ}/\text{Li}_2\text{TCNQ}$  avec une faible polarisation de 0.1 V. Les deux autres plateaux (à 3 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  et à 3.1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) peuvent correspondre, quant à eux, à l'activité électrochimique des couples  $\text{TCNQ}/\text{LiTCNQ}$  et  $\text{I}_2/\text{I}^-$ , avec une polarisation moyenne d'environ 0.1 V. Il est très important de noter que ces deux plateaux apparaissent avec une polarisation bien moins importante que ce que l'on observe avec l'argyrodite (1.8 V vs  $\text{LiIn}$  soit 2.4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , voir paragraphe 4.2) et que les potentiels d'échange sont bien plus en accord avec la littérature[55]. On peut aussi noter la présence d'une forte chute du potentiel en dessous de 2.7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Ainsi, pour le cyclage suivant, nous avons donc utilisé une fenêtre de potentiel plus faible afin de limiter la sur-réduction du COF ou de l'électrode lors de la décharge. Nous allons donc cycliser entre 3.15 et 2.7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

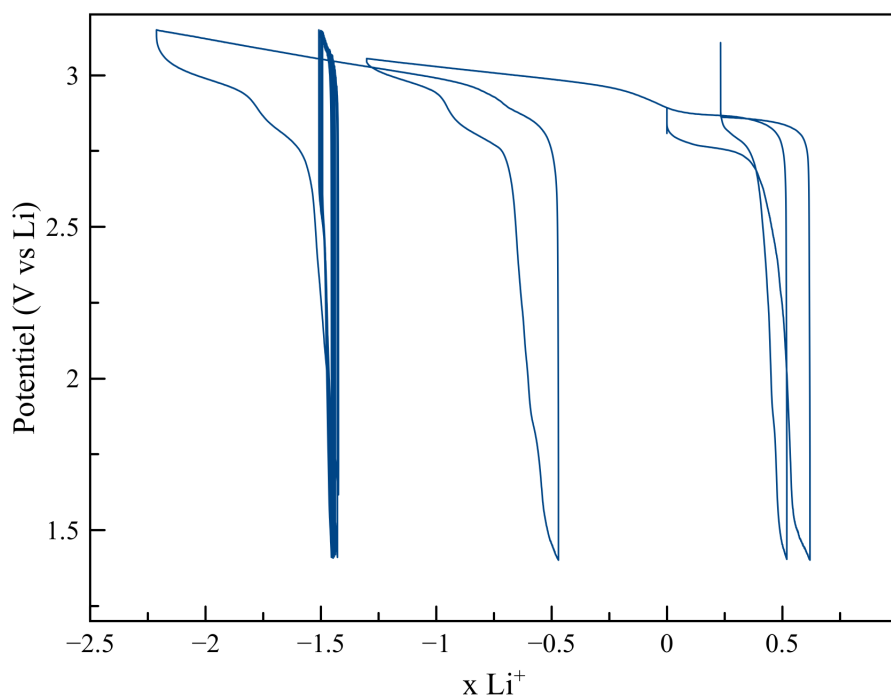


FIGURE 5.19 – Courbe de cyclage d'un système  $\text{LiTCNQ} // \text{COF-5@LiI-PEO} // \text{Li}$  obtenue à C/20 à 70°C entre 3.15 et 1.4 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$

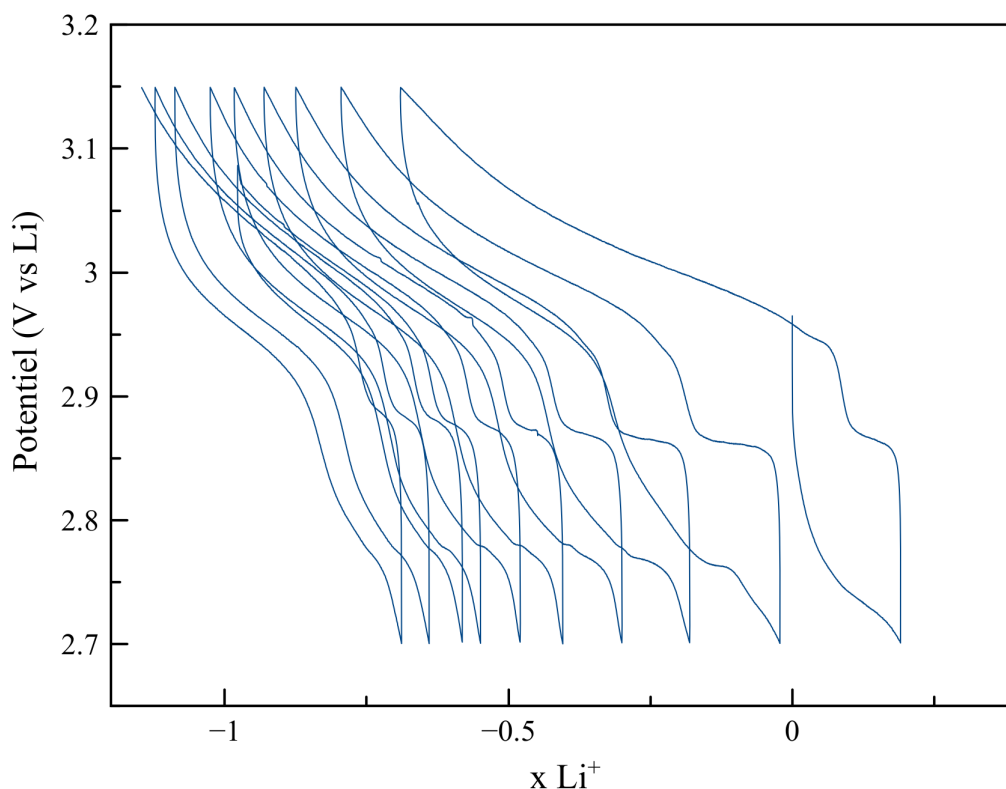


FIGURE 5.20 – Courbe de cyclage d'un système LiTCNQ // COF-5@Li-PEO // Li obtenue à C/20 à 70°C entre 3.15 et 2.7 v vs Li<sup>+</sup>/Li

La figure 5.20 montre la courbe du cyclage obtenue avec une fenêtre en potentiel de 3.15 à 2.7 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Premièrement, on peut noter que l'on conserve une capacité réversible après dix cycles avec l'échange de 0.5 ion Li<sup>+</sup> lors de la dixième décharge ce qui correspond à 55 mAh/g. En décharge, on peut noter la présence de deux plateaux situés à 2.9 et 2.75 V vs Li<sup>+</sup>/Li. Le plateau à 2.75 V vs Li<sup>+</sup> diminue au cours des cycles et finit par disparaître. Ces deux plateaux permettent chacun l'échange moyen de 0.3 ion Li<sup>+</sup>. En charge, on observe également deux plateaux à 2.85 et entre 2.94 et 3.15 V vs Li<sup>+</sup>/Li permettant respectivement l'échange de 0.2 et de 0.5 ion Li<sup>+</sup>. Comme pour le plateau à 2.75 V vs Li<sup>+</sup>/Li, le plateau à 2.85 V vs Li<sup>+</sup>/Li diminue au fur et à mesure des cycles et finit par disparaître lors du dixième cycle. On observe une polarisation moyenne relativement faible de 0.1 V ce qui est très bon. L'activité électrochimique observée correspond aux couples TCNQ/LiTCNQ, LiTCNQ/Li<sub>2</sub>TCNQ et I<sub>2</sub>/I<sup>-</sup> (les analyses XPS après cyclage nous donnerons plus d'informations sur la réactivité que l'on observe). Il est important de noter qu'il s'agit très nettement du meilleur système que nous ayons pu obtenir lors de ce travail de thèse et que bien que les performances ne soient, dans l'absolu, pas au niveau des batteries liquides, elles restent très prometteuses étant donné que l'on teste un nouveau

système sans optimisation de la formulation des électrodes.

Des analyses XPS à différentes étapes du cyclage ont été réalisées pour avoir plus d'informations sur les différentes réactivités mises en jeu. La figure 5.21 présente donc les spectres XPS caractéristiques (N 1s, C1s et I 3d) avant cyclage (figure 5.21(A)), après une seule décharge (figure 5.21(B)), à la fin d'un cycle (figure 5.21(C)) et après dix cycles (figure 5.21(D)). Il est important de préciser que les analyses ont été faites sur des batteries différentes dont les cyclages ont été stoppés au moment voulu pour l'analyse (approche *ex-situ*). L'analyse après une seule décharge a été faite sur un système stoppé à 1 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$  tandis que les analyses après 1 et 10 cycles ont été cyclées entre 2.7 et 3.15 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

L'analyse après une décharge (voir figure 5.21(B)) montre peu de modifications, par rapport à l'électrode avant cyclage, sur les spectres C 1s et I 3d. En effet, hormis un léger effet de charge sur les basses énergies et la disparition de la faible quantité de  $\text{I}_2$  initialement présente, on observe les mêmes composantes à 284.5 et 286.5 eV attribuées respectivement aux VGCF et au PEO, pour le spectre du carbone C1s, et le doublet à 618.4 eV attribué à l'iodure de lithium pour le spectre de l'iode I 3d. Le changement d'intensité du pic attribué aux VGCF est probablement causé par une inhomogénéité des électrodes. Sur le spectre de l'azote N 1s, on observe la présence des trois composantes à 397.2, 398.5 et 399.7 eV respectivement attribuées à des nitrures, à la TCNQ lithiée et à la TCNQ. Il est important de noter que la quantité de TCNQ a grandement diminué par rapport à la quantité de LiTCNQ. On a donc une forte réduction du matériau actif durant la décharge sans trace de dégradation de l'électrolyte ce qui est positif. Les nitrures apparus témoignent tout de même d'une dégradation du matériau actif lors de la décharge et probablement lorsque l'on descend en dessous de 1.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , ceci constituant a priori une dégradation irréversible.

L'analyse après 1 cycle (figure 5.21(C)), ne montre quasiment aucune modification sur les spectres du carbone C 1s et de l'iode I 3d que ce soit par rapport à l'électrode avant cyclage ou par rapport à l'électrode après une seule décharge. Sur le spectre de l'azote N 1s, on observe une disparition quasiment totale du pic à 398.5 eV attribué à la LiTCNQ au profit du pic à 399.7 eV attribué à la TCNQ. On observe aussi l'apparition d'un nouveau pic à 400.5 eV très probablement causé par l'oxydation du matériau actif mais très difficilement identifiable étant donné le nombre de possibilités d'attributions à cette énergie de liaison. On a donc, une réoxydation de la LiTCNQ lors de la charge pour réobtenir la TCNQ sans dégradation de l'électrolyte ou oxydation des iodures

présents dans l'électrode, ce qui est à nouveau un excellent résultat. Ces résultats sont en accord avec nos interprétations des courbes de cyclages nous laissant penser que ces systèmes cyclent bien sur l'activité électrochimique du couple TCNQ/LiTCNQ entre 3.15 et 2.7 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , avec la conservation d'une capacité réversible après 10 cycles.

Après 10 cycles (électrode stoppée en charge), l'analyse XPS (figure 5.21(D)), présente une légère perte de résolution causée par un phénomène de charge (pic C 1s orange à 282.5 eV). Cependant, l'analyse reste exploitable et l'on n'observe que très peu de modifications sur le spectre du carbone C 1s. Sur le spectre de l'iode I 3d, on observe la réapparition du doublet à 620.1 eV attribué au  $\text{I}_2$  indiquant qu'on n'arrive pas totalement à bloquer l'activité de l'iode. Le spectre de l'azote N 1s, quant à lui, ne présente que très peu de modifications par rapport à l'électrode analysée après un cycle. On note tout de même la disparition totale du pic à 398.5 eV attribué à la LiTCNQ. On peut donc en déduire que lors du cyclage, le matériau actif a tendance à se rapprocher de la forme oxydée TCNQ couplé avec une légère oxydation du sel de lithium utilisé. Cependant, la dégradation du sel est légère et on n'observe pas de dégradation du COF ou du PEO.

Les systèmes LMP COF/PEO à base de LiTCNQ présentent les meilleurs résultats en cyclage que l'on a pu obtenir lors de ce projet avec des plateaux électrochimique d'échange des ions  $\text{Li}^+$  relativement plats bien que les capacités obtenues soient éloignées de la théorie et que la perte de capacité reste importante. Cela dit, il s'agit des premières batteries "tout organique" "tout solide" présentant une véritable réversibilité au cyclage, même faible à ce stade. De plus, Les analyses XPS montrent très peu de dégradation de l'électrolyte ou du matériau actif. Elles montrent surtout que l'activité électrochimique observée lors des cyclages est bien due aux couples TCNQ/LiTCNQ et LiTCNQ/Li<sub>2</sub>TCNQ. On note, tout de même, une légère activité électrochimique du couple  $\text{I}_2/\text{I}^-$  indiquant que le choix du LiI n'était pas le meilleur. Comme nous l'avons fait remarquer précédemment, la formulation et la fabrication des électrodes n'ont pas été optimisées par manque de temps ce qui laisse à penser qu'il est certainement possible d'obtenir de meilleures performances électrochimiques. Il est aussi important de remarquer l'amélioration considérable des performances électrochimiques entre le système PEO seul et le système COF/PEO, montrant l'apport du COF en termes de conductivité ionique et d'intégrité physique de l'électrode.

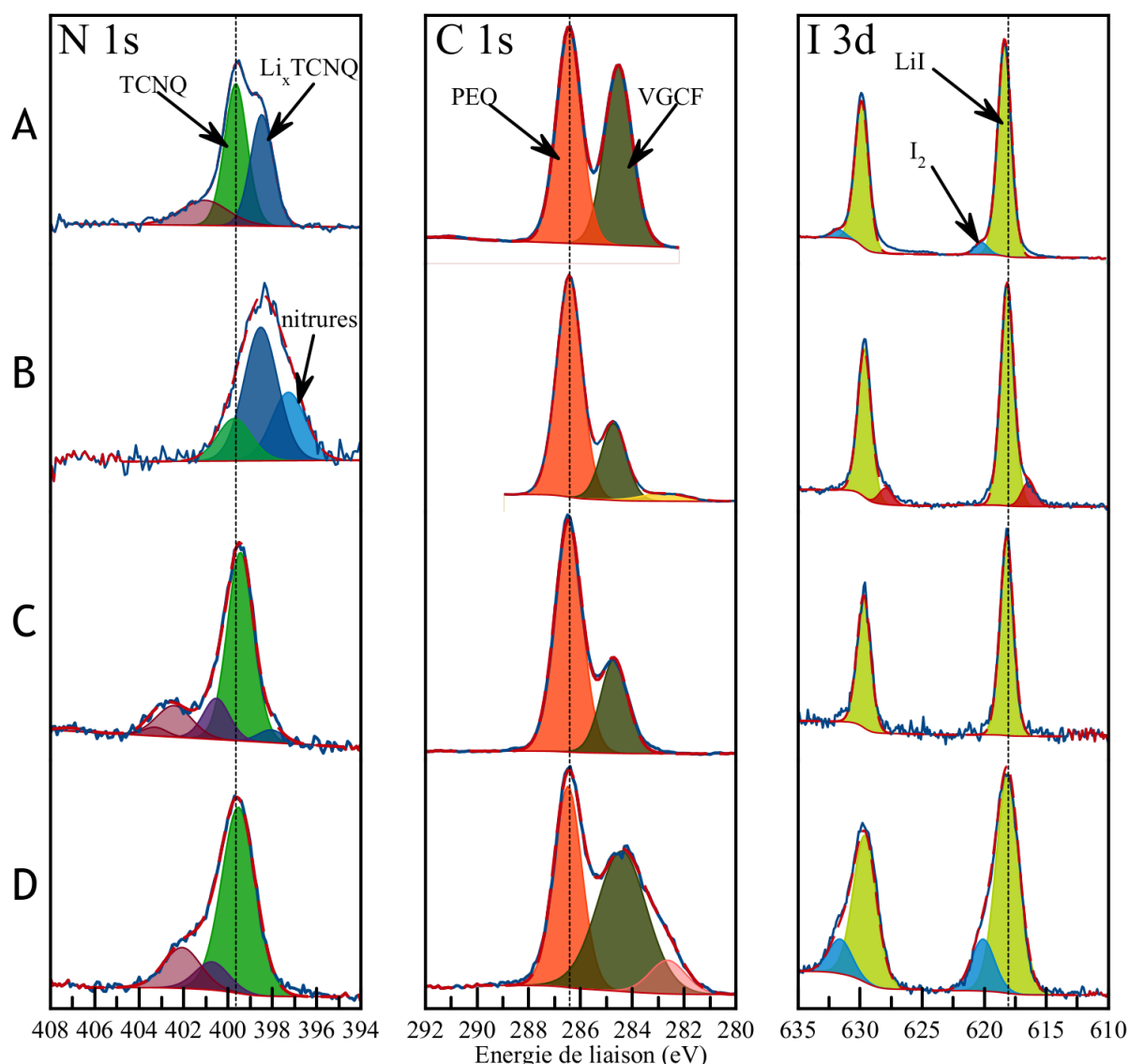


FIGURE 5.21 – Spectres XPS du carbone C 1s, de l'azote N 1s et de l'iode I 3d de l'électrode LiTCNQ/COF-5@LiI-PEO avant cyclage(A), après une seule décharge (B), après un cycle(C) et après 10 cycles (D)

## 5.4 Conclusion

Nous avons vu que le COF-5 imprégné de LiI montre une bonne stabilité vis-à-vis des matériaux actifs mais il réagit avec le lithium métal selon une réaction redox ce qui n'est pas adapté à un électrolyte. Cependant, le COF-5 imprégné a quand même une grande fenêtre de stabilité électrochimique tout comme l'iodure de lithium. Si on couple ces résultats à la conductivité ionique qu'il a à 70°C, il pourrait être un bon électrolyte

cependant la méthode de mise en forme par pressage de poudre à froid ne permet pas encore le cyclage. Il serait nécessaire de travailler à l'optimisation des formulations des électrodes composites et des pressions de fabrication des batteries. De plus, la haute température de cyclage enlève une grande part de l'intérêt qu'il pourrait avoir. Il est donc important de continuer à étudier les COFs et les différentes possibilités de modifications de leurs squelettes pour améliorer leur conductivité à température ambiante et donc les performances de cyclage qui, pour le moment, ne sont pas du tout au rendez-vous.

Les systèmes LMP PEO, que l'on a étudiés n'ont pas montré des résultats particulièrement bons même s'ils sont bien meilleurs que tous les systèmes basés sur l'argyrodite. Les pertes de capacité ou les défauts de stabilité du potentiel observés lors des cyclages sont probablement causés par un problème de stabilité mécanique des électrodes car on a toujours un bon cyclage sur le premier cycle.

Les systèmes LMP COF/PEO ont montré de bonnes performances comparativement à nos autres résultats, malgré le manque d'optimisation. Que ce soit pour le PDI ou pour la LiTCNQ, on n'a pas vu de dégradation du PEO ou du COF lors du cyclage mais on a quand même observé une légère activité électrochimique de l'iode. Cela confirme que le LiI n'était pas le bon choix de sel dans l'électrode car les iodures réagissent aussi durant le cyclage à un potentiel d'environ 3.5 V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Un sel plus stable à haut potentiel nous permettrait d'avoir un électrolyte parfaitement stable durant les cyclages.

Avec les systèmes LMP au COF/PEO, la LiTCNQ a montré de loin les résultats les plus prometteurs malgré une réoxydation partielle du matériau actif lors de la fabrication des électrodes. De plus, comme la TCNQ a un potentiel un peu inférieur au PDI on n'observe beaucoup moins de réactivité de l'iodure de lithium et aucune dégradation du PEO lors du cyclage. Il est donc important de continuer à étudier ce système en optimisant la formulation des encres d'électrodes et du procédé de fabrication ce qui permettrait probablement d'obtenir de biens meilleurs cyclages électrochimiques.

Le mélange COF-5 imprégné (à 50 % en masse) avec le PEO + sel de lithium est un bon conducteur ionique. Il pourrait être très intéressant comme électrolyte en optimisant la formulation et la fabrication des films. Un COF-5 imprégné, de sel de lithium sans activité électrochimique, en plus grande proportion dans un PEO de masse molaire plus faible pour avoir une  $T_g$  beaucoup plus basse, permettrait probablement d'avoir une bonne conductivité ionique et une bonne stabilité mécanique pour le cyclage.



# Conclusion générale et Perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était d'étudier la réactivité interfaciale entre des matériaux organiques électroactifs à haut et bas potentiel et des électrolytes solides inorganiques et organiques. Cette étude a été menée dans l'objectif d'apporter la preuve de faisabilité d'un nouveau type de système d'accumulateur tout-solide écologique et éthique. En ce sens, nous avons étudié plusieurs matériaux actifs dans deux systèmes différents. Le premier était un système à électrolyte solide sulfure inorganique très connu (l'argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ) qui devait nous permettre de comprendre les mécanismes de réactivité des matériaux actifs. Le deuxième était un électrolyte solide organique qui nous a permis d'étudier un système tout solide tout organique.

## 5.5 Conclusion sur les systèmes à l'argyrodite

Nous avons pu voir dans les chapitres 3 et 4 grâce à l'XPS que les matériaux organiques que l'on a étudié en tant qu'électrode positive (dérivés quinoniques ou diimides aromatiques) ou en tant qu'électrode négative ne montrent aucune réactivité de contact après mélange avec l'argyrodite bien qu'une grande partie de ces matériaux aient un potentiel d'échange hors de la fenêtre de stabilité de l'argyrodite. La seule exception est la TCNQ et son complexe à transfert de charge TTF-TCNQ. Ces deux matériaux montrent une réactivité de contact avec l'argyrodite induisant systématiquement une réduction importante du matériau actif et une légère oxydation de l'argyrodite lors de la fabrication des composites d'électrodes et qui se stabilise après 24h. Cette réactivité n'est pas obligatoirement mauvaise si elle se limite à l'extrême surface des particules et si elle forme un interface passivante, mais rien ne nous a permis de confirmer qu'elle était passivante. Au contraire, on observe que cette réactivité gêne le cyclage de  $\text{LiTCNQ}$  car lors des phases de charges cette réactivité empêche la délithiation de la  $\text{LiTCNQ}$ .

Dans le cas des systèmes MOE //  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  //  $\text{LiIn}$ , les résultats de cyclage électrochimique se sont avérés très décevants. Les courbes de cyclage obtenues avec la plupart des matériaux actifs testés ont toutes une allure très similaire et très proche de l'activité électrochimique de réduction de l'argyrodite. De plus, on a observé à chaque fois une très forte polarisation très souvent supérieure à 1.5 V. Les analyses XPS après cyclage ont montré qu'il n'y avait pas de traces de cyclage ou de réactivité/dégradation des différents matériaux actifs. On a pu, à *contrario*, observer des marqueurs connus de la réduction et de l'oxydation de l'argyrodite avec de fortes augmentations des quantités de  $\text{Li}_2\text{S}$  et de  $\text{P}_2\text{S}_x$ .



En effet, les analyses XPS nous ont montré que le cyclage avait lieu à la fois sur l'activité électrochimique de matériau actif et à la fois sur l'activité électrochimique de l'argyrodite.

D'une manière générale, il y a quatre facteurs qui peuvent expliquer les très mauvaises performances électrochimiques observées. Ces facteurs sont soit directement liés à la technologie tout-solide inorganique, qui utilise une mise en forme par frittage à froid de poudres, soit directement liés aux propriétés physico-chimique des matériaux organiques électroactifs étudiés. Le premier facteur est la réactivité chimique interfaciale de certains matériaux actifs avec l'argyrodite entraînant la création d'une interface isolante ou empêchant la charge du matériau actif par réduction du matériau par simple contact avec l'argyrodite. Le deuxième facteur est le manque de conductivité électronique du matériau actif ou de l'électrode composite. Ce manque de conductivité entraîne une très forte résistance de transfert électronique limitant ainsi très fortement la réactivité électrochimique. La majorité des matériaux actifs étudiés ont une forte délocalisation électronique intramoléculaire mais leur conductivité électronique reste souvent très faible. Le troisième facteur est un manque de conductivité ionique du matériau actif qui limiterait fortement l'insertion des ions lithiums à l'intérieur des particules. Il n'y aurait que l'extrême surface des particules actives qui pourrait insérer des ions lithium. Le dernier facteur est un mauvais contact entre les particules des différents composants de l'électrode (matériau actif, électrolyte et carbone conducteur) qui pourrait augmenter très fortement la surtension électrochimique rendant l'insertion des ions lithium impossible.

L'argyrodite est un très bon électrolyte solide inorganique mais elle souffre de sa faible fenêtre de stabilité et de sa forte réactivité en réduction et en oxydation et probablement des propriétés mécaniques très différentes des matériaux actifs organiques. Ces problèmes rendent l'argyrodite incompatible avec une grande majorité des matériaux actifs organiques.

## 5.6 Conclusion sur les systèmes tout organiques

Nous avons pu voir que le COF-5 imprégné de LiI montre une bonne stabilité avec les matériaux actifs étudiés (PDI et LiTCNQ) nous indiquant une stabilité électrochimique du COF-5@LiI à environ 3,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li. De plus, la conductivité ionique qu'il a à 70°C ( $3.4 \cdot 10^{-3}$  S/cm) en fait un très bon candidat pour être un électrolyte organique solide. Cependant, les manipulations de lithiation *in-situ* réalisées au laboratoire et au synchrotron montrent que le COF-5 réagit avec lithium métal et a la possibilité d'insérer des ions lithium ce qui limite son intérêt en tant qu'électrolyte. Le COF-5 imprégné a quand même

une fenêtre de stabilité électrochimique suffisante pour envisager son utilisation comme additif d'électrolyte solide.

Il est aussi très important de noter l'apport des analyses XPS réalisées après lithiation *in-situ*. Ces manipulations nous ont permis d'étudier la réactivité et la signature des matériaux actifs après réduction mais aussi, et surtout, d'étudier la stabilité des électrolytes organiques vis-à-vis du lithium ce qui est particulièrement important lorsqu'on développe un nouveau type de système. Cependant, les résultats électrochimiques ne sont pas du tout satisfaisants. Pour ces systèmes, nous avons décidé d'utiliser les mêmes méthodes de formulation d'électrode ou de mise en forme par pressage de poudre à froid et il est fort probable que ces méthodes ne soient pas adaptées au COFs. A ce stade du développement, il est nécessaire de continuer à travailler à l'optimisation des formulations des composites d'électrodes et des pressions de fabrication des batteries ou même à développer une nouvelle méthode de mise en forme. Il est aussi important de continuer à étudier COFs et les nombreuses possibilités de modifications comme le greffage de groupement conducteur (anion TFSI) pour améliorer la conductivité à température ambiante et donc les performances en cyclage.

Au vu des performances des COFs, nous avons étudié des systèmes LMP PEO. Objectivement et comparativement avec ce qu'il se fait avec des matériaux actifs inorganiques, nos systèmes n'ont pas montré des résultats particulièrement bons. Cependant, ils sont bien meilleurs que tous les systèmes basés sur l'argyrodite que nous avons pu étudier et nous donnent donc de très bons espoirs pour la suite des études et des batteries organiques tout solides. Etant donné que l'on a toujours un bon premier cycle, les pertes de capacités ou les courts-circuits que l'on a observé lors des cyclages sont probablement liés à un problème de stabilité mécanique des électrodes ou de la couche d'électrolyte qui est, elle aussi, partiellement liquide à 70°C.

Dans l'idée d'améliorer la conductivité et la stabilité mécanique des systèmes au PEO nous avons inclus du COF-5 imprégné dans la formulation des électrodes. Les systèmes LMP COF/PEO que nous avons étudiés ont montré de bonnes performances malgré le fait que nous n'avons fait aucune optimisation de formulation ou de fabrication. Nous n'avons noté aucune dégradation de l'électrolyte ou des matériaux actifs (PDI et LiTCNQ) lors du cyclage. Cependant, la présence de diiode à la fin des cyclages nous montre que le LiI n'était pas un choix adéquat pour la conduction des ions lithium dans nos électrodes car les iodures réagissent eux aussi à un potentiel d'environ 3,2 V vs Li<sup>+</sup>/Li car les iodures interagissent avec la case vacante du bore contenu dans le bore ce qui diminue légèrement

leur potentiel thermodynamique théorique (3,6 V vs Li<sup>+</sup>/Li).

Avec les systèmes LMP au COF/PEO, la LiTCNQ nous a montré de loin les résultats plus prometteurs malgré une réoxydation partielle du matériau actif lors de la fabrication des électrodes. De plus, comme la TCNQ a un potentiel un peu inférieur au PDI on n'observe ni réactivité de l'iodure de lithium ni de dégradation du PEO ou de la LiTCNQ lors du cyclage. Il est donc important de continuer à étudier ce système en optimisant la formulation des encres d'électrodes et du procédé de fabrication ce qui permettrait probablement d'obtenir un bien meilleur cyclage.

## 5.7 Perspectives

Lors de ces travaux de thèse nous avons pu voir que les batteries organiques tout solide sont au tout début de leur développement. Cependant, même si elles n'offrent pas de bons résultats pour le moment, elles sont assurément une technologie d'avenir. A ce stade, il nous paraît important de mettre l'accent sur plusieurs axes qui semblent particulièrement intéressants pour le futur.

Premièrement, les manipulations de lithiation in-situ se sont montrées particulièrement intéressantes et nous permettent d'étudier la réactivité de tous les matériaux vis-à-vis des métaux alcalins. Le développement et l'installation d'un évaporateur thermique sur la chambre de préparation ou d'analyses de l'XPS du laboratoire pourrait être très intéressant pour le futur et pour toutes les prochaines études sur le développement de batteries métal-ion. Il nous permettrait de faire une grande partie des expérimentations de lithiation au laboratoire et d'être moins dépendant du synchrotron de la plateforme SOLEIL où le temps de faisceau est difficile à obtenir.

Deuxièmement, les possibilités infinies des COFs en termes de structure et de modifications par greffage ou imprégnation sont particulièrement intéressantes pour le développement de nouveaux électrolytes. Les COFs pourraient même être intéressants pour développer de nouveaux matériaux actifs étant donné la possibilité de les rendre conducteurs électroniques et les possibilités de greffage de groupes électroactifs.

Troisièmement, les dérivés de la TCNQ nous ont offert les meilleurs résultats du projet mais les performances restent très loin du plein potentiel de ces matériaux. Ils pourraient offrir des capacités et des tensions de sortie bien plus importantes ce qui rapprocherait cette technologie des systèmes Li-ion inorganiques. De plus, la compréhension de la réactivité

des complexes à transfert de charges pourrait nous permettre de les utiliser à meilleur escient et d'avoir très bonne conductivité électronique des électrodes en se passant de carbone conducteur.

Pour finir, il nous semble particulièrement important de continuer à étudier les systèmes LMP COF/PEO. Le mélange du COF-5 avec le PEO et un sel de lithium semble être un très bon conducteur ionique et il serait intéressant comme électrolyte. En optimisant la formulation et la fabrication des films, il est fort probable que l'on puisse obtenir des conductivités ioniques proches de celle de l'argyrodite avec une très bonne stabilité mécanique. Un COF ayant de base une bonne conductivité ionique mélangé à un PEO, ayant une masse molaire plus faible (pour avoir une Tg beaucoup plus basse) et à un sel de lithium sans activité électrochimique, permettrait probablement d'obtenir un électrolyte solide ayant une bonne conductivité ionique à température ambiante tout en limitant la croissance de dendrite de lithium.

Toutes ces études permettraient de développer un système de batteries performantes, écologiques et éthiques. Cependant, il ne faut pas négliger qu'actuellement les filières d'approvisionnement pour la chimie organique sont principalement basées sur le pétrole. Il serait donc important de s'intéresser aux sources alternatives de carbone pour la chimie fine. De plus, il paraît évident que, bien que ces systèmes soient très intéressants, ils ont aussi leurs limites et il ne faut donc pas négliger les autres technologies actuellement en développement comme l'hydrogène.



# Bibliographie

- [1] Gaston Planté. *Recherches sur l'électricité*, volume 1. Gaston Planté, a. fourneaux edition, 1879. (Cité en page 5.)
- [2] Thomas B. Reddy and David Linden, editors. *Chapitre 16. Lead-Acid Batteries in Linden's handbook of batteries*. McGraw-Hill, New York, 4th ed edition, 2011. (Cité en page 5.)
- [3] Thomas B. Reddy and David Linden, editors. *Chapitre 17. Valve regulated Lead-Acid Batteries in Linden's handbook of batteries*. McGraw-Hill, New York, 4th ed edition, 2011. (Cité en page 5.)
- [4] Thomas B. Reddy and David Linden, editors. *Chapitre 14. Lithium primary batteries in Linden's handbook of batteries*. McGraw-Hill, New York, 4th ed edition, 2011. (Cité en page 6.)
- [5] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, and J.B. Goodenough.  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0 < x < 1$ ): A new cathode material for batteries of high energy density. *Materials Research Bulletin*, 15(6) :783–789, June 1980. (Cité en page 7.)
- [6] R. Yazami and Ph. Touzain. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources*, 9(3) :365–371, January 1983. (Cité en page 7.)
- [7] Thomas B. Reddy and David Linden, editors. *Chapitre 26. Lithium-ion batteries in Linden's handbook of batteries*. McGraw-Hill, New York, 4th ed edition, 2011. (Cité en pages 7, 28, 29 et 30.)
- [8] D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, J.N. Carides, and J.V. Waszczak. Topochemical reactions of rutile related structures with lithium. *Materials Research Bulletin*, 13(12) :1395–1402, December 1978. (Cité en page 7.)
- [9] M. Lazzari and B. Scrosati. A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 127(3) :773–774, March 1980. (Cité en page 7.)
- [10] Rosamaría Fong, Ulrich von Sacken, and J. R. Dahn. Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(7) :2009–2013, July 1990. Publisher : The Electrochemical Society. (Cité en page 7.)
- [11] Jan N. Reimers and J. R. Dahn. Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of Lithium Intercalation in  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ . *Journal of The Electrochemical*

- Society*, 139(8) :2091–2097, August 1992. Publisher : The Electrochemical Society. (Cité en page 7.)
- [12] J.-M. Tarascon and M. Armand. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature*, 414(6861) :359–367, November 2001. (Cité en page 7.)
- [13] Anne de Guibert. Batteries pour le stockage de l'énergie, November 2009. (Cité en page 7.)
- [14] Bruce Dunn, Haresh Kamath, and Jean-Marie Tarascon. Electrical Energy Storage for the Grid : A Battery of Choices. *Science*, 334(6058) :928–935, November 2011. Publisher : American Association for the Advancement of Science. (Cité en page 10.)
- [15] E. Peled. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(12) :2047–2051, December 1979. Publisher : The Electrochemical Society. (Cité en page 11.)
- [16] 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. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 134 :1–21, December 2018. (Cité en page 11.)
- [17] M Wohlfahrt-Mehrens, C Vogler, and J Garche. Aging mechanisms of lithium cathode materials. *Journal of Power Sources*, 127(1) :58–64, March 2004. (Cité en page 13.)
- [18] Francois-Xavier Destors. Norilsk, l'étreinte de glace, 2017. (Cité en page 14.)
- [19] D. L. Williams, J. J. Byrne, and J. S. Driscoll. A High Energy Density Lithium/Dichloroisocyanuric Acid Battery System. *Journal of The Electrochemical Society*, 116(1) :2, 1969. Publisher : The Electrochemical Society. (Cité en page 14.)
- [20] Alae Eddine LAKRAYCHI. *Conception d'une batterie "tout-organique" avec une tension de sortie supérieur à 2V*. doctorat, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, 2017. (Cité en pages 15, 23 et 75.)
- [21] H. Alt, H. Binder, A. Köhling, and G. Sandstede. Investigation into the use of quinone compounds-for battery cathodes. *Electrochimica Acta*, 17(5) :873–887, May 1972. (Cité en pages 16 et 18.)
- [22] Shin-Ichi Tobishima, Jun-Ichi Yamaki, and Akihiko Yamaji. Electrochemical reactivity of aromatic compounds for use in Li cells. *Journal of Applied Electrochemistry*, 14(6) :721–729, November 1984. (Cité en page 16.)

- [23] Andrew J. Wain, Gregory G. Wildgoose, Charles G. R. Heald, Li Jiang, Timothy G. J. Jones, and Richard G. Compton. Electrochemical ESR and Voltammetric Studies of Lithium Ion Pairing with Electrogenerated 9,10-Anthraquinone Radical Anions Either Free in Acetonitrile Solution or Covalently Bound to Multiwalled Carbon Nanotubes. *J. Phys. Chem. B*, 109(9) :3971–3978, March 2005. (Cité en page 16.)
- [24] Klaus Deuchert and Siegfried Hünig. Multistage Organic Redox Systems—A General Structural Principle. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 17(12) :875–886, December 1978. (Cité en page 16.)
- [25] Sébastien Gottis, Anne-Lise Barrès, Franck Dolhem, and Philippe Poizot. Voltage Gain in Lithiated Enolate-Based Organic Cathode Materials by Isomeric Effect. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(14) :10870–10876, July 2014. Publisher : American Chemical Society. (Cité en pages 16 et 17.)
- [26] John J. Shea and Chao Luo. Organic Electrode Materials for Metal Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12(5) :5361–5380, February 2020. (Cité en page 16.)
- [27] Birgit Esser, Franck Dolhem, Matthieu Becuwe, Philippe Poizot, Alexandru Vlad, and Daniel Brandell. A perspective on organic electrode materials and technologies for next generation batteries. *Journal of Power Sources*, 482 :228814, January 2021. (Cité en page 16.)
- [28] Yong Lu, Qiu Zhang, Lin Li, Zhiqiang Niu, and Jun Chen. Design Strategies toward Enhancing the Performance of Organic Electrode Materials in Metal-Ion Batteries. *Chem*, 4(12) :2786–2813, December 2018. (Cité en page 18.)
- [29] Roger C. Prince, P. Leslie Dutton, and J. Malcolm Bruce. Electrochemistry of ubiquinones : Menaquinones and plastoquinones in aprotic solvents. *FEBS Letters*, 160(1) :273–276, August 1983. (Cité en page 18.)
- [30] Yiwen Wu, Ronghua Zeng, Junmin Nan, Dong Shu, Yongcai Qiu, and Shu-Lei Chou. Quinone Electrode Materials for Rechargeable Lithium/Sodium Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 7(24) :1700278, December 2017. (Cité en pages 18 et 19.)
- [31] Takahisa Kogure, Naoki Wakisaka, Hiroaki Takaku, and Masamichi Takagi. Efficient production of 2-deoxy-scylo-inosose from d-glucose by metabolically engineered recombinant *Escherichia coli*. *J Biotechnol*, 129(3) :502–509, May 2007. (Cité en page 18.)
- [32] Jeremy M. Berg, Neil D. Clarke, Lubert Stryer, and John L. Tymoczko. *Biochemistry*. W.H. Freeman, New York, NY, 2002. (Cité en page 18.)



- [33] Qing Zhao, Zhiqiang Zhu, and Jun Chen. Molecular Engineering with Organic Carbonyl Electrode Materials for Advanced Stationary and Redox Flow Rechargeable Batteries. *Adv. Mater.*, 29(48) :1607007, December 2017. (Cité en pages 18 et 21.)
- [34] Viorica-Alina Oltean, Stéven Renault, Mario Valvo, and Daniel Brandell. Sustainable Materials for Sustainable Energy Storage : Organic Na Electrodes. *Materials*, 9(3), 2016. (Cité en page 19.)
- [35] Eun Jin Son, Jae Hong Kim, Kayoung Kim, and Chan Beum Park. Quinone and its derivatives for energy harvesting and storage materials. *J. Mater. Chem. A*, 4(29) :11179–11202, 2016. (Cité en page 19.)
- [36] Shengnan Zhang, Shan Ren, Dongmei Han, Min Xiao, Shuanjin Wang, Luyi Sun, and Yuezhong Meng. A Highly Immobilized Organic Anode Material for High Performance Rechargeable Lithium Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, page 10, 2020. (Cité en page 19.)
- [37] Catherine R DeBlase and Ryan P Bisbey. Rapid and Efficient Redox Processes within 2D Covalent Organic Framework Thin Films. *ACS Nano*, 9(3) :6, 2015. (Cité en page 19.)
- [38] Ki Chul Kim, Tianyuan Liu, Seung Woo Lee, and Seung Soon Jang. First-Principles Density Functional Theory Modeling of Li Binding : Thermodynamics and Redox Properties of Quinone Derivatives for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.*, 138(7) :2374–2382, February 2016. (Cité en pages 19 et 65.)
- [39] Katsuhiko Naoi, Shunzo Suematsu, and Ari Manago. Electrochemistry of Poly(1,5-diaminoanthraquinone) and Its Application in Electrochemical Capacitor Materials. *J. Electrochem. Soc.*, 147(2) :420–426, February 2000. (Cité en page 19.)
- [40] Bernhard Häupler, Andreas Wild, and Ulrich S. Schubert. Carbonyls : Powerful Organic Materials for Secondary Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 5(11) :1402034, June 2015. (Cité en page 19.)
- [41] Philippe Poizot and Franck Dolhem. Clean energy new deal for a sustainable world : from non-CO<sub>2</sub> generating energy sources to greener electrochemical storage devices. *Energy Environ. Sci.*, 4(6) :2003–2019, 2011. Publisher : The Royal Society of Chemistry. (Cité en page 19.)
- [42] Mikhail Miroshnikov, Kizhmuri P. Divya, Ganguli Babu, Ashokkumar Meiyazhagan, Leela Mohana Reddy Arava, Pulickel M. Ajayan, and George John. Power from nature : designing green battery materials from electroactive quinone derivatives and organic polymers. *J. Mater. Chem. A*, 4(32) :12370–12386, 2016. Publisher : The Royal Society of Chemistry. (Cité en page 19.)

- [43] Qijiu Deng, Zongbin Luo, Rong Yang, and Jingze Li. Toward Organic Carbonyl-Contained Small Molecules in Rechargeable Batteries : A Review of Current Modified Strategies. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, page 21, 2020. (Cité en page 19.)
- [44] Meilin Liu, Steven J. Visco, and Lutgard C. De Jonghe. Electrode Kinetics of Organodisulfide Cathodes for Storage Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(3) :750–759, March 1990. Publisher : The Electrochemical Society. (Cité en page 19.)
- [45] Steven J. Visco and Lutgard C. DeJonghe. Ionic Conductivity of Organosulfur Melts for Advanced Storage Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 135(12) :2905–2909, December 1988. Publisher : The Electrochemical Society. (Cité en page 19.)
- [46] Rosario Carbone, Zhang J.Y., Zhan H., Tang J., Zhan L.Z., Song Z.P., Zhou Y.H., and Zhan C.M. Thioether Bond Containing Polymers as Novel Cathode Active Materials for Rechargeable Lithium Batteries in Energy Storage in the Emerging Era of Smart Grids. InTech, September 2011. (Cité en page 20.)
- [47] Leonid A. Sazanov. A giant molecular proton pump : structure and mechanism of respiratory complex I. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, 16(6) :375–388, June 2015. (Cité en page 20.)
- [48] Retsu Miura. Versatility and specificity in flavoenzymes : Control mechanisms of flavin reactivity. *Chem. Record*, 1(3) :183–194, 2001. (Cité en page 20.)
- [49] Minah Lee, Jihyun Hong, Dong-Hwa Seo, Dong Heon Nam, Ki Tae Nam, Kisuk Kang, and Chan Beum Park. Redox Cofactor from Biological Energy Transduction as Molecularly Tunable Energy-Storage Compound. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 52(32) :8322–8328, August 2013. (Cité en page 20.)
- [50] Jihyun Hong, Minah Lee, Byungju Lee, Dong-Hwa Seo, Chan Beum Park, and Kisuk Kang. Biologically inspired pteridine redox centres for rechargeable batteries. *Nature Communications*, 5(1) :5335, October 2014. (Cité en page 20.)
- [51] Tyler B. Schon, Andrew J. Tilley, Colin R. Bridges, Mark B. Miltenburg, and Dwight S. Seferos. Bio-Derived Polymers for Sustainable Lithium-Ion Batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 26(38) :6896–6903, October 2016. (Cité en page 20.)
- [52] Hua Wang, Yun Yang, and Lin Guo. Renewable-Biomolecule-Based Electrochemical Energy-Storage Materials. *Adv. Energy Mater.*, 7(23) :1700663, December 2017. (Cité en page 20.)
- [53] Stéphanie Legoupy, Estelle Lebègue, and Charles Cougnon. Preparation of a tetrahydroxyphenazine-modified carbon as cathode material for supercapacitor in

- aqueous acid electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 70 :47–50, September 2016. (Cité en page 20.)
- [54] Shinsuke Nishida, Yosuke Yamamoto, Takeji Takui, and Yasushi Morita. Organic Rechargeable Batteries with Tailored Voltage and Cycle Performance. *ChemSusChem*, 6(5) :794–797, May 2013. (Cité en page 21.)
- [55] Yuki Hanyu and Itaru Honma. Rechargeable quasi-solid state lithium battery with organic crystalline cathode. *Scientific Reports*, 2(1) :453, June 2012. (Cité en pages 21, 137 et 144.)
- [56] Qingli Zou, Weikun Wang, Anbang Wang, Zhongbao Yu, and Keguo Yuan. Preparation of the tetrahydro-hexaquinone as a novel cathode material for rechargeable lithium batteries. *Materials Letters*, 117 :290–293, February 2014. (Cité en page 21.)
- [57] Yanliang Liang, Zhanliang Tao, and Jun Chen. Organic Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2(7) :742–769, July 2012. (Cité en page 21.)
- [58] Dong Jun Kim, Sang Hyun Je, Srinivasan Sampath, Jang Wook Choi, and Ali Coskun. Effect of N-substitution in naphthalenediimides on the electrochemical performance of organic rechargeable batteries. *RSC Adv.*, 2(21) :7968–7970, 2012. Publisher : The Royal Society of Chemistry. (Cité en page 21.)
- [59] Dongyang Chen, Alyssa-Jennifer Avestro, Zonghai Chen, Junling Sun, Shuanjin Wang, Min Xiao, Zach Erno, Mohammed M. Algaradah, Majed S. Nassar, Khalil Amine, Yuezhong Meng, and J. Fraser Stoddart. A Rigid Naphthalenediimide Triangle for Organic Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.*, 27(18) :2907–2912, May 2015. (Cité en page 21.)
- [60] Zhiping Song and Haoshen Zhou. Towards sustainable and versatile energy storage devices : an overview of organic electrode materials. *Energy Environ. Sci.*, 6(8) :2280–2301, 2013. Publisher : The Royal Society of Chemistry. (Cité en pages 22, 23 et 24.)
- [61] K Nakahara, S Iwasa, M Satoh, Y Morioka, J Iriyama, M Suguro, and E Hasegawa. Rechargeable batteries with organic radical cathodes. *Chemical Physics Letters*, 359(5) :351–354, June 2002. (Cité en page 22.)
- [62] Simon Muench, Andreas Wild, Christian Friebe, Bernhard Häupler, Tobias Janoschka, and Ulrich S. Schubert. Polymer-Based Organic Batteries. *Chem. Rev.*, 116(16) :9438–9484, August 2016. (Cité en page 22.)
- [63] Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, and Alan J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers : halogen

- derivatives of polyacetylene, (CH). *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1(16) :578–580, 1977. Publisher : The Royal Society of Chemistry. (Cité en page 23.)
- [64] Wenfei Wei, Long Li, Lei Zhang, Jianhe Hong, and Gang He. An all-solid-state Li-organic battery with quinone-based polymer cathode and composite polymer electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 90 :21–25, May 2018. (Cité en page 23.)
- [65] Tsutomu Matsunaga, Hideharu Daifuku, Tadashi Nakajima, and Takahiro Kawagoe. Development of polyaniline–lithium secondary battery. *Polym. Adv. Technol.*, 1(1) :33–39, February 1990. (Cité en page 23.)
- [66] E. M. Genies, P. Hany, and Ch. Santier. A rechargeable battery of the type polyaniline/propylene carbonate-LiClO<sub>4</sub>/Li-Al. *Journal of Applied Electrochemistry*, 18(5) :751–756, September 1988. (Cité en page 23.)
- [67] Mukul D. Tikekar, Snehashis Choudhury, Zhengyuan Tu, and Lynden A. Archer. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries. *Nature Energy*, 1(9) :16114, September 2016. (Cité en page 24.)
- [68] Yongming Sun, Nian Liu, and Yi Cui. Promises and challenges of nanomaterials for lithium-based rechargeable batteries. *Nature Energy*, 1(7) :16071, June 2016. (Cité en page 24.)
- [69] Xin-Bing Cheng, Rui Zhang, Chen-Zi Zhao, Fei Wei, Ji-Guang Zhang, and Qiang Zhang. A Review of Solid Electrolyte Interphases on Lithium Metal Anode. *Adv. Sci.*, 3(3) :1500213, March 2016. (Cité en page 24.)
- [70] Peng Bai, Ju Li, Fikile R. Brushett, and Martin Z. Bazant. Transition of lithium growth mechanisms in liquid electrolytes. *Energy Environ. Sci.*, 9(10) :3221–3229, 2016. Publisher : The Royal Society of Chemistry. (Cité en page 24.)
- [71] Kenichi Oyaizu, Wonsung Choi, and Hiroyuki Nishide. Functionalization of poly(4-chloromethylstyrene) with anthraquinone pendants for organic anode-active materials. *Polym. Adv. Technol.*, 22(8) :1242–1247, August 2011. (Cité en page 25.)
- [72] Kenichi Oyaizu, Akihiko Hatemata, Wonsung Choi, and Hiroyuki Nishide. Redox-active polyimide/carbon nanocomposite electrodes for reversible charge storage at negative potentials : expanding the functional horizon of polyimides. *J. Mater. Chem.*, 20(26) :5404–5410, 2010. Publisher : The Royal Society of Chemistry. (Cité en page 25.)
- [73] Takeo Suga, Shuhei Sugita, Hiroki Ohshiro, Kenichi Oyaizu, and Hiroyuki Nishide. p- and n-Type Bipolar Redox-Active Radical Polymer : Toward Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Devices with Variable Configuration. *Adv. Mater.*, 23(6) :751–754, February 2011. (Cité en page 25.)

- [74] Takeo Suga, Yong-Jin Pu, Shinji Kasatori, and Hiroyuki Nishide. Cathode- and Anode-Active Poly(nitroxystyrene)s for Rechargeable Batteries : p- and n-Type Redox Switching via Substituent Effects. *Macromolecules*, 40(9) :3167–3173, May 2007. (Cité en page 25.)
- [75] Takeo Suga, Hiroki Ohshiro, Shuhei Sugita, Kenichi Oyaizu, and Hiroyuki Nishide. Emerging N-Type Redox-Active Radical Polymer for a Totally Organic Polymer-Based Rechargeable Battery. *Adv. Mater.*, 21(16) :1627–1630, April 2009. (Cité en page 25.)
- [76] Yinghui YIN. Optimization of Organic Electrode for LIB : Formulation and Solid-state Technique. Master's thesis, UPJV, LRCS, Amiens, France, 2014. (Cité en pages 26, 65, 92 et 177.)
- [77] Lionel Fedele, Frederic Sauvage, Joackim Bois, Jean-Marie Tarascon, and Matthieu Becuwe. Lithium Insertion / De-Insertion Properties of -Extended Naphthyl-Based Dicarboxylate Electrode Synthesized by Freeze-Drying. *Journal of The Electrochemical Society*, page 8, 2014. (Cité en pages 26, 92 et 177.)
- [78] Hyun Ho Lee, Yuwon Park, Kyoung-Hee Shin, Kyu Tae Lee, and Sung You Hong. Abnormal Excess Capacity of Conjugated Dicarboxylates in Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6(21) :19118–19126, November 2014. (Cité en page 26.)
- [79] Handi Setiadi Cahyadi, Wendy William, Deepak Verma, Sang Kyu Kwak, and Jaehoon Kim. Enhanced Lithium Storage Capacity of a Tetralithium 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylate ( $\text{Li}_4\text{C}_{10}\text{H}_2\text{O}_8$ ) Salt Through Crystal Structure Transformation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10(20) :17183–17194, May 2018. (Cité en page 26.)
- [80] Akihiro Shimizu, Hiroki Kuramoto, Yutaka Tsujii, Toshiki Nokami, Yuu Inatomi, Nobuhiko Hojo, Hirotetsu Suzuki, and Jun-ichi Yoshida. Introduction of two lithiooxycarbonyl groups enhances cyclability of lithium batteries with organic cathode materials. *Journal of Power Sources*, 260 :211–217, August 2014. (Cité en page 26.)
- [81] Veerababu Medabalmi and Kothandaraman Ramanujam. Introduction of Carbonyl Groups : An Approach to Enhance Electrochemical Performance of Conjugated Dicarboxylate for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, page 7, 2017. (Cité en pages 26 et 92.)
- [82] M. Armand, S. Grugeon, H. Vezin, S. Laruelle, P. Ribière, P. Poizot, and J.-M. Tarascon. Conjugated dicarboxylate anodes for Li-ion batteries. *Nature Materials*, 8(2) :120–125, February 2009. (Cité en page 26.)

- [83] Xiaoyan Han, Feng Yi, Taolei Sun, and Jutang Sun. Synthesis and electrochemical performance of Li and Ni 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylates as anodes for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications*, 25 :136–139, November 2012. (Cité en page 27.)
- [84] Makoto Ue, Takashi Fujii, Zhi-Bin Zhou, Masayuki Takeda, and Shinichi Kinoshita. Electrochemical properties of Li[CnF<sub>2n</sub>+1BF<sub>3</sub>] as electrolyte salts for lithium-ion cells. *Solid State Ionics*, 177(3) :323–331, January 2006. (Cité en page 28.)
- [85] Jurgen Garche, Chris Dyer, Patrick T Moseley, Zempachi Ogumi, David AJ Rand, and Bruno Scrosati. *Encyclopedia of electrochemical power sources*. Newnes, 2013. (Cité en page 28.)
- [86] Alan B. McEwen, Stephen F. McDevitt, and Victor R. Koch. Nonaqueous Electrolytes for Electrochemical Capacitors : Imidazolium Cations and Inorganic Fluorides with Organic Carbonates. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4) :L84–L86, April 1997. Publisher : The Electrochemical Society. (Cité en page 29.)
- [87] Alan B. McEwen, Helen L. Ngo, Karen LeCompte, and Jay L. Goldman. Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications. *Journal of The Electrochemical Society*, 146(5) :1687–1695, May 1999. Publisher : The Electrochemical Society. (Cité en page 29.)
- [88] John Christopher Bachman, Sokseiha Muy, Alexis Grimaud, Hao-Hsun Chang, Nir Pour, Simon F. Lux, Odysseas Paschos, Filippo Maglia, Saskia Lupart, Peter Lamp, Livia Giordano, and Yang Shao-Horn. Inorganic Solid-State Electrolytes for Lithium Batteries : Mechanisms and Properties Governing Ion Conduction. *Chem. Rev.*, 116(1) :140–162, January 2016. (Cité en page 32.)
- [89] Michel Armand. Polymer solid electrolytes - an overview. *Solid State Ionics*, 9-10 :745–754, December 1983. (Cité en pages 33 et 45.)
- [90] Adrien Lassagne. *Synthèse et caractérisation de nouveaux électrolytes copolymères pour batteries lithium métal polymère*. doctorat, Université Grenoble Alpes, LEPMI, 2017. (Cité en page 33.)
- [91] Wangyu Li, Long Chen, Yunhe Sun, Congxiao Wang, Yonggang Wang, and Yongyao Xia. All-solid-state secondary lithium battery using solid polymer electrolyte and anthraquinone cathode. *Solid State Ionics*, 300 :114–119, February 2017. (Cité en page 33.)
- [92] Joon-Ho Shin, Wesley A. Henderson, and Stefano Passerini. Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 5(12) :1016–1020, December 2003. (Cité en page 33.)

- [93] Philippe Knauth. Inorganic solid Li ion conductors : An overview. *Solid State Ionics*, 180(14) :911–916, June 2009. (Cité en page 34.)
- [94] William D Richards, Lincoln J Miara, Yan Wang, Jae Chul Kim, and Gerbrand Ceder. Interface Stability in Solid-State Batteries. *Chem. Mater.*, page 8, 2016. (Cité en pages 34 et 36.)
- [95] Gaëlle Delaizir, Virginie Viallet, Abdelmaula Aboulaich, Renaud Bouchet, Laurence Tortet, Vincent Seznec, Mathieu Morcrette, Jean-Marie Tarascon, Patrick Rozier, and Mickael Dollé. The Stone Age Revisited : Building a Monolithic Inorganic LithiumIon Battery. *Adv. Funct. Mater.*, page 8, 2012. (Cité en page 34.)
- [96] Andrea La Monaca, Andrea Paoella, Abdelbast Guerfi, Federico Rosei, and Karim Zaghbi. Electrospun ceramic nanofibers as 1D solid electrolytes for lithium batteries. *Electrochemistry Communications*, 104 :106483, July 2019. (Cité en page 34.)
- [97] Venkataraman Thangadurai, Sumaletha Narayanan, and Dana Pinzaru. Garnet-type solid-state fast Li ion conductors for Li batteries : critical review. *Chem. Soc. Rev.*, 43(13) :4714–4727, 2014. Publisher : The Royal Society of Chemistry. (Cité en page 34.)
- [98] Abdelmaula Aboulaich, Renaud Bouchet, Gaëlle Delaizir, Vincent Seznec, Laurence Tortet, Mathieu Morcrette, Patrick Rozier, Jean-Marie Tarascon, Virginie Viallet, and Mickaël Dollé. A New Approach to Develop Safe AllInorganic Monolithic LiIon Batteries. *Adv. Energy Mater.*, page 5, 2011. (Cité en page 34.)
- [99] Yoshinori Noguchi, Eiji Kobayashi, Larisa S. Plashnitsa, Shigeto Okada, and Jun-ichi Yamaki. Fabrication and performances of all solid-state symmetric sodium battery based on NASICON-related compounds. *Electrochimica Acta*, 101 :59–65, July 2013. (Cité en page 34.)
- [100] 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  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  and  $\text{Li}_{1.2}\text{Zr}_{1.9}\text{Ca}_{0.1}(\text{PO}_4)_3$ . *Solid State Ionics*, 309 :63–70, October 2017. (Cité en page 34.)
- [101] Yifei Mo, Shyue Ping Ong, and Gerbrand Ceder. First Principles Study of the  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  Lithium Super Ionic Conductor Material. *Chem. Mater.*, 24(1) :15–17, January 2012. (Cité en page 34.)
- [102] Noriaki Kamaya, Kenji Homma, Yuichiro Yamakawa, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, Masao Yonemura, Takashi Kamiyama, Yuki Kato, Shigenori Hama, Koji Kawamoto, and Akio Mitsui. A lithium superionic conductor. *Nature Mater.*, 10(9) :682–686, September 2011. (Cité en pages 34 et 35.)

- [103] Ryoji Kanno, Takayuki Hata, Yoji Kawamoto, and Michihiko Irie. Synthesis of a new lithium ionic conductor, thio-LISICON–lithium germanium sulfide system. *Solid State Ionics*, page 8, 2000. (Cité en page 34.)
- [104] René Mercier, Jean-Pierre Malugani, Bernard Fahys, and Guy Robert. Superionic conduction in  $\text{Li}_2\text{S} - \text{P}_2\text{S}_5 - \text{LiI}$  - glasses. *Solid State Ionics*, 5 :663–666, October 1981. (Cité en page 34.)
- [105] R. P. Rao and S. Adams. Studies of lithium argyrodite solid electrolytes for all-solid-state batteries : Studies of lithium argyrodite solid electrolytes. *Phys. Status Solidi A*, 208(8) :1804–1807, August 2011. (Cité en page 35.)
- [106] Kian Kerman, Alan Luntz, Venkatasubramanian Viswanathan, Yet-Ming Chiang, and Zhebo Chen. Review—Practical Challenges Hindering the Development of Solid State Li Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.*, 164(7) :A1731–A1744, 2017. (Cité en page 35.)
- [107] Heng Wang, Chuang Yu, Swapna Ganapathy, Ernst R.H. van Eck, Lambert van Eijck, and Marnix Wagemaker. A lithium argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5}$  electrolyte with improved bulk and interfacial conductivity. *Journal of Power Sources*, 412 :29–36, February 2019. (Cité en page 35.)
- [108] Hans-Jörg Deiseroth, Shiao-Tong Kong, Hellmut Eckert, Julia Vannahme, Christof Reiner, Torsten Zaiß, and Marc Schlosser.  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$  : A Class of Crystalline Li-Rich Solids With an Unusually High  $\text{Li}^+$  Mobility. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47(4) :755–758, January 2008. (Cité en pages 35 et 37.)
- [109] Chuang Yu, Lambert van Eijck, Swapna Ganapathy, and Marnix 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. *Electrochimica Acta*, 215 :93–99, October 2016. (Cité en page 36.)
- [110] Zhixia Zhang, Long Zhang, Yanyan Liu, Chuang Yu, Xinlin Yan, Bo Xu, and Li-min Wang. Synthesis and characterization of argyrodite solid electrolytes for all-solid-state Li-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 747 :227–235, May 2018. (Cité en page 36.)
- [111] Sebastian Wenzel, Stefan J. Sedlmaier, Christian Dietrich, Wolfgang G. Zeier, and Juergen Janek. Interfacial reactivity and interphase growth of argyrodite solid electrolytes at lithium metal electrodes. *Solid State Ionics*, 318 :102–112, May 2018. (Cité en pages 36 et 59.)
- [112] So Yubuchi, Miwa Uematsu, Chie Hotehama, Atsushi Sakuda, Akitoshi Hayashi, and Masahiro Tatsumisago. An argyrodite sulfide-based superionic conductor synthesized by a liquid-phase technique with tetrahydrofuran and ethanol. *J. Mater.*



- Chem. A*, 7(2) :558–566, 2019. Publisher : The Royal Society of Chemistry. (Cité en page 36.)
- [113] Fabian J Simon, Matthias Hanauer, Anja Henss, and Felix H Richter. Properties of the Interphase Formed between Argyrodite-Type Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl and Polymer-Based PEO10 :LiTFSI. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, page 11, 2019. (Cité en page 37.)
- [114] Jérémie Auvergniot. *Etude des mécanismes aux interfaces électrode/électrolyte d'accumulateur Li-ion et Na-ion "bulk tout-solide"*. doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, 2017. (Cité en pages 37, 39, 41, 43, 64 et 74.)
- [115] Fei Xu, Shangbin Jin, Hui Zhong, Dingcai Wu, Xiaoqing Yang, Xiong Chen, Hao Wei, Ruowen Fu, and Donglin Jiang. Electrochemically active, crystalline, mesoporous covalent organic frameworks on carbon nanotubes for synergistic lithium-ion battery energy storage. *Scientific Reports*, 5(1) :8225, February 2015. (Cité en page 40.)
- [116] Omar M. Yaghi, Markus J. Kalmutzki, and Christian S. Diercks. *Linkages in Covalent Organic Frameworks in Introduction to Reticular Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, March 2019. (Cité en pages 40 et 127.)
- [117] José L. Segura, Sergio Royuela, and M. Mar Ramos. Post-synthetic modification of covalent organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.*, 48(14) :3903–3945, 2019. (Cité en pages 40, 127 et 129.)
- [118] Yiming Hu. Covalent organic framework based lithium-ion battery : Fundamental, design and characterization. *EnergyChem*, page 32, 2021. (Cité en page 40.)
- [119] Adrien P Cote, Annabelle I Benin, Nathan W Ockwig, Michael O'Keeffe, Adam J Matzger, and Omar M Yaghi. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *science*, 310 :6, 2005. (Cité en page 40.)
- [120] Isadora Berlanga, Maria Luisa Ruiz-González, José María González-Calbet, Jose Luis G. Fierro, Rubén Mas-Ballesté, and Félix Zamora. Delamination of Layered Covalent Organic Frameworks. *Small*, 7(9) :1207–1211, May 2011. (Cité en page 40.)
- [121] Xing Li, Qian Hou, Wei Huang, Hai-Sen Xu, Xiaowei Wang, Wei Yu, Runlai Li, Kun Zhang, Lu Wang, Zhongxin Chen, Keyu Xie, and Kian Ping Loh. Solution Processable Covalent Organic Framework Electrolytes for All-Solid-State Li Organic Batteries at 20 °C. *ACS Energy Lett.*, 5 :41, 2020. (Cité en page 40.)
- [122] Demetrius A Vazquez-Molina, Gavin S Mohammad-Pour, Chain Lee, W Logan, Xiangfeng Duan, James K Harper, and Fernando J Uribe-Romo. Mechanically

- Shaped 2-Dimensional Covalent Organic Frameworks Reveal Crystallographic Alignment and Fast Li-Ion Conductivity. *Journal of the American Chemical Society*, page 11, 2016. (Cité en page 40.)
- [123] Jérémie Auvergniot, Alice Cassel, Jean-Bernard Ledeuil, Virginie Viallet, Vincent Seznec, and Rémi Dedryvère. Interface Stability of Argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  toward  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ , and  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  in Bulk All-Solid-State Batteries. *Chem. Mater.*, 29(9) :3883–3890, May 2017. (Cité en page 41.)
- [124] Jérémie Auvergniot, Alice Cassel, Dominique Foix, Virgine Viallet, Vincent Seznec, and Rémi Dedryvère. Redox activity of argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  electrolyte in all-solid-state Li-ion battery : An XPS study. *Solid State Ionics*, 300 :78–85, February 2017. (Cité en page 41.)
- [125] Cedric Barcha. *Etude de la stabilité des interfaces dans les batteries tout solide au lithium*. doctorat, UPJV, LRCS, Amiens, France, 2021. (Cité en pages 41, 42, 43 et 64.)
- [126] Jonathan Lau, Ryan H. DeBlock, Danielle M. Butts, David S. Ashby, Christopher S. Choi, and Bruce S. Dunn. Sulfide Solid Electrolytes for Lithium Battery Applications. *Adv. Energy Mater.*, 8(27) :1800933, September 2018. (Cité en page 42.)
- [127] Jong-Wook Kim, Kwang-Sun Ji, Jae-Pil Lee, and Jong-Wan Park. Electrochemical characteristics of two types of PEO-based composite electrolyte with functional  $\text{SiO}_2$ . *Journal of Power Sources*, 119-121 :415–421, June 2003. (Cité en page 44.)
- [128] Thomas B. Reddy and David Linden, editors. *Chapitre 15. An introduction to secondary batteries in Linden's handbook of batteries*. McGraw-Hill, New York, 4th ed edition, 2011. (Cité en page 45.)
- [129] Louis Lacourcelle. *Chapitre 3. Electrochimie dans Traité de Galvanotechnique*, volume 1. Galve-conseils édition, galve-conseils édition edition, 1996. (Cité en page 47.)
- [130] Manik E. Bhosale and Kothandam Krishnamoorthy. Chemically Reduced Organic Small-Molecule-Based Lithium Battery with Improved Efficiency. *Chem. Mater.*, 27(6) :2121–2126, March 2015. (Cité en page 49.)
- [131] K. Siegbahn. *ESCA. Atomic, Molecular and Solid State Structure Studied by Means of Electron Spectroscopy*. Nova acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis. ser. 4. vol. 20. Royal Society of Sciences of Uppsala, 1 edition, 1967. (Cité en pages 49 et 55.)
- [132] C.R. Brundle, A.D. Baker, D.S. Urch, R.J. Celotta, R.H. Huebner, J.M. Dyke, N. Jonathan, A. Morris, W.E. Spicer, I. Lindau, C.J. Todd, W. Moddeman, K. Wittberg,

- C.E. Kuyatt, J.A.R. Samson, A. Dilks, D. Menzel, and J. Fuggle. *Electron spectroscopy : theory, techniques and applications*, volume 2. Academic Press, c.r. brundle & a.d. baker edition, 1978. (Cité en pages 50 et 55.)
- [133] Theodore E. Madey, Charles D. Wagner, and A. Joshi. Surface characterization of catalysts using electron spectroscopies : Results of a round-robin sponsored by ASTM committee D-32 on catalysts. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 10(4) :359–388, January 1977. (Cité en page 52.)
- [134] Yusuke Mizokawa, Hiroshi Iwasaki, Ryusuke Nishitani, and Shogo Nakamura. Esca studies of Ga, As, GaAs, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and As<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 14(2) :129–141, January 1978. (Cité en page 52.)
- [135] R.T. Lewis and M.A. Kelly. Binding-energy reference in X-ray photoelectron spectroscopy of insulators. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 20(1) :105–115, January 1980. (Cité en page 52.)
- [136] Tery L. Barr. An XPS study of Si as it occurs in adsorbents, catalysts, and thin films. *Applications of Surface Science*, 15(1) :1–35, April 1983. (Cité en page 52.)
- [137] Tran Minh Duc. Analyse de surface par ESCA - Principe et instrumentation. *Techniques de l'ingénieur*, 1(P2625 V2) :36, 1998. (Cité en page 56.)
- [138] J.H. Scofield. Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 8(2) :129–137, January 1976. (Cité en page 56.)
- [139] Sebastian Wenzel, Thomas Leichtweiss, Dominik Krüger, Joachim Sann, and Jürgen Janek. Interphase formation on lithium solid electrolytes—An in situ approach to study interfacial reactions by photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*, 278 :98–105, October 2015. (Cité en page 59.)
- [140] Lihong Zhao, Alae Eddine Lakraychi, Zhaoyang Chen, Yanliang Liang, and Yan Yao. Roadmap of Solid-State Lithium-Organic Batteries toward 500 Wh kg<sup>-1</sup>. *ACS Energy Lett.*, 6(9) :3287–3306, September 2021. (Cité en page 64.)
- [141] M et al Jamali. Effect of the Substitution Pattern of Diaminoanthraquinone on Some Physical Properties. *Journal of Solid State Chemistry*, page 8, January 1998. (Cité en page 66.)
- [142] Darren H S Tan, Erik A Wu, Han Nguyen, and Zheng Chen. Elucidating Reversible Electrochemical Redox of Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl Solid Electrolyte. *ACS Energy Letters*, page 10, 2019. (Cité en pages 69 et 91.)
- [143] Margaud Lécuyer, Joël Gaubicher, Anne-Lise Barrès, Franck Dolhem, Marc Deschamps, Dominique Guyomard, and Philippe Poizot. A rechargeable li-

- thium/quinone battery using a commercial polymer electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 55 :22–25, June 2015. (Cité en page 71.)
- [144] Anne-Lise Barrès, Joaquin Geng, Gaëtan Bonnard, Stéven Renault, Sébastien Gottis, Olivier Mentré, Christine Frayret, Franck Dolhem, and Philippe Poizot. High-Potential Reversible Li Deintercalation in a Substituted Tetrahydroxy-p-benzoquinone Dilithium Salt : An Experimental and Theoretical Study. *Chem. Eur. J.*, 18(28) :8800–8812, July 2012. (Cité en page 71.)
- [145] P. Ramesh and S. Sampath. Electrochemical and spectroscopic characterization of quinone functionalized exfoliated graphite. *Analyst*, 126(11) :1872–1877, November 2001. (Cité en page 72.)
- [146] A. E. Lakraychi, E. Deunf, K. Fahsi, P. Jimenez, J.-P. Bonnet, F. Djedaini-Pilard, M. Bécuwe, P. Poizot, and F. Dolhem. An air-stable lithiated cathode material based on a 1,4-benzenedisulfonate backbone for organic Li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 6(39) :19182–19189, 2018. (Cité en page 75.)
- [147] S. Fleutot, H. Martinez, J.C. Dupin, I. Baraille, C. Forano, G. Renaudin, and D. Gonbeau. Experimental (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) and theoretical studies of benzene based organics intercalated into layered double hydroxide. *Solid State Sciences*, 13(9) :1676–1686, September 2011. (Cité en page 76.)
- [148] Charles Daniel Wagner. *Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer, 1979. (Cité en page 76.)
- [149] Alessandro K. Jordão, Maria D. Vargas, Angelo C. Pinto, Fernando de C. da Silva, and Vitor F. Ferreira. Lawsone in organic synthesis. *RSC Adv.*, 5(83) :67909–67943, 2015. Publisher : The Royal Society of Chemistry. (Cité en page 80.)
- [150] Hailong Lyu, Xiao-Guang Sun, and Sheng Dai. Organic Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries : Past, Present, and Future. *Adv Energy Sustain Res*, 2(1) :2000044, January 2021. (Cité en page 84.)
- [151] Stéven Renault, Joaquin Geng, Franck Dolhem, and Philippe Poizot. Evaluation of polyketones with N-cyclic structure as electrode material for electrochemical energy storage : case of pyromellitic diimide dilithium salt. *Chem. Commun.*, 47(8) :2414–2416, 2011. Publisher : The Royal Society of Chemistry. (Cité en page 85.)
- [152] G. Beamson and D. Briggs. *High resolution XPS of organic polymers : the scienta ESCA300 Database*, volume 1. Wiley, John Wiley & Sons edition, 1993. (Cité en page 85.)

- [153] Samya Naqvi, Mahesh Kumar, and Rachana Kumar. Facile Synthesis and Evaluation of Electron Transport and Photophysical Properties of Photoluminescent PDI Derivatives. *ACS Omega*, 4(22) :19735–19745, November 2019. Publisher : American Chemical Society. (Cité en page 87.)
- [154] Mahsa Mohammadtaheri, Rajesh Ramanathan, and Vipul Bansal. Emerging applications of metal-TCNQ based organic semiconductor charge transfer complexes for catalysis. *Catalysis Today*, 278 :319–329, December 2016. (Cité en page 100.)
- [155] Ayman Nafady, Anthony P. O’Mullane, and Alan M. Bond. Electrochemical and photochemical routes to semiconducting transition metal-tetracyanoquinodimethane coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews*, 268 :101–142, June 2014. (Cité en page 100.)
- [156] Robert A. Heintz, Hanhua Zhao, Xiang Ouyang, Giulio Grandinetti, Jerry Cowen, and Kim R. Dunbar. New Insight into the Nature of Cu(TCNQ) : Solution Routes to Two Distinct Polymorphs and Their Relationship to Crystalline Films That Display Bistable Switching Behavior. *Inorg. Chem.*, 38(1) :144–156, January 1999. (Cité en page 100.)
- [157] John R Kirtley and Jochen Mannhart. When TTF met TCNQ. *Nature Materials*, 7 :2, 2008. (Cité en page 115.)
- [158] Helena Alves, Anna S. Molinari, Hangxing Xie, and Alberto F. Morpurgo. Metallic conduction at organic charge-transfer interfaces. *Nature Mater*, 7(7) :574–580, July 2008. (Cité en page 115.)
- [159] Biswanath Mukherjee and Moumita Mukherjee. High Performance Organic Thin Film Transistors with Solution Processed TTF-TCNQ Charge Transfer Salt as Electrodes. *Langmuir*, 27(17) :11246–11250, September 2011. (Cité en page 115.)
- [160] Heidi L. van de Wouw, Juan Chamorro, Michael Quintero, and Rebekka S. Klausen. Opposites Attract : Organic Charge Transfer Salts. *J. Chem. Educ.*, 92(12) :2134–2139, December 2015. (Cité en page 116.)
- [161] Boris Irié-Bi. *Préparation et évaluation d’électrolyte solide organique pour l’assemblage de batteries tout solide tout organique*. doctorat, Université de Picardie Jules Verne, LRCS, LG2A, December 2022. (Cité en pages 127, 128, 130, 133 et 181.)
- [162] Adrien P. Côté, Annabelle I. Benin, Nathan W. Ockwig, Michael O’Keeffe, Adam J. Matzger, and Omar M. Yaghi. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science*, 310(5751) :1166–1170, November 2005. Publisher : American Association for the Advancement of Science. (Cité en page 128.)

- [163] Rubén Mas-Ballesté, Cristina Gómez-Navarro, Julio Gómez-Herrero, and Félix Zamora. 2D materials : to graphene and beyond. *Nanoscale*, 3(1) :20–30, 2011. Publisher : The Royal Society of Chemistry. (Cité en page 129.)
- [164] Xing Li, Qian Hou, Wei Huang, and Hai-Sen Xu. Solution-processable covalent organic framework electrolytes for all-solid-state Li-organic batteries. *ACS Energy Lett.*, 1(5) :3598–3506, 2020. (Cité en page 129.)
- [165] Zhenbin Guo, Yuanyuan Zhang, Yu Dong, Jie Li, Siwu Li, Pengpeng Shao, Xiao Feng, and Bo Wang. Fast Ion Transport Pathway Provided by Polyethylene Glycol Confined in Covalent Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.*, 141(5) :1923–1927, February 2019. Publisher : American Chemical Society. (Cité en page 130.)
- [166] Demetrius A. Vazquez-Molina, Gavin S. Mohammad-Pour, Chain Lee, Matthew W. Logan, Xiangfeng Duan, James K. Harper, and Fernando J. Uribe-Romo. Mechanically Shaped Two-Dimensional Covalent Organic Frameworks Reveal Crystallographic Alignment and Fast Li-Ion Conductivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 138(31) :9767–9770, August 2016. Publisher : American Chemical Society. (Cité en page 130.)



# **Annexes**





# Autres matériaux actifs envisagés et données supplémentaires

## A.1 Le naphthalène di-carboxylate de lithium : Li<sub>2</sub>-NDC

Le naphthalène di-carboxylate de lithium (Li<sub>2</sub>-NDC) est une poudre blanche de formule brute C<sub>12</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Li<sub>2</sub> et dont la formule développée est montrée en figure 3.35. C'est un di-carboxylate de lithium poly-aromatique[76, 77] de masse molaire 227.9 g/mol avec un potentiel de 0.88 V vs Li<sup>+</sup>/Li.

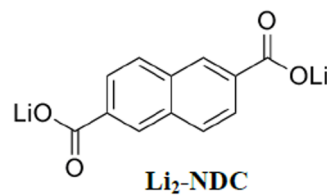


FIGURE A.1 – Formule développée du Li<sub>2</sub>-NDC

C'est un matériau de type n permettant l'échange de deux électrons lui donnant une capacité spécifique de 235.26 mAh/g selon la réaction montrée en figure 3.36. Les deux ions lithium présents au départ dans le Li<sub>2</sub>-NDC ne participent pas à l'activité électrochimique car ils sont les contre-ions de la base conjugués de l'acide naphthalène-dicarboxylique.

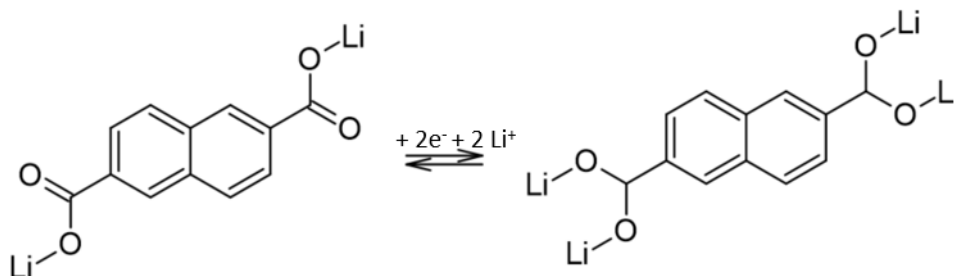


FIGURE A.2 – Réaction de cyclage du Li<sub>2</sub>-NDC

Le  $\text{Li}_2$ -NDC utilisé pour cette étude a été synthétisé par nos collaborateurs du LRCS (M. Becuwe et B. Irié-Bi) en solution aqueuse d'hydroxyde de lithium (sigma-aldrich, 98% et en excès de 25%) et à partir de l'acide naphthalène dicarboxylique (alpha-aesar, 98%) selon la réaction de la figure 3.37. Il est ensuite lavé trois fois à l'acétone puis séché à 80°C sous vide.

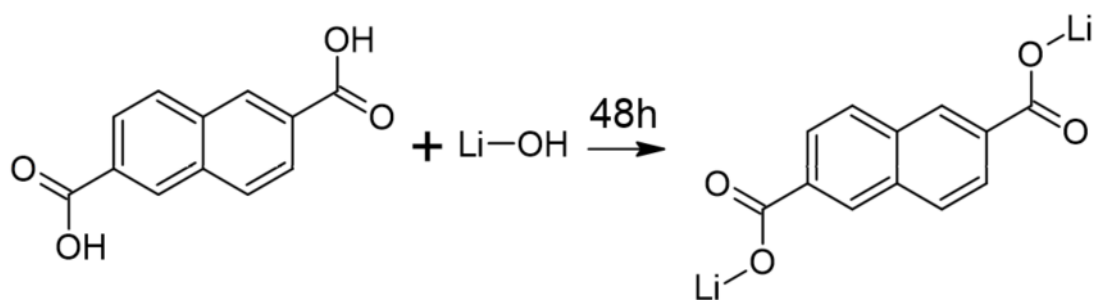


FIGURE A.3 – Réaction de synthèse du  $\text{Li}_2$ -NDC

En batterie à électrolyte liquide, en utilisant le LP30 ( $\text{LiPF}_6$  1 molaire dans EC/DEC), avec une composition d'électrode de 75% de matériau actif et 25% de carbone conducteur et face au lithium métal, Le  $\text{Li}_2$ -NDC permet d'obtenir 4 cycles à C/10 avec un plateau de réduction à 0.73V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . La première décharge permet d'insérer 2  $\text{Li}^+$  avec une réversibilité qui passe de 1.3 à 0.95 ion  $\text{Li}^+$  en 4 cycles avec une polarisation de moins de 0.5V.

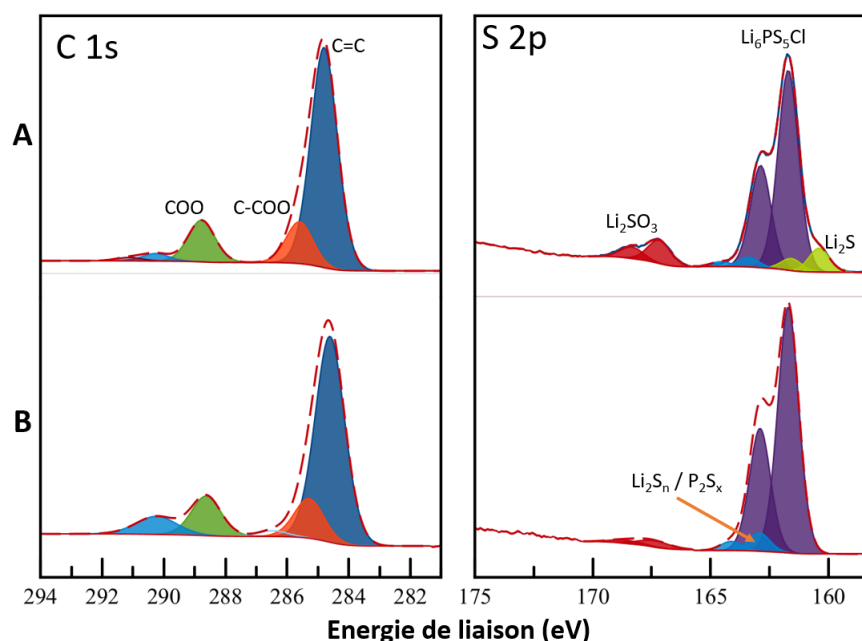


FIGURE A.4 – Spectres XPS des pics C 1s et S 2p de l'argyrodite, du Li<sub>2</sub>-NDC (A) et du mélange des deux (B)

Sur l'analyse XPS du Li<sub>2</sub>-NDC, on observe (sur le spectre C 1s du Li<sub>2</sub>-NDC en figure 3.38) 4 composantes à 284.8, 285.6, 288.8 et 290.3 eV. La composante à 290.3 eV correspond à un environnement carbonate et donc à une légère pollution. La composante à 288.8 eV correspond bien aux carbones des fonctions carboxylates et les deux composantes à 284.8 et 285.6 eV correspondent aux carbones aromatiques. En réalité le pic correspondant aux C=C aromatiques est asymétrique et le fit est meilleur lorsqu'on met deux composantes symétriques : une pour les carbones aromatiques seuls et une pour les carbones aromatiques portant les fonctions carboxylates (C-COOLi).

Après mélange avec l'argyrodite, l'analyse XPS, dont les spectres sont présentés en figure 3.38, montre très peu de changement sur le spectre du C 1s. Hormis l'augmentation de la composante à 290.3 eV correspondant aux carbonates de lithium. Sur le spectre du soufre S 2p, on observe uniquement la disparition du doublet à 160.4 eV correspondant au Li<sub>2</sub>S. L'augmentation de la quantité de carbonates est normale car c'est une pollution de surface présente naturellement dans l'argyrodite qui est synthétisée en salle sèche (à l'air sans humidité) et non en boîte à gants sous argon. La disparition du Li<sub>2</sub>S résulte d'une légère oxydation lors du mélange ce qui est très étonnant car on s'attend plus à une réduction de l'argyrodite au vu du potentiel du matériau actif. Il s'agit plus probablement d'une inhomogénéité de la quantité de Li<sub>2</sub> dans l'argyrodite

Par manque de temps et de conductivité électronique du matériau actif mais surtout à cause du fait que le matériau ne soit pas facilement obtainable sous sa forme réduite, le  $\text{Li}_2\text{-NDC}$  a été écarté et n'a donc pas été cyclé.

## A.2 Étude d'un complexe à transfert de charges : TTF-TCNQ

Le deuxième cyclage présenté dans le chapitre 4 a été fait face au composite de  $\text{LiIn}$  (qui permet d'avoir un bien meilleur contact entre le lithium et l'argyrodite et un bien meilleur échange d'ion  $\text{Li}^+$  dans l'électrode négative) mais n'a été fait que sur un cycle. Un cyclage plus long avec un système identique (dont la courbe de cyclage est présentée ci-dessous) a été fait pour étudier l'impact du composite  $\text{LiIn}$  sur plus de cycle et pour pouvoir comparer réellement avec le cyclage fait face à une feuille de  $\text{LiIn}$ . Cependant, on n'observe pas de rétention de capacité après le premier cycle.

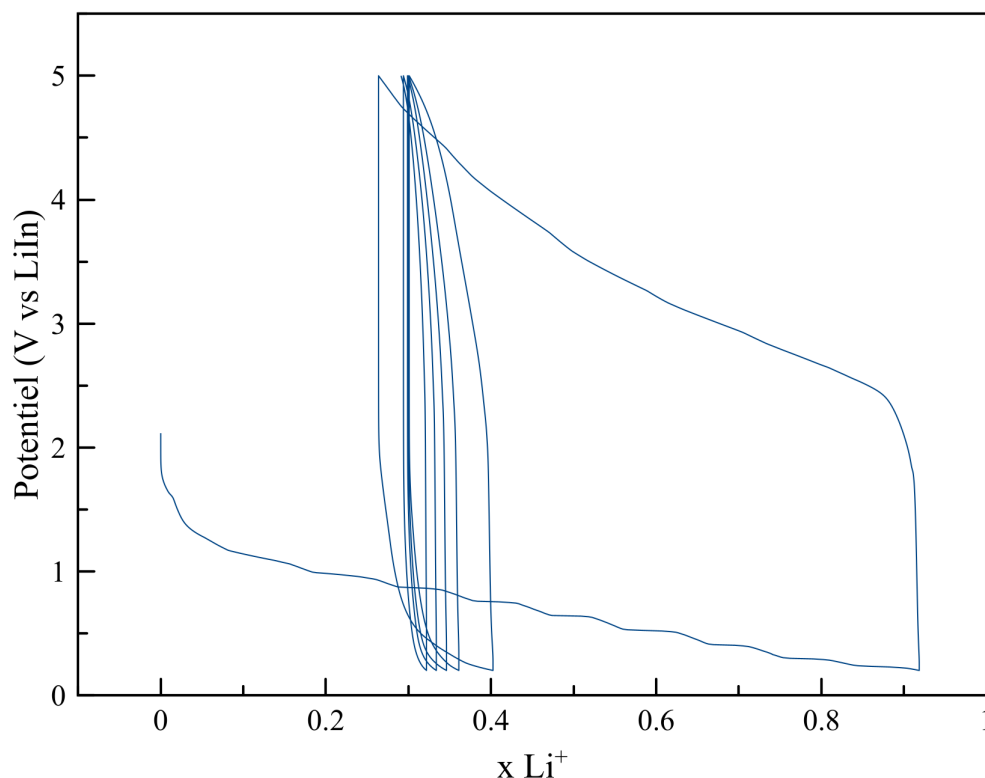


FIGURE A.5 – Courbe de cyclage du TTF-TCNQ face à un composite à base de  $\text{LiIn}$  dans l'argyrodite à C/20

## A.3 Faisabilité d'une batterie tout solide à base de COF

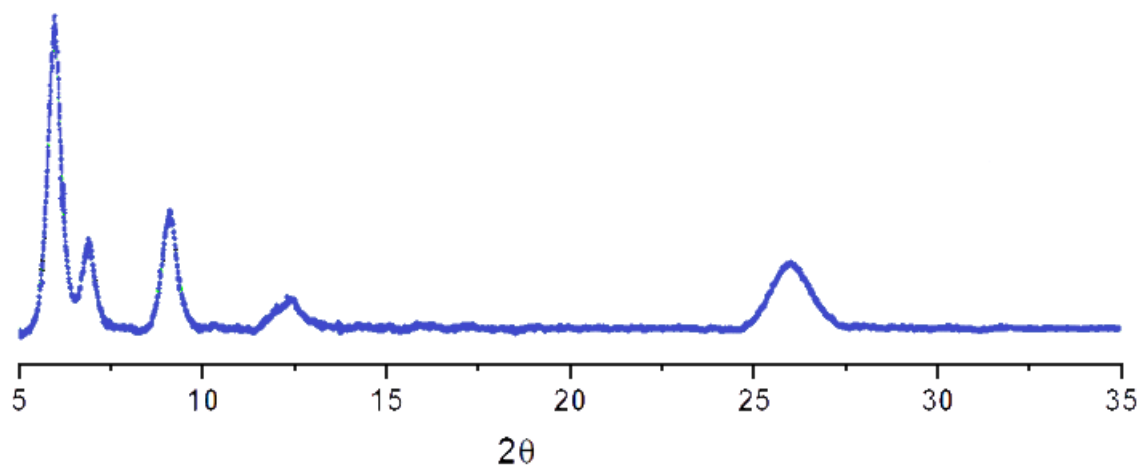


FIGURE A.6 – Diffractogramme du COF-5 en poudre[161]

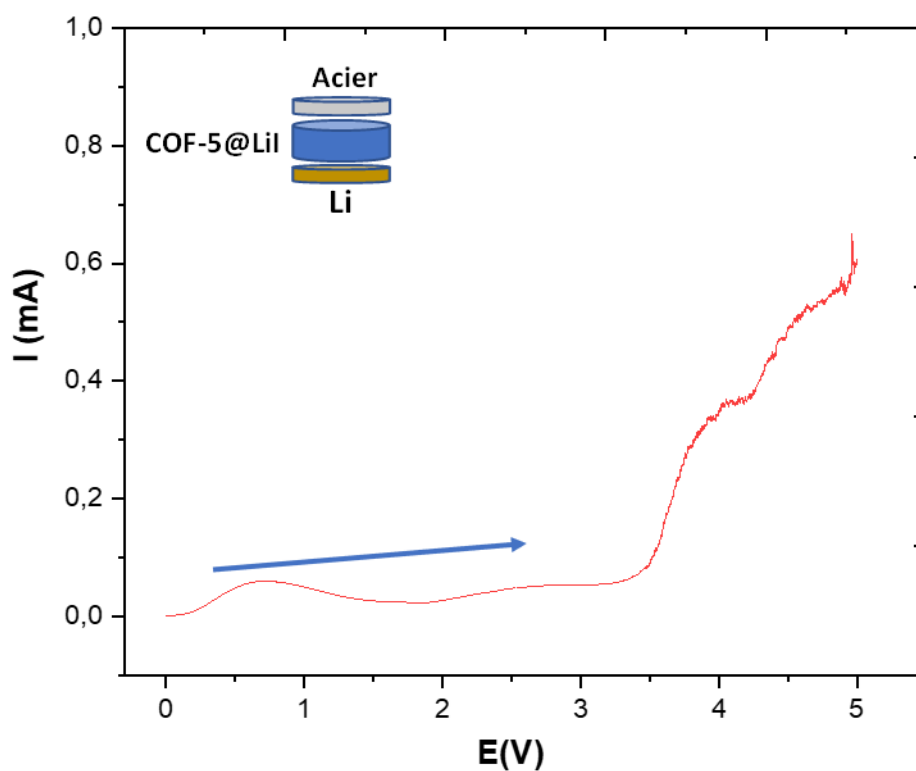


FIGURE A.7 – Voltamétrie linéaire du COF-5@Li à 0.1 mV/s

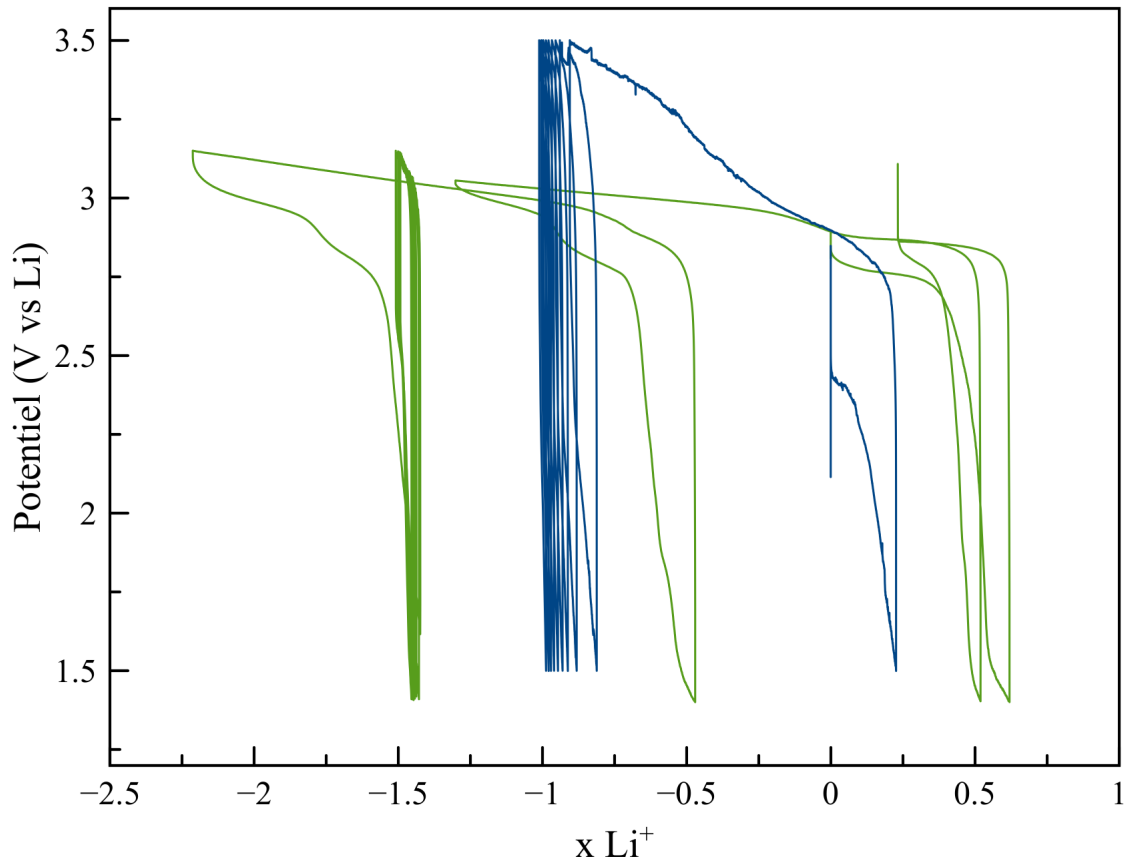


FIGURE A.8 – Courbes de cyclage d'un système LMP sans COF (courbe bleu) et d'un système LMP avec COF dans l'électrode positive (courbe verte)

---

**Résumé :** Depuis plusieurs décennies l'augmentation de la demande en énergie électrique couplée à la prise de conscience de la crise écologique qui menace notre planète, nous pousse à changer notre mode de production d'énergie vers des énergies renouvelables qui ont des pics de production qui nous demandent donc des techniques de stockage de l'énergie plus performante et écologique. Pour cela, le stockage électrochimique de l'énergie est un bon candidat. Les systèmes de batteries Li-ion sont actuellement les plus développés et les plus connus mais posent encore des problèmes de sécurité et de gros problèmes éthique et écologique. Pour résoudre ces problèmes, des systèmes au Li-ion basées sur des matériaux organiques sont étudiés. Cependant, les matériaux organiques souffrent d'une grande solubilité dans les solvants organiques liquides. Pour résoudre ce problème de solubilité, nous avons étudié des batteries organiques "tout solide" en utilisant premièrement un électrolyte solide inorganique très connu (l'argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ) puis un électrolyte organique basé sur un COF et le PEO. L'XPS est une technique de caractérisation majeure pour le domaine des batteries, particulièrement pour étudier la réactivité interfaciale entre l'électrolyte et le matériau actif ainsi que les réactions redox d'insertion et désinsertion des ions lithium pendant le cyclage. Dans cette thèse nous étudierons donc la réactivité interfaciale de différents matériaux actifs vis-à-vis d'électrolytes solides inorganique et organique. Dans un premier temps, nous avons sélectionné différents matériaux actifs très connus dans le monde des batteries organiques avec un électrolyte solide inorganique. Les mauvais résultats de ces matériaux actifs en systèmes tout solides nous ont poussé à étudier un autre matériau actif organique ayant une forte conductivité électronique : la TCNQ et plusieurs de ses dérivés ( $\text{LiTCNQ}$  et  $\text{TTF-TCNQ}$ ) avec l'argyrodite. Le but du projet étant de développer des systèmes tout organique, nous avons donc décidé d'étudier deux matériaux actifs avec des électrolytes solides organiques.

For several decades, the increase in demand for electric energy coupled with the awareness of the ecological crisis that threatens our planet push us to change the way of producing energy to renewable energy, which has peaks in production and therefore requires more efficient and environmentally friendly energy storage technologies. For this, electrochemical energy storage is a good candidate. Li-ion battery systems are currently the most developed and best known but still has safety problems and major ethical and ecological problems. To solve these problems, Li-ion systems based on organic materials are being investigated. However, organic materials suffer from high solubility in liquid organic solvents. To solve this problem of solubility, we studied all-solid-state organic batteries using first a well-known inorganic solid electrolyte ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  argyrodite) and then an organic electrolyte based on



COF and PEO. XPS is a major characterization technique for the battery field, particularly to study the interfacial reactivity between the electrolyte and the active material as well as the redox reactions of insertion and disinsertion of lithium ions during cycling. In this thesis we will therefore study the interfacial reactivity of different active materials to inorganic and organic solid electrolytes. At first, we selected various well known active materials in the world of organic batteries with an inorganic solid electrolyte. The poor results of these active materials in solid systems led us to study another organic active material with a high electronic conductivity : TCNQ and its derivatives (LiTCNQ and TTF-TCNQ) with argyrodite. The aim of the project was to develop all organic systems, so we decided to study two active materials with organic solid electrolytes.